

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des Sciences
Département de Physique
Master : Physique des matériaux

Thème

Elaboration et caractérisation des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) déposées par la technique APCVD

Présentée par :

GUEHAM KARIMA

Devant le jury :

| | | |
|-------------------|---------------------------|--------------|
| Mr. A .BOUMEDIENE | MCB. Univ. Blida 1 | président |
| Mme. H. Ouldarab | MAA. Univ. Khemis-Meliana | Examinatrice |
| Mme. S. Ouir | MCB. Univ. Blida 1 | promotrice |

Blida, Octobre 2020

Remerciements

*Mes remerciements vont tout premièrement À Dieu tout puissant pour la
volonté, la santé*

et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce mémoire.

*Je remercie chaleureusement madame **S.OUIR**, qui m'a fait l'honneur
d'accepter de m'encadrer. Et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.*

*«Vous resterez toujours pour moi un symbole exemplaire de l'intégrité
scientifique et de la*

bonne collaboration. Veuillez croire en l'expression de ma gratitude. »

*Je tiens à remercier aussi à **M^r. A .BOUMEDDIENE** d'avoir accepté d'être
président du jury.*

*Je tiens à remercier aussi à madame **H. OULDARAB** en acceptant d'examiner
mon travail.*

*Je remercie aussi tous les enseignants du laboratoire ***LASICOM*** du
« département de physique, faculté des sciences, université Saad Dahleb de
BLIDA » ma gratitude.*

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

GUEHAM.KARIMA

Dédicaces

Je dédie le présent mémoire :

*A ma mère et mon père pour leurs affections et amours, et sacrifice
pour que rien n'entrave le déroulement de mes études.*

A mes sœurs pour leurs encouragements et leurs

Soutiens,

A Toute ma famille,

A tous mes amis,

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin.

Gueham Karima

ملخص:

في هذا العمل ، قمنا بإعداد طبقات رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) بتقنية APCVD على ركائز زجاجية. لقد درسنا تأثير درجة حرارة الترسيب على خواص هذه الطبقات بتقنيات مختلفة (DRX, MEB, AFM, EDX, FTIR) أكسيد الزنك له أهمية كبيرة لأنه مادة ثنائية ذات خصائص إلكترونية بصرية جيدة. إنها شفافة وموصلة. بالإضافة إلى ذلك ، فهو عبارة عن شبه موصل ذو فجوة واسعة مباشرة (3.3 فولت في درجة حرارة الغرفة). سمحت لنا تقنية APCVD بتجميع طبقات رقيقة من ZnO. كشفت انعراج الأشعة السينية XRD أن رواسبنا لها بنية Wurtzite سداسية. لقد مكنتنا صور MEB و AFM من تحديد التشكل وخشونة طبقاتنا. من التحليل الطيفي FTIR ، أظهرنا أن جميع الروابط الكيميائية والمجموعات الوظيفية الموجودة في شبكة ZnO. كل النتائج التي تم الحصول عليها تكمن في أن ترسب طبقاتنا الرقيقة يعتمد على ظروف الإنتاج.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la technique APCVD sur des substrats en verre. Nous avons étudié l'effet de la température de dépôt sur les propriétés de ces couches par différentes techniques (DRX, MEB, AFM, EDX, FTIR). L'oxyde de zinc présente beaucoup d'intérêt car c'est un matériau binaire ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Il est la fois transparent et conducteur. En plus c'est un semiconducteur à large gap direct (3,3eV à la température ambiante). La technique APCVD nous a permis de synthétiser des couches minces de ZnO. Les spectres de DRX ont révélé que nos dépôts ont une structure hexagonale Wurtzite. Les images MEB et AFM nous ont permis quant à elles de définir la morphologie et la rugosité de nos couches. A partir de la spectroscopie FTIR nous avons montré que toutes les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels existant dans le réseau ZnO. L'ensemble des résultats obtenus montre que la déposition des nos couches minces dépend des conditions d'élaboration.

Abstract :

In this work , we have prepared zinc oxide (ZnO) thin films by the APCVD technique on glass substrates .we have studied the effect of the deposition temperature on the properties of these layers by different techniques (DRX ,MEB ,AFM ,EDX ,FT-IR). Zinc oxide is of great interest because it is a binary material with good optoelectronic properties. It is both transparent and conductive .In addition it is a direct wide gap semiconductor (3.3ev at room temperature).the APCVD technique allowed us to synthesize thin layers of ZnO .From the XRD diffractograms revealed that our desopits have a hexagonal wurtzite structure .the MEB and AFM images have enabled us to define the morphology and roughness of our layser. From FT-IR spectroscopy we have shown that all the chemical bonds and functional groups existing in the ZnO network .All of the results obtained show that the desoposition of our thin layres .It depends on the production conditions .

Table de matière

Remercîments

Dédicaces

Table de matière

Introduction générale..... 1

Chapitre I : généralités sur l'oxyde de ZnO en couches minces.

| | |
|--|----|
| I. Généralités sur l'oxyde de zinc..... | 3 |
| I.1. L'oxyde de zinc | 3 |
| I.1.2 .propriétés de ZnO..... | 3 |
| a) Propriétés physiques:..... | 3 |
| b) Propriétés structurales de ZnO | 4 |
| c) Propriétés électroniques | 6 |
| d) Les propriétés optiques..... | 7 |
| e) Les propriétés électriques de ZnO | 7 |
| I.2. l'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces..... | 8 |
| I.2.1. Notion de couches minces..... | 8 |
| I.2.2. Mécanismes de formation d'une couche mince | 9 |
| I.2.3. Méthodes de dépôt des couches minces de ZnO | 10 |
| I.2.3.1.Le dépôt chimique (APCVD) | 11 |
| I.2.4.Les application de ZnO en couches minces..... | 13 |
| a) Application aux photopiles solaires..... | 13 |
| b) Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV..... | 15 |
| c) Optoélectronique dans les hétéro structures à base de ZnO | 15 |
| d) Applications piézoélectriques | 16 |
| I.3. Conclusion | 17 |

Chapitre II : Technique d'élaboration et caractérisation des couches minces de ZnO.

| | |
|--|----|
| II.1 .Introduction | 19 |
| II.2. Dépôt de l'oxyde de zinc par la technique APCVD..... | 19 |
| II.2.2.Dispositif expérimental | 20 |
| II.3. Procédure expérimentale | 20 |
| II.3.1. Choix du substrat du dépôt..... | 20 |
| II.3.2. Préparation des substrats..... | 21 |
| II.3.3. Préparation de la solution..... | 21 |
| II.3.4. Conditions expérimentales | 23 |
| II.3.5. Procédure de dépôt | 23 |
| II.4.techniques de caractérisation..... | 24 |
| II.4.1. Diffraction de rayons X (DRX) | 25 |
| II.4.2. Microscope électronique à balayage (MEB) | 27 |
| II.4.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) | 29 |
| II.4.4. Microscope à force atomique (AFM) | 29 |
| II.4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 30 |
| II.5. Conclusion..... | 32 |

Chapitre III : Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction..... | 33 |
| III.2. Analyse structurales | 33 |
| III.2.1. Paramètres de maille | 36 |
| III.2.2. Taille des grains | 37 |
| III.3. Analyse de la Morphologie de la surface | 37 |
| III.3.1. L'analyse par microscopie électronique à balayage(MEB)..... | 38 |
| III.3.2. L'analyse par Microscope à force atomique (AFM) | 41 |
| III .4. Analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie(EDX)..... | 43 |
| III .5. L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) | 44 |
| III.6. Conclusion | 48 |
| CONCLUSION GENERALE | 49 |
| Références bibliographiques | 51 |

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

| | |
|--|----|
| Figure. I.1: Poudre d'oxyde de zinc et d'un cristal de zincite [22]..... | 4 |
| Figure .I.2 : Structure cristalline de ZnO –structure Wurtzite. [22]..... | 5 |
| Figure. I. 3 : Structure de bandes d'énergies de ZnO | 6 |
| Figure .I.4 : les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches mince [36,37].... | 9 |
| Figure .I.5: présente les trois types de formation d'une couche mince..... | 10 |
| Figure .I.6: Les différentes techniques de dépôts de couches minces..... | 11 |
| Figure I.7 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD..... | 12 |
| Figure .I.8: Coupe de la cellule CuInSe ₂ (R2/R1)/CdS (mince)/ZnO/I.T.O/Pyrex..... | 13 |
| Figure .I.9: Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO ,LiNbO ₃) sur un film de diamant CVD poly cristallin déposé sur un substrat de silicium[42]17 | 17 |

CHAPITRE II :

| | |
|--|----|
| Figure II.1 : Dispositif expérimental de la technique APCVD..... | 20 |
| Figure II.2 : La réaction de décomposition d'acétate de zinc [48]..... | 24 |
| Figure II.3.a : Schéma de diffraction de Bragg..... | 25 |
| Figure II.3.b : Principe d'une diffraction à deux cercles..... | 26 |
| Figure II.4 : le microscope électronique à balayage (FEI QUANTA 650)..... | 27 |
| Figure II.5 : (a) Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface échantillon, (b) Poire de diffusion..... | 28 |
| Figure II.6 : Schéma de principe de microscope à force atomique..... | 30 |
| Figure II.7 : Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR..... | 31 |

GHAPITRE III

| | |
|--|----|
| Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO déposés par la technique APCVD à différentes températures de dépôt (a) 400C°, (b) 450C° | 34 |
| Figure III.2 : Fiche ASTM de ZnO (ref-code 00-036-1451) de la poudre de ZnO..... | 35 |
| Figure III.3 : Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique APCVD à 400 °C | 38 |

| | |
|---|----|
| Figure III.4 : Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique APCVD à 450 °C et 0.5 M avec différents agrandissements (a, b, c, d)..... | 39 |
| Figure III.5 : Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique APCVD à 500 °C..... | 40 |
| Figure III.6 : Les images AFM de 2D et 3D des couches de ZnO déposées à différentes températures (a ,b) T=400 C° , (c ,d) T=450°C et (e ,f) T=500°C..... | 42 |
| Figure III.7.a : Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX des couches minces de ZnO déposées à (a) 400°C..... | 43 |
| Figure III.7 .b. c : Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX des couches minces de ZnO déposées à (b) 450°C et (c) 500°C..... | 44 |
| Figure III.8 : les Spectres FTIR de ZnO déposer par la technique APCVD à différentes températures (400C° ,450C° ,500C°)..... | 47 |

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

| | |
|---|----|
| Tableau. I. 1 : Quelques propriétés physiques de l'oxyde de zinc [23]..... | 4 |
| Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc [33]..... | 7 |
| Tableau .I.3 : La comparaison des principales propriétés des composés semi –conducteurs. | 15 |

CHAPITRE II :

| | |
|--|----|
| Tableau II.1 : Conditions expérimentales d'élaborations des couches minces de ZnO par la technique APCVD..... | 23 |
|--|----|

CHAPITRE III

| | |
|--|----|
| Tableau III.1 : Paramètres de mailles (a, c) en fonction de la température de dépôt..... | 36 |
| Tableau III.2 : La taille des grains (D) des couches de ZnO déposées par la technique APCVD à différentes température de dépôt..... | 37 |
| Tableau III.3: les valeurs de la rugosité de surface des couches de ZnO..... | 43 |
| Tableau III.4 : Fréquence des principaux modes de vibration de ZnO [62] | 45 |
| Tableau III.5: Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur les spectres de couches élaborés à partir de ZnO. | 48 |

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières années les oxydes transparents conducteurs (TCO) jouent un rôle de plus en plus important dans le domaine de nanotechnologie. Parmi ces matériaux, l'oxyde de zinc (ZnO) est actuellement l'un des oxydes les plus étudiés en littérature grâce à la grande disponibilité de la matière première dans la nature, son non toxicité pour l'environnement, sa grande stabilité thermique [1,2] et son prix très bas [3,4].

L'oxyde de zinc est un composé semi-conducteur transparent de type (n) à une bande interdite directe comprise entre 3,1 et 3,4 eV à température ambiante [5], ayant une conductivité de type n et une énergie de liaison excitonique de 60 meV [6].

Sous forme des couches minces l'oxyde de zinc (ZnO) montre l'existence de la double propriété, des TCO : conductivité électrique notable et forte transparence dans le visible et des propriétés électroniques et physiques intéressantes, qui le placent parmi les plus prometteurs dans différents application notamment les détecteurs de gaz [7], les électrodes transparentes conductrices [8], les guides d'onde [9], les diodes électroluminescentes et les systèmes lasers [10], réacteurs photo catalytiques [11] et les fenêtres optiques dans les cellules solaires [12].

Les techniques de dépôts de couches minces d'oxyde de zinc sont nombreuses telles que: dépôt chimique en phase vapeur [13], pulvérisation [14], sol gel [15], magnétron sputtering [16] et spray pyrolyse [16]. Cependant, les propriétés physico-chimiques et structurales de ces couches sont largement liées aux procédés et aux conditions d'élaboration.

Une étude systématique de l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des couches déposées reste un passage obligé pour la compréhension des phénomènes physique et pour l'optimisation de leurs performances.

L'objectif de notre travail consiste à l'élaboration des couches minces de ZnO par la technique APCVD (Déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique) et à l'étude de leurs propriétés structurales et microstructurale en fonction de la température de dépôt (400C°, 450 C° ,500C°).

La présentation de notre mémoire comprend trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre expose, en premier lieu, quelques propriétés de ZnO et la définition des couches minces, les mécanismes de leur formation d'une couche mince, les méthodes de dépôt des couches minces de ZnO et avec quelle leurs applications.
- ✚ Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode APCVD (principe, montage), les conditions expérimentales ainsi qu'une description des techniques de caractérisations (DRX, MEB, EDS, AFM, FTIR) utilisées dans cette étude.
- ✚ Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Chapitre I

Généralités sur l'oxyde de ZnO en couches minces

I. Généralités sur l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur de type n faisant partie de la famille des TCO (Oxydes Conducteurs Transparents). Il présente des propriétés électroniques, électriques et optiques intéressantes. Déposé en couches minces dans des conditions adéquates, il présente une conductivité électrique élevée associée à une transparence optique importante. Leur propriétés optiques (transparence élevée dans le visible) et électriques (conductivité variable) leur permettent d'être des matériaux électroniques importants ayant de nombreuses applications (les fenêtres optiques dans les cellules solaires, réacteurs photo catalytiques, couches antireflet, détecteur à gaz, transducteur, etc). Cependant les performances des dispositifs utilisant ces matériaux sont étroitement liées à leur structure cristalline [17-18].

Ce chapitre est consacré à une description générale de l'oxyde de zinc (ZnO). Dans une première partie, nous présentons les principales propriétés du ZnO. Puis nous nous intéressons aux couches minces de ZnO que nous avons étudiées dans ce travail ainsi que leurs principales techniques d'élaboration et enfin nous terminons ce chapitre par les applications de ces couches.

I.1. L'oxyde de zinc :

I.1.2. propriétés de ZnO :

L'oxyde de zinc ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3,37 eV à la température ambiante), il possède une grande valeur d'énergie de liaison de l'exciton (60 meV) et une conductivité naturelle de type n [5]. C'est un matériau non toxique pour l'environnement, son abondance dans la nature en fait un matériau peu coûteux.

Dans le cas où ils se présentent sous forme de couches minces, ces propriétés sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration.

a) Propriétés physiques:

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif (Figure I.1). Il se présente sous forme de minéral [19, 20, 21]. Le Tableau I.1 illustre quelques propriétés générales de ZnO.

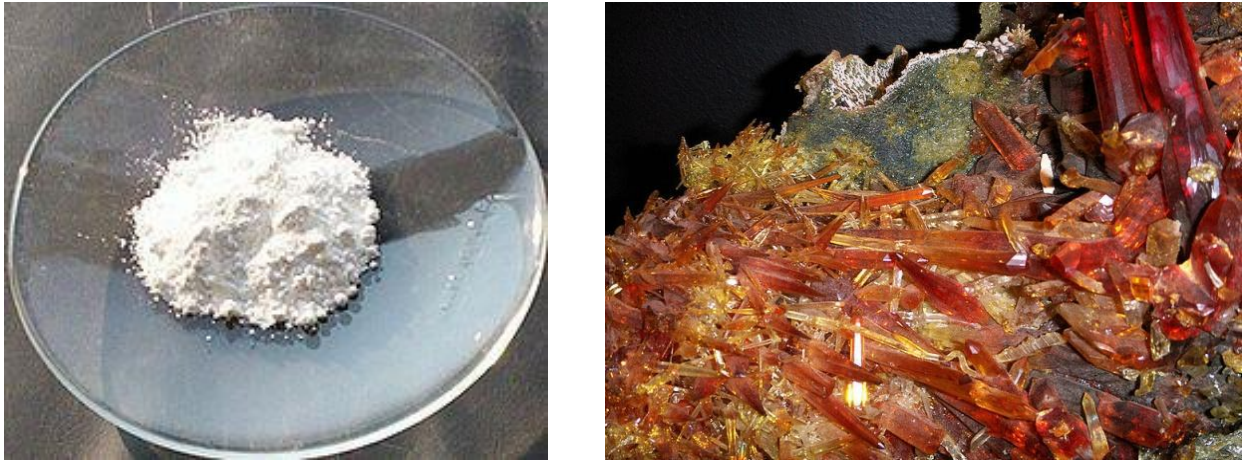


Figure. I.1: Poudre d'oxyde de zinc et d'un cristal de zincite [22].

Le Tableau. I. 1 : Quelques propriétés physiques de l'oxyde de zinc [23].

| Propriétés | valeurs |
|------------------------------------|----------------------------|
| Masse volumique | 5.606 $g.cm^{-3}$ |
| point de fusion | 1975°C |
| Conductivité thermique | 0.6-1.2 $W.cm^{-1}.k^{-1}$ |
| Enthalpie de formation (kcal/mole) | 83,17 |

b) Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte (Wurtzite) [24, 25]. Cependant, il peut être synthétisé selon la phase cubique (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase (Rocksalt) qui est métastable. Dans tout ce travail, nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite.

Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} (Figure I.2) décalés d'une valeur u , qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux.

u est donné par la relation suivante:

$$u = 1/4 + (a^2 / 3 c^2) \quad (I.1)$$

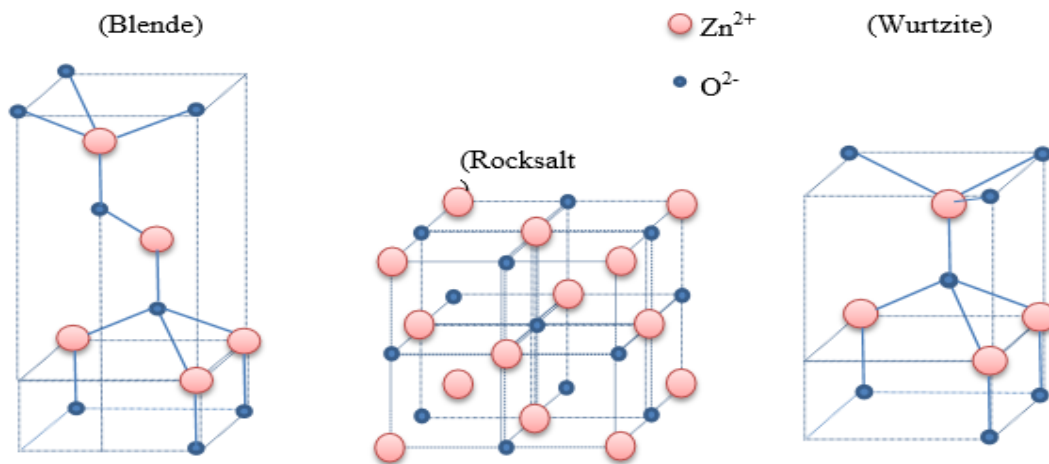


Figure I.2 : les Structure cristallines de ZnO –structure Wurtzite. [22].

La figure I.2 montre la maille élémentaire de la structure wurtzite de ZnO, elle appartient au groupe d'espace $P6_{3mc}$. La maille contient quatre atomes par maille, dont les positions sont:

$$O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) \quad \text{et} \quad Zn^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8).$$

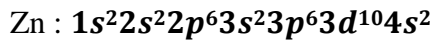
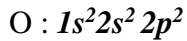
Les paramètres de la maille dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par : $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,2 \text{ \AA}$ [22].

Avec une coordinance 4 et une forte électronégativité de l'atome d'oxygène, les liaisons Zn-O présentent donc à la fois un caractère covalent et ionique.

Il présente aussi un caractère piézoélectrique. Les chercheurs estiment que le moment dipolaire associé à cette structure est de 0.057 c/m^2 [22-26]. De ce fait, le ZnO possède l'un des plus importants tenseurs piézoélectrique [27]. Grâce ses propriétés piézoélectriques, le ZnO est un matériau idéal pour des applications dans les capteurs et actionneurs.

c) Propriétés électroniques :

Dans le ZnO, les configurations électroniques des atomes d'oxygène et de zinc sont les suivantes :

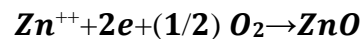


Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s du zinc constituent la bande de conduction.

La structure de bandes de ZnO (figure I.3) montre que c'est un semi-conducteur à gap direct. La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.3 eV à température ambiante [28]. D'autre part, le ZnO possède la plus grande énergie de l'exciton libre dans la famille II-VI (60 meV). La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie ou à des défauts de structure.

Cette déviation peut être due aux lacunes d'anions ou à un excès de cations en position interstitielle[29] .

La nature exacte des défauts de structure dans la plupart des cas est encore incertaine. La réaction de formation de ZnO stœchiométrique est donnée par:



En général, ZnO est un semiconducteur de type n mais, récemment, T. Aoki et al ont réussi à obtenir une conductivité de type p [30]

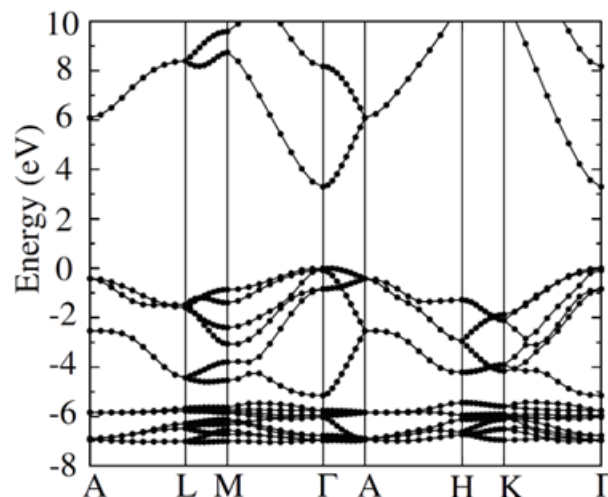


Figure. I. 3 : Structure de bandes d'énergies de ZnO .

d) Les propriétés optiques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau transparent dans le spectre visible et proche infrarouge, son indice de réfraction varie entre 1,8 et 2,2. Il présente une absorption aux environs de 360nm, longueur d'onde dans l'ultraviolet, ce qui explique la valeur du gap des films minces de ce matériau [31].

En plus des propriétés de transparence de l'oxyde de zinc, ce matériau présente aussi la propriété de luminescence. Sous l'effet d'un faisceau lumineux d'énergie supérieure au gap du ZnO, l'oxyde de zinc émet des photons. Ces photons ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 550 nm correspondant à la lumière verte [32]. Le tableau I.2 regroupe quelques propriétés optiques de ZnO [33]

Tableau I.2 : Quelques propriétés optiques de l'oxyde de zinc [33].

| Propriété | Valeur |
|--|-----------------|
| Transmittance dans le visible (%) | 80-90 |
| Indice de réfraction à 560nm | 1.8–1.9 |
| Coefficient d'absorption (cm ⁻¹) | 10 ⁴ |
| Largeur de la bande excitonique (meV) | 60 |
| Gap optique (eV) | 3.3 |

e) Les propriétés électriques de ZnO :

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré dont la conductivité est de type n. Elle est due à un excès de zinc en position interstitielle et/ou les lacunes d'oxygène [28]. À la température ambiante, l'oxyde de zinc intrinsèque (non dopé) est un semi-conducteur à large gap direct ($E_g = 3.3$ eV) [34].

La conductivité de ce matériau dépend de la forte concentration en électrons (porteurs de charge). On note que la forte concentration est due aux défauts intrinsèques dans la structure de la couche en question. Elle est aussi attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie (défaut dans la structure).

Cette déviation par rapport à la stœchiométrie peut être due aux lacunes d'anions, ou à un excès de cations en positions interstitielles [5].

La mobilité dans les couches de ZnO est plus faible que la mobilité en volume de ce matériau. Cette mobilité est causée par les mécanismes de diffusion suivant :

- ✚ . La présence d'impuretés ionisées.
- ✚ . Les interactions vibrationnelles des phonons .
- ✚ . L'existence d'un champ piézoélectrique (c'est la polarisation électrique sous l'action d'une contrainte mécanique).
- ✚ . Des défauts cristallins (lacunes).
- ✚ . Les dislocations.
- ✚ . Les molécules adsorbants à la surface.

On conclue que la mobilité électrique dépend fortement de la bonne qualité cristalline et de la pureté du matériau.

La conductivité élevée ($> 5000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison.

Les mobilités rapportés des électrons dans les couches minces ZnO sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, par contre la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est $\sim 200 \text{cm}^2/\text{V.s}$ [19]

I.2 .L'oxyde de zinc en couches minces :

I.2.1. Notion de couches minces :

L'une des principales difficultés rencontrées dans l'utilisation des couches minces concerne la reproductibilité de leurs caractéristiques qui sont fortement influencées par les conditions expérimentales utilisées. Avant de citer quelques caractéristiques essentielles des couches minces, rappelons d'abord en premier qu'une couche mince d'un matériau donné est un empilement d'atomes, dont l'une des dimensions appelée épaisseur, a été fortement réduite (quelque nanomètre (nm) à quelque micromètre (μm) [35].

Une couche mince peut être considérée comme étant bidimensionnelle (2D), ce qui entraîne une perturbation importante de ses propriétés physiques. La différence importante entre le matériau à l'état massif et à l'état couche mince est liée au fait que, dans le premier état, on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés.

La seconde caractéristique importante d'une couche mince consiste dans le fait que, quelle que soit la technique utilisée pour la fabrication d'une couche mince, elle est toujours réalisée

sur un support (substrat). Même s'il est parfois possible que l'on puisse séparer le film mince du substrat. En conséquence, le substrat et la technique de la déposition influencées très fortement les propriétés structurales de la couche qu'on a déposée. Ainsi les propriétés physiques d'une couche mince d'un même matériau et de même épaisseur peuvent dépendre du substrat. Elles dépendent aussi de la technique de dépôt. Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [36,37] :

- ❖ Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- ❖ Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- ❖ Dépôt sur le substrat et croissance de la couche.

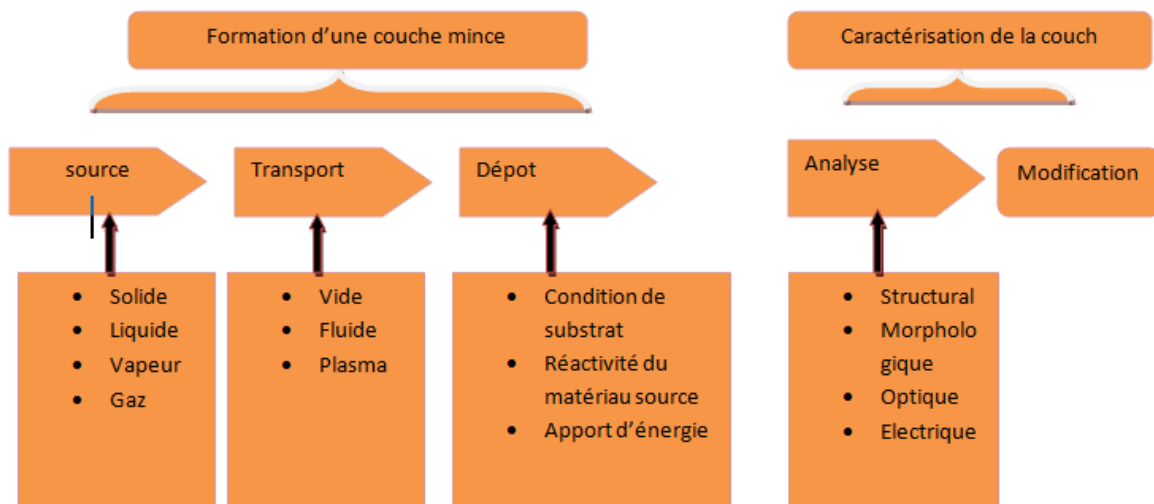


Figure .I.4 : les étapes des procédés entrant dans l'élaboration des couches minces [36,37].

I.2.2.Mécanisme de formation d'une couche mince :

Dans un grand nombre de techniques de dépôt, la formation d'une couche mince se réalise par assemblage de mécanismes de nucléation et de croissance. La croissance de la couche mince se fait atome par atome (ou bien molécule par molécule). Alors lorsque les atomes (ad atomes) arrivent à la surface du substrat, vont perdre leur composante de vitesse de déplacement et sont adsorbés physiquement sur la surface de substrat. Au début les adatoms adsorbés ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat et se déplacent sur la

surface. Quand ils arrivent aux sites favorables, ils créent des amas (îlots), qui vont adsorbés d'autres ad atomes jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille stable.

L'étape prochaine est la coalescence : les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres jusqu'à couvrir toute la surface de substrat (tous les trous et les canaux de faible dimension entre les îlots se remplissent). Selon les paramètres de dépôt et de la surface de substrat, les modes de croissance peuvent être faites de trois types :

- ❖ De type îles (appelé Volmer-Weber).
- ❖ De type couche (appelé Franc-Van der Merwe).
- ❖ De type mixte couche-îles (appelé Stranski-Krastanov).

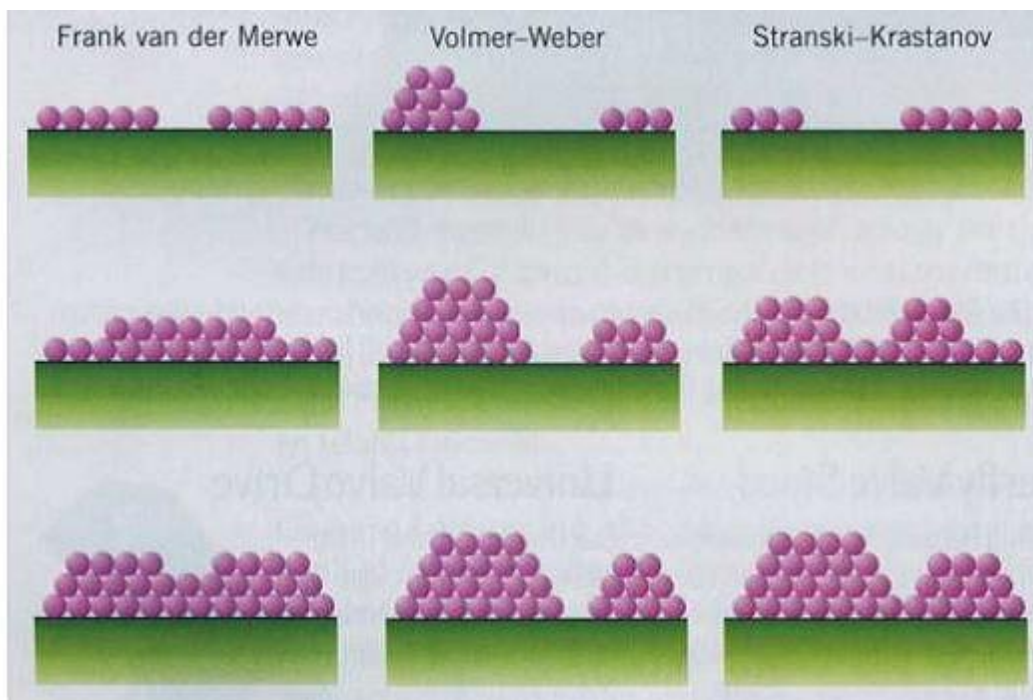


Figure .I.5: présente les trois modèles de formation d'une couche mince [36,37].

I.2.3. méthodes de dépôt des couches minces de ZnO :

La technique de croissance joue un rôle significatif sur les propriétés de la couche mince, car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte habituellement différentes propriétés physique. Les propriétés électriques et optiques des couches minces

dépendent fortement de la structure, morphologie et la nature des impuretés qui sont présentes [38]

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physiques ou chimiques (Figure I.6). Parmi ces méthodes, on peut citer le dépôt par pulvérisation cathodique[39] par voie électrochimique [40] chimique en phase vapeur[41] , ect...

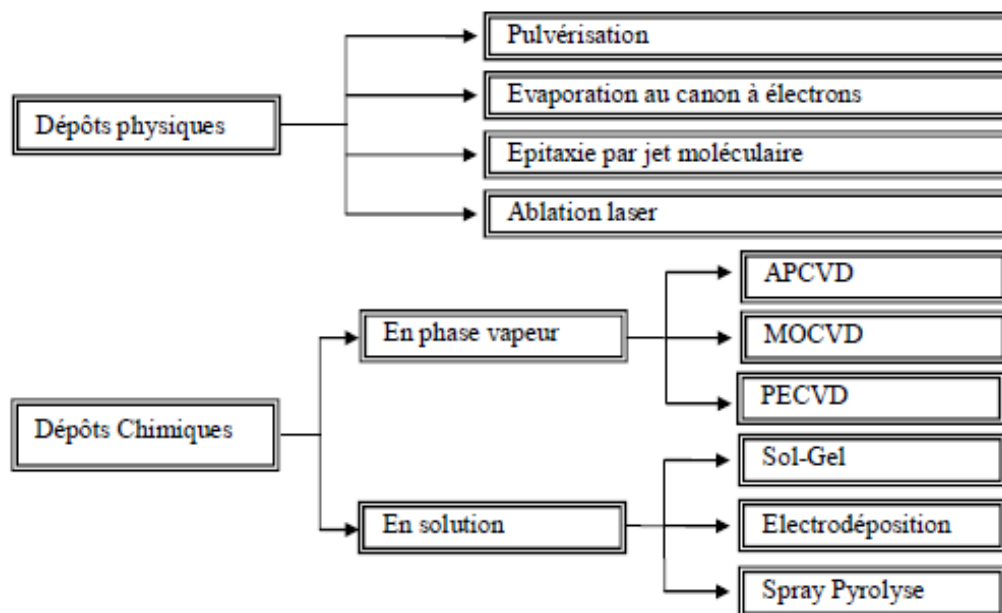


Figure I.6: Les différentes techniques de dépôts de couches minces[36] .

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) pour élaborer nos couches de ZnO. C'est un procédé exploité industriellement depuis de nombreuses années dans des secteurs d'activité très variés (électronique, aéronautique, décoration...).

I.2.3.1. Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) :

La déposition par les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est réalisée grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat qui fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique. Les principaux paramètres à contrôler lors des dépôts CVD

sont : la nature et la température du substrat, la composition chimique des produits de départ, le ou les flux de gaz, la pression totale et la géométrie de la chambre de réaction. Parmi les méthodes de synthèse on distingue :

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).
- Le dépôt à pression atmosphérique (AP-CVD).
- Le dépôt à basse pression (LP-CVD).

Ces procédés permettent d'obtenir des couches cristallisées sans avoir recours à un recuit, avec des épaisseurs très variables aussi bien sur substrats isolants que conducteurs, possédant en plus une excellente adhérence.

La technique APCVD est une technique qui consiste à provoquer une réaction entre un précurseur gazeux avec un autre gaz pour former un dépôt sur la surface d'un substrat placé dans un four tubulaire porté à une température désirée et sous une pression égale à celle de l'atmosphère. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. La réaction peut se décomposer en 5 phases (Figure I.7) :

- transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat,
- adsorption de ces réactifs sur la surface, • réaction en phase adsorbée et croissance du film,
- désorption des produits secondaires volatils,
- transport et évacuation des produits gazeux.

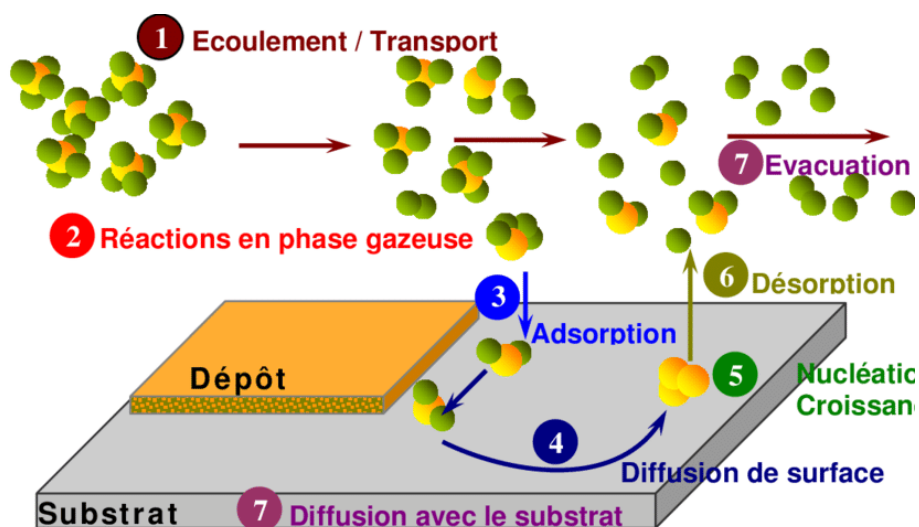


Figure I.7 : Illustration des diverses étapes du procédé CVD.

Cette technique elle dépend de différents paramètres, il s'agit de temps de dépôt (durée de la réaction chimique), la fraction molaire des gaz (précurseurs), la température du dépôt.

Cette technique permet d'obtenir des couches minces qui présentent certain nombre des propriétés :

- ❖ bonne uniformité en épaisseur
- ❖ couche dense avec peu d'impuretés et de défauts de structure
- ❖ composition contrôlée
- ❖ bonne adhésion et bonne conformité

L'avantage de la technique APCVD est le fait que les dépôts s'effectuent à l'air, ce qui réduit le coût de sa mise en œuvre, relativement aux techniques qui utilisent un vide ; ceci facilite son intégration dans les milieux industriels. .

I.2.4. L'application de ZnO en couches minces :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles de recevoir des nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

a) Application aux photopiles solaires :

Les progrès réalisés durant les dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

La structure de base d'une telle cellule est donnée par la figure .I.8 :

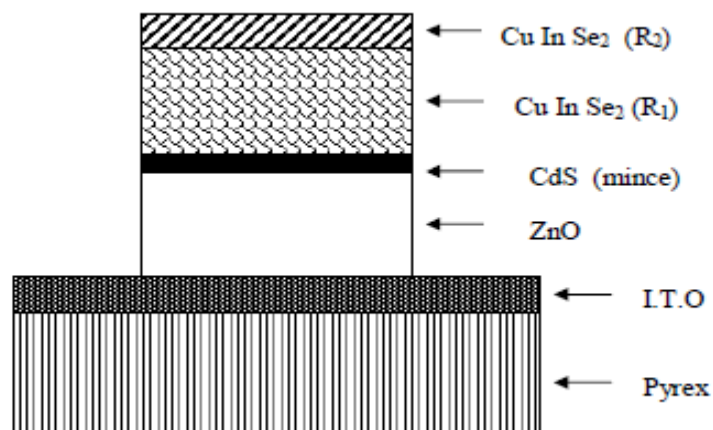


Figure .I.8: Coupe de la cellule CuInSe₂ (R₂/R₁)/CdS (mince)/ZnO/I.T.O/Pyrex.

Cette cellule solaire est composée d'un empilement des couches déposées suivant l'ordre suivant :

Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé étain) est déposée sur une lame de pyrex est utilisée comme contact arrière.

Ensuite une couche d'oxyde de zinc " ZnO " non dopée ou dopée à l'Al ou à l'In est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe₂ en deux étapes :

- ❖ Une première couche R1 de grande résistivité ($r = 10 \text{ KW cm}$; $e = 1 \text{ à } 1.5 \text{ }\mu\text{m}$) formant l'hétérojonction avec le CdS mince.
- ❖ Une deuxième couche de faible résistivité ($r = 10^{-1} \text{ W cm}$; $e = 0.8 \text{ à } 1 \text{ }\mu\text{m}$) permettant la prise de contact et jouant le rôle de miroir pour les porteurs minoritaires [42].

Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe₂, l'introduction de ZnO permet un élargissement de la fenêtre. Ceci va permettre un accroissement du courant de court circuit.

L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- ❖ ZnO transmet les photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 520nm et 380 nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS épais.
- ❖ ZnO réduit les pertes par réflexion au delà du spectre visible.

Plusieurs facteurs limitent le photocourant et notamment :

- ❖ les réflexions optiques.
- ❖ l'absorption optique non désirée dans la couche frontale.
- ❖ l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante.
- ❖ l'collecte incomplète des porteurs minoritaires

Pour y remédier, il faudrait :

- ❖ améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO, afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma.
- ❖ Réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe₂
- ❖ Utiliser un réflecteur arrière ce qui susciterait l'absorption des photons dans la région active du composant. Améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

b) Applications optoélectroniques dans les régions visibles et UV :

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectroniques.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets UV et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire en émetteur solide à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats.

D'autres part, le développement de laser bleus et UV permet de réduire le diamètre de focalisation du faisceau émis, et donc, la mise au point de tête de lecteurs capables de lire des données stockées en grande densité [42].

L'énorme potentiel pour l'usage de ZnO dans les applications optoélectroniques peut être expliqué dans le **tableau .I.3**:

Tableau .I.3 : La comparaison des principales propriétés des composés semi -conducteurs.

| matériau | Structure cristalline | paramètres de la maille | | Energie de gap (eV) | Energie de cohésion (eV) | Energie de fusion (eV) | Energie d'excitons (eV) |
|----------|-----------------------|-------------------------|--------|---------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| | | A (Å) | C (Å) | | | | |
| ZnO | Wurtzite | 3.25 | 5.207 | 3.37 | 1.89 | 2248 | 60 |
| ZnS | Wurtzite | 3.82 | 6.261 | 3.8 | 1.59 | 2103 | 30 |
| ZnSe | Zinc blende | 5.66 | | 2.7 | 1.29 | 1793 | 20 |
| GaAs | Zinc blende | 5.65 | | 1.43 | - | - | 4.2 |
| GaN | Wurtzite | 3.19 | 5.185 | 3.39 | 2.24 | 1973 | 21 |
| 6H-SiC | Wurtzite | 3.18 | 15.117 | 2.86 | 3.17 | >2100 | - |

c) Optoélectronique dans les hétéro structures à base de ZnO :

Le formidable essor des filières industrielles assises sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs. Un important effort de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron.

L'espoir est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information ,mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin pour l'intégration ultime conduisant à l'ordinateur quantique.

Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi magnétiques à base de ZnO peut être ferromagnétiques avec TC (température de curie) $> 300\text{K}$. Ce résultat, s'il était observé expérimentalement, ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spins polarisés dans des hétéro structures semi -conductrices non magnétiques [43].

d) Applications piézoélectriques :

Les matériaux piézoélectriques sont des composés particulièrement intéressants en électronique ,notamment dans les filtres à ondes acoustiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave). Des filtres ont été développés avec des matériaux conventionnels.

Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure .I.9 Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes inter digitées et lithographiées en surface. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence.

Elle est centrée sur une fréquence moyenne :

$$F = V / \lambda \quad (\text{I.3})$$

Où :

V : représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique .

λ : la distance inter digit de l'entrée. Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le lithium (LiNbO_3) ou l'oxyde de zinc, la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m/s.

La fréquence centrale F du filtre est de l'ordre de 2,5 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. En utilisant du ZnO ou du LiNbO_3 sur du diamant CVD, la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10000 m/s. L'énergie transmise dépend fortement du couplage à l'interface entre les deux couches actives. La dimension d'un tel filtre est de l'ordre de quelques centaines de microns [42,43].

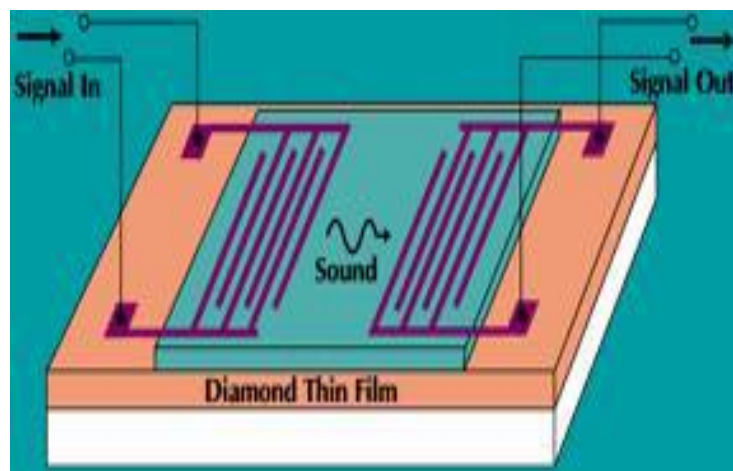


Figure .I.9: Filtre à ondes acoustiques de surface utilisant un film piézoélectrique (ZnO , LiNbO_3) sur un film de diamant CVD poly cristallin déposé sur un substrat de silicium[42].

I.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les couches minces et les méthodes d'élaboration, puis nous avons indiqué la technique utilisé dans le présent travail.

Nous avons constaté que l'oxyde de zinc possède certaines caractéristiques très intéressantes (largeur de sa bande interdite, bonne conductivité, catalyseur, non toxique ...) Il présente donc un intérêt considérable dans plusieurs domaines.

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de caractérisation des
couches minces de ZnO

II.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et aux caractérisations de nos échantillons.

Les couches minces de ZnO ont été déposées sur des substrats en verre par la technique APCVD (déposition chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique). Nous en rappelons dans un premier temps brièvement le principe.

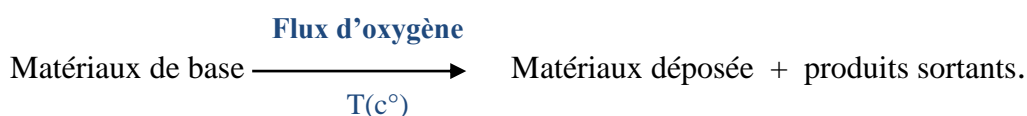
Afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées des couches élaborées, il est indispensable au préalable de maîtriser et optimiser les paramètres de dépôt. Pour cela, nous avons caractérisé la microstructure de nos couches par différentes techniques : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la texture de la surface de la couche, la microscopie à force atomique (AFM) pour la détermination de la morphologie et de la rugosité de la surface, la diffraction des rayons X (DRX) pour obtenir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches déposées et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier afin d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans les couches élaborées. Ces caractérisations sont importantes car elles conditionnent directement leurs caractéristiques.

Dans notre étude, nous nous sommes limités à étudier l'impact de la température de dépôt sur les caractéristiques morphologiques et structurales des échantillons. Les autres paramètres de dépôt tels que la durée du dépôt, le débit de gaz et la quantité du précurseur ont été fixés. Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire « LASICOM », département de physique, Faculté des Sciences, Université Blida1.

II.2. Dépôt de l'oxyde de zinc par la technique APCVD :

Les couches minces de ZnO sont déposées par évaporation d'un matériau de base comme source de zinc sur des substrats en verre et sous un flux d'oxygène à des températures choisies, pour un temps de dépôt donné.

La couche de ZnO est obtenue par réaction chimique, entre la phase vapeur et le substrat sous pression atmosphérique selon la réaction suivante :



II.2.2. Dispositif expérimental :

La figure II.1 illustre le dispositif expérimental de la technique CVD utilisée pour déposer le ZnO en couches minces. Il est composé d'un ensemble d'alimentation en gaz et en produit réactif, un four tubulaire équipé d'un système d'évacuation et de sources d'oxygène et d'argon avec des débits contrôlés.

Le four tubulaire horizontal est un four à trois zones avec un volume cylindrique radial creux de 2.4 cm de diamètre. La température du four peut atteindre 1300°C. Le substrat est placé à l'intérieur d'un tube en quartz, qui est introduit dans le cylindre creux. Le tube en quartz joue le rôle d'un support substrat et un canaliseur des gaz.

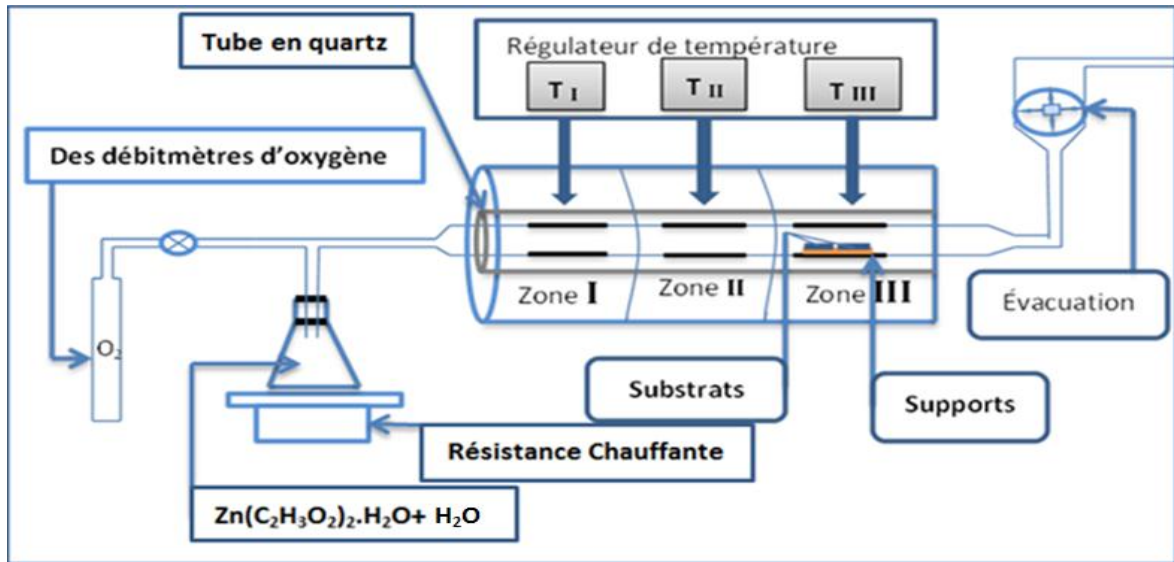


Figure II.1 : schéma expérimental de la technique CVD.

II.3. Procédure expérimentale :

II.3.1. Choix du substrat :

Le choix des substrats est lié à plusieurs facteurs :

- ❖ l'adhésion : la solution doit adhérer au substrat.
- ❖ Les propriétés physiques du substrat doivent être en accord avec le type d'étude qu'on veut mener, par exemple : pour l'étude des propriétés optiques de guidage d'onde il est impératif de choisir un substrat ayant un indice de réfraction inférieur à celui du matériau à déposer.

- ❖ le coefficient de dilatation thermique doit être en accord avec celui du ZnO ($\alpha_{\text{verre}}=8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche-substrat [30,34].

Certaines applications imposent l'utilisation de substrats conducteurs comme l'ITO (oxyde d'indium dopé étain) alors que d'autres demandent des substrats isolants comme le verre. Dans notre travail, nous avons utilisés des substrats en verre.

II.3.2. Préparation du substrat :

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leurs nettoyage est donc une étape très importante car l'état de surface du substrat conditionne fortement la qualité du dépôt.

Les substrats en verre sont découpés à l'aide d'un stylo diamanté selon des dimensions adaptées au diamètre du tube en quartz.

Le nettoyage de ces substrats est une étape très importante qui s'effectue dans un endroit propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées.

Le mode opératoire du nettoyage des substrats que nous l'avons choisi est le suivant :

- ❖ Dégraissage par l'éthanol chauffé à 50°C pendant 5 min.
- ❖ rinçage abondant à l'eau distillée.
- ❖ dégraissage par l'acétone chauffé à 50°C pendant 5min .
- ❖ rinçage abondant à l'eau distillée.
- ❖ séchage sous azote (N) .

Après étape de nettoyage, les substrats sont conservés à l'abri de la poussière avant leur utilisation.

II.3.3. Préparation de solution :

Pour la préparation de la solution, il faut choisir un précurseur fournissant les atomes de zinc. De nombreux précurseurs sont utilisés pour les dépôts d'oxyde de zinc. Les couches minces de ZnO peuvent être préparées par une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) [III.2], de chlorure de zinc (ZnCl_2) [44] , l'acétonate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2)_2$) [45] ou l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) [46] . D'après la littérature, l'acétate de zinc est le précurseur le plus employé. Notre choix s'est donc tourné vers de l'acétate de zinc comme précurseur et l'eau distillée comme solvant.

Pour plus de détail, nous présentons, ci- après, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments utilisés dans la préparation de nos échantillons.

L'acétate de zinc dihydraté:

- La formule moléculaire : $Zn(C_2H_3O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ou $C_4H_{10}O_6Zn$
- La masse molaire : $M=219.49$ g/mol
- La masse volumique : $\rho=1.74$ g/cm³à (20 °C)
- Point de fusion : 237 °C
- Etat physique : solide
- Solubilité : 430 g/l

L'eau distillée:

- La formule moléculaire : H_2O
- La masse molaire : $M=18,0153$ g/mol
- Point de fusion : 0 °C
- Point d'ébullition : 100 °C
- Etat physique :liquide

Pour la préparation d'une solution avec une concentration de (0.5M), une quantité d'acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) est dissoute dans un volume d'eau distillée. La quantité nécessaire de l'acétate de zinc et le volume de la solution sont calculés à partir de la relation suivante :

$$m_{Zn(C_2H_3O_4)_2 \cdot 2H_2O} = C * V_{\text{eau distillée}} * M_{Zn(C_2H_3O_4)_2 \cdot 2H_2O}$$

Avec

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{et} \quad C = \frac{n}{V_{\text{eau distillée}}}$$

- m : masse de l'acétate de zinc dihydraté.
- M : masse molaire de L'acétate de zinc dihydraté.
- n : le nombre de mole (mol)
- C : la concentration de la solution (mol/l)
- V eau distillée : le volume de la solution(l)

II.3.4. Conditions expérimentales :

Le processus de dépôt de couches de ZnO par la technique APCVD est contrôlé par plusieurs paramètres. Le tableau II.1 résume les conditions d'élaboration de nos dépôts. Notons que ces paramètres ont été obtenus à partir de la littérature[47]

Le présent travail consiste l'étude de l'effet de la température de dépôt sur les propriétés des couches déposées. Tous les paramètres expérimentaux sont maintenus fixes à l'exception de la température.

Tableau II.1 : Conditions expérimentales d'élaborations des couches minces de ZnO par la technique APCVD.

| Précurseur | L'acétate de zinc déshydraté (g) |
|---------------------------|----------------------------------|
| Concentration De solution | 0.5 mol/l |
| Débits de flux d'oxygène | 1ml/min |
| Volume de la solution | 0.03 l |
| Quantité de la poudre | 3.292 g |
| Température de dépôt | 400°C, 450°C, 500°C |
| Temps de dépôt | 6 min |
| Pression | Atmosphérique |

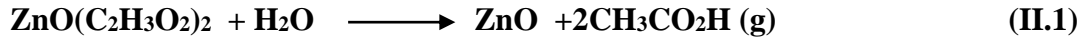
II.3.5. Procédure de dépôt :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et de la solution et se présente en plusieurs étapes :

Le substrat est placé dans le tube en quartz puis l'ensemble est introduit dans le four à la température ambiante (Figure II.1). Les sources de gaz et la solution de dépôt sont raccordées au tube en quartz. Pour éviter le choc thermique du substrat, il est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température choisie pour les dépôts (400°C). Lorsque le chauffage est réalisé, le débit de l'oxygène est fixé et la réaction chimique est déclenchée par un système de chauffage indépendant de celui du four .

La déposition des couches minces de ZnO, réalisée dans notre travail à l'aide de la technique APCVD , Dans laquelle le ZnO est le résultat de l'évaporation de ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$) mélangé à un flux d'oxygène provenant d'une source extérieur de four

(Figure II.1) et qui permet d'effectuer la réaction de formation des molécules de ZnO , la décomposition thermique de l'acétate de zinc déshydraté produit le ZnO selon la réaction suivant[19] :



D'autres études [48] proposent un autre type de réaction de décomposition selon le schéma suivant (Figure II.2) :

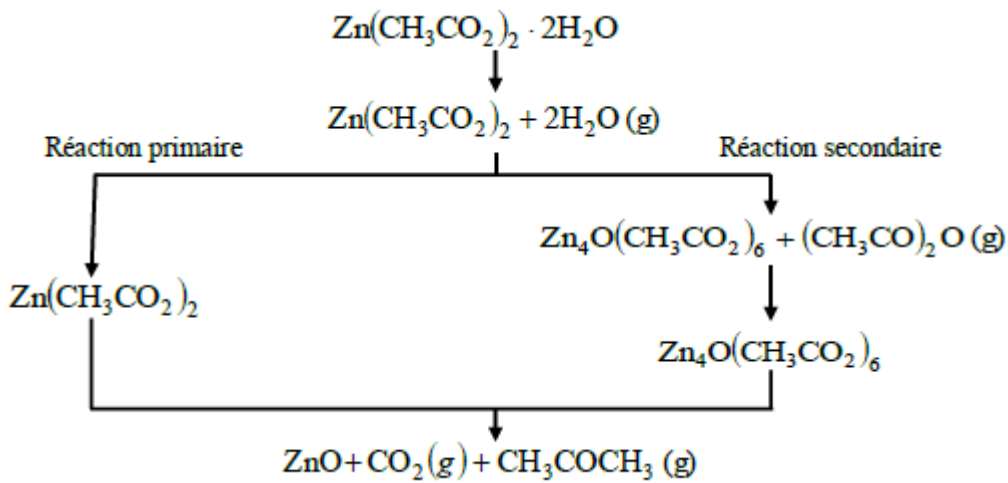


Figure. II.2 : La réaction de décomposition d'acétate de zinc [48].

Une fois la déposition est terminée, on patiente (5 h à 6 h) jusqu'à refroidissement des substrats avant de les faire sortir du four.

II.4 .Techniques de caractérisation :

Pour l'étude des couches minces de ZnO élaborées, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence de la température de dépôt. C'est dans ce but que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisations des matériaux.

Nous présentons les différentes appareille auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

II.4.1. Diffraction de rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature est la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes).

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et sont identifiés par les indices de Miller (h k l). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la figure (II.3.a).

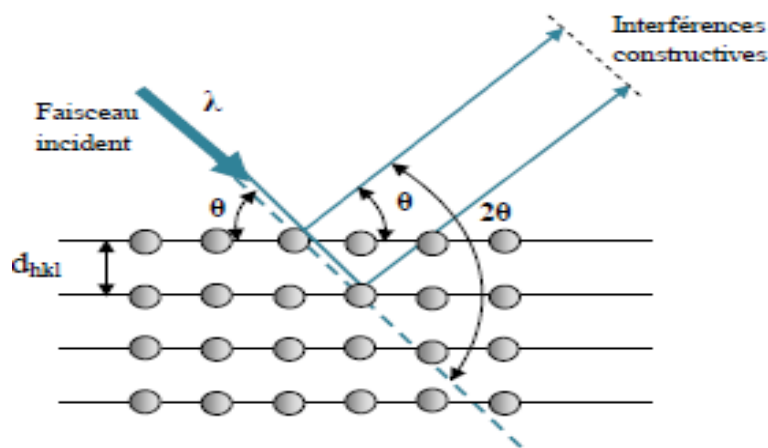


Figure .II.3.a: Schéma de diffraction de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (II.2)$$

où λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté

n : indice de diffraction

d_{hkl} : la distance interarticulaire du plan cristallographique correspondant

θ : l'angle entre le plane et le faisceaux incident.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (figure. II.3.b). Le système est constitué d'un goniomètre θ - 2θ totalement automatisé et commandé par logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. En d'autre terme un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation, tourne autour de l'échantillon avec une vitesse de 2θ .

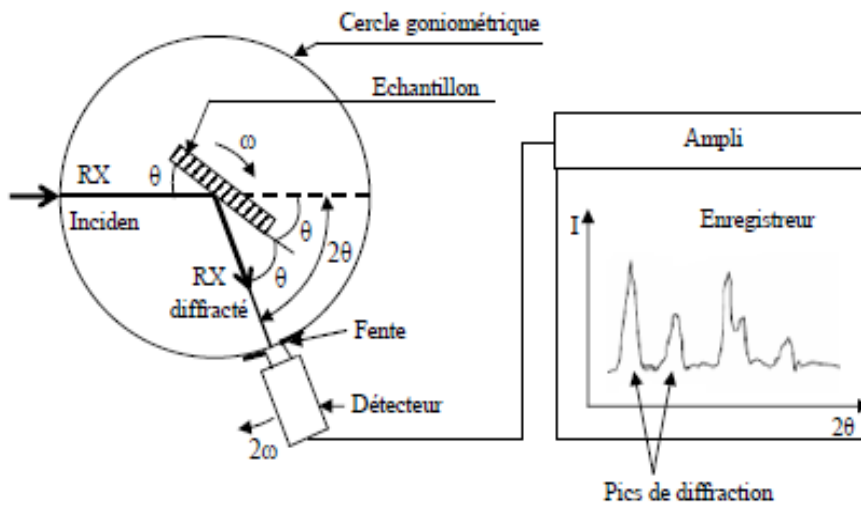


Figure II.3.b : Principe d'une diffraction à deux cercles.

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- ❖ la ou les phases cristallines (position des pics)
- ❖ la taille des cristallites et/ou le stress interne (largeur des pics à mi-hauteur)
- ❖ les défauts d'empilement (forme des pics)
- ❖ l'orientation des cristallites (absence ou présence de réflexions).

La taille moyenne des cristallites est calculée par la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

où :

D : la taille moyenne des cristallites

β : largeur des pics à mi-hauteur

θ : l'angle du pic de diffraction mesuré (rad)

λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée (Å)

II.4.2. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le Microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM pour les anglo-saxons) est un outil d'expertise et de recherche nous permettant d'accéder facilement à des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide. Grâce à ses caractéristiques telles que le pouvoir de résolution, sa grande profondeur de champ, il vient compléter les autres moyens d'investigations microscopiques optique ou électronique à transmission. Son essor est dû également à la facilité d'utilisation et de préparation des échantillons, ainsi qu'à la diversité des images délivrées (topographie, composition chimique). Il reste cependant un outil indispensable pour l'exploitation du monde microscopique [51,52].

Le microscope électronique à balayage (MEB) est composé de Sonde (source d'électrons ; condenseur, objectif, diaphragme)

- ❖ Échantillon
- ❖ Cartographie (balayage d'astigmatisme)
- ❖ Détection (détecteurs, système de visualisation).



Figure II.4: le microscope électronique à balayage (FEI QUANTA 650).

Fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec

l'échantillon, l'interaction d'émission de ces électrons dépend de la topographie de la Surface et de numéro atomique. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie, point par point, la surface d'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure II.5. a) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

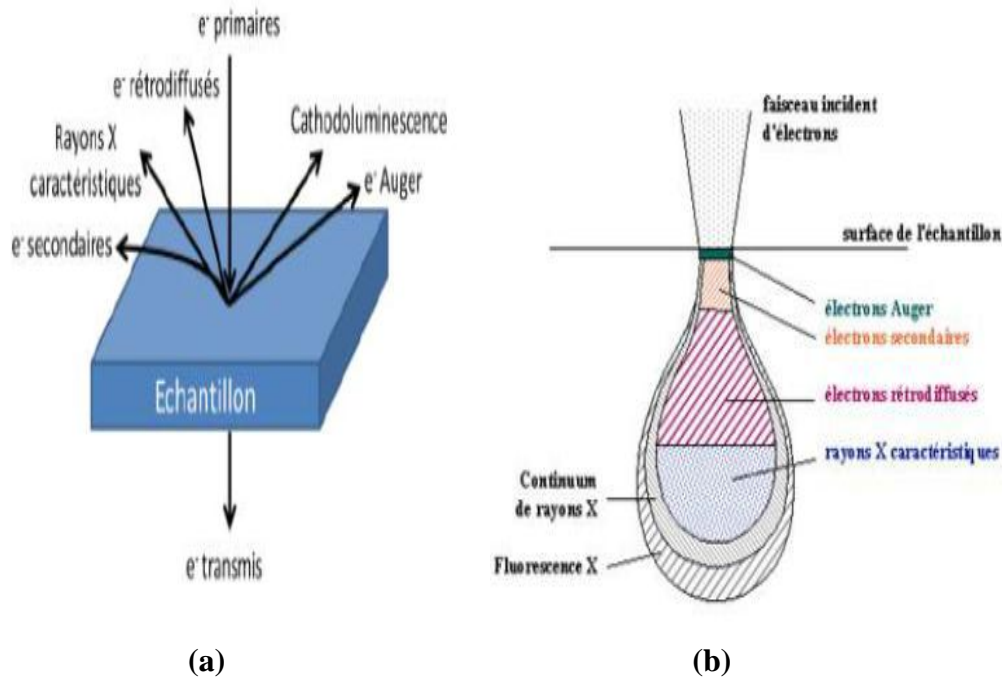


Figure II.5: (a) Interactions entre un faisceau d'électrons incidents et la surface d'un échantillon, (b) Poire de diffusion.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction poire de diffusion (Figure II.5.b) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Le MEB possède trois types de détecteurs : un détecteur d'électron secondaire, un détecteur d'électrons rétro diffusés et un détecteur de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre, de l'échantillon ou sont mises à la terre.

Si on fait une spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon, la courbe obtenue possède deux pics :

- ❖ Un pic de faible énergie (<50eV) : c'est le pic des électrons secondaires.
- ❖ Un pic de forte énergie (>50eV) : c'est le pic des électrons rétro diffusés.

L'étude de la morphologie des couches de ZnO est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type (FEI QUANTA 650) doté d'un analyseur à rayon X, du laboratoire FUNDAPL(USDB1).

II.4.3. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) :

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) a été utilisée pour analyser la composition chimique des couches minces déposées. Cette méthode permet de détecter les rayons X produits par suite de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. La cartographie de la répartition des différents éléments chimiques constituant l'échantillon et toutes impuretés ou particules existants peut être obtenue comme complément des images MEB [49,50]. Lorsque les particules du matériau analysé sont bombardées par les électrons du microscope, celles-ci réémettent, entre autres, des rayons X (de fluorescence) d'énergies spécifiques caractéristiques des éléments chimiques présents dans le matériau qui permet décrit sa composition chimique.

II.4.4. Microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique c'est une technique d'observation qui permet de visualiser les surfaces des couches de ZnO, afin d'obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. L'utilisation de l'AFM en mode contact signifie qu'une force F de l'ordre de 1 à 100 nN qui est due à l'interaction répulsive entre les électrons de la pointe et ceux de l'échantillon, mais aussi elle peut être aussi déterminé par les atomes voisins. Quand le système enregistre un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique qui se situe sous l'échantillon. Un balayage de cette pointe permet de cartographier la surface du matériau étudié, parmi les modes opératoires possible il ya :

- Soit la pointe est en contact avec la surface, qui est caractérisés par une grande résolution, mais il n'est pas utilisable pour les surfaces fragiles.

- Soit la pointe est à une distance fixe de la surface, tel que les interactions entre la pointe et la surface dépend de la nature de matériau et de la distance entre l'échantillon et l'extrémité de la pointe.

Le principe de mesure est schématisé sur la figure II.6 [49]. Ces mesures sont réalisées grâce à la déviation d'un faisceau laser lors de sa réflexion sur la pointe fixe à un bras (cantilever), et la photodiode qui permet la mesure de la déviation. Dans ce type de mesure, le matériau piézoélectrique permet d'ajuster la hauteur de la sonde pendant que l'échantillon demeure immobile.

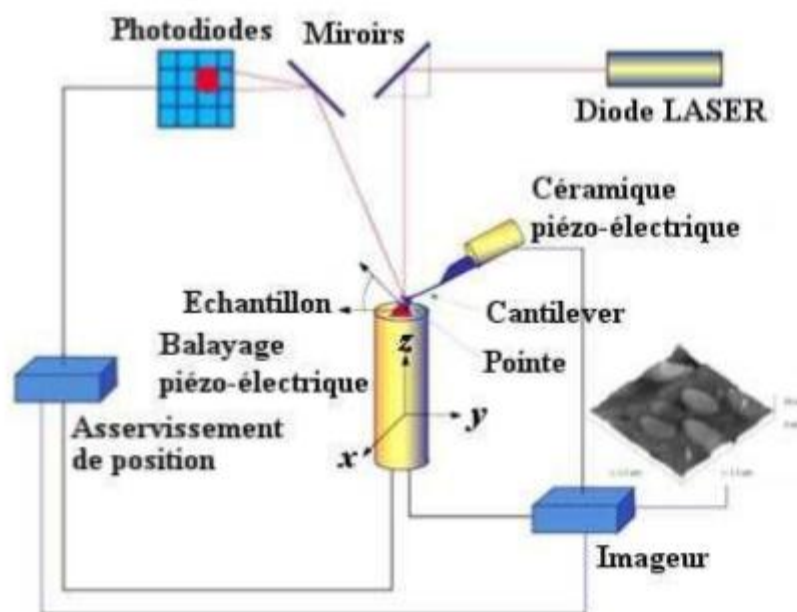


Figure II.6 : Schéma de principe de microscope à force atomique [49].

II.4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison. Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant exposer cet échantillon à un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis

est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

La(figure II.7) présente un schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR. Une source IR émettant un rayonnement poly chromatique couvrant une gamme de 7800 cm^{-1} à 350 cm^{-1} , ce dernier frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons IR se reflètent et se recombinaient avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences IR voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte.

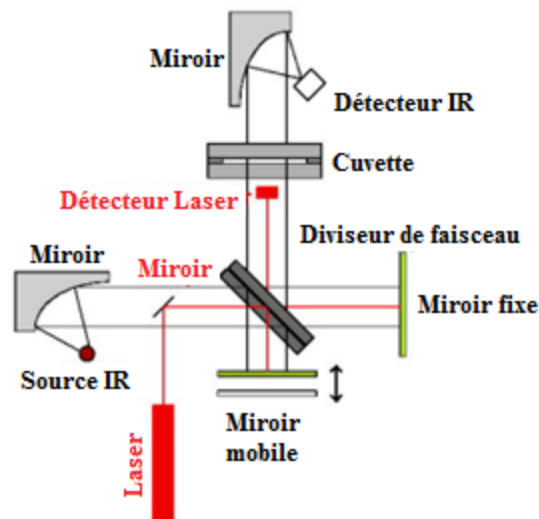


Figure II.7 : Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.

En se basant sur le principe des interférences lumineuses, qui modulent l'amplitude d'un signal comme une fonction de la différence de trajet entre deux sources interférentes, un interféromètre enregistre l'intensité de la lumière captée par le détecteur comme une fonction de la différence de trajet générée par le déplacement d'un miroir mobile. La mesure du

déplacement minime de ce miroir est effectuée au moyen d'un rayon laser qui suit le même trajet que le rayon infrarouge.

Le signal collecté par le spectrophotomètre est ensuite transformé à l'aide d'un logiciel adapté en spectre d'absorption par un traitement mathématique (transformée de Fourier). Il est possible de soumettre l'échantillon à plusieurs balayages pour minimiser le bruit de l'appareil.

II.5. Conclusion :

Ce chapitre a été consacré dans une première partie à l'élaboration de l'oxyde de zinc en couches minces. Nous nous sommes focalisés sur la mise en œuvre de la technique APCVD, les conditions d'élaboration.

En deuxième partie, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Les résultats des caractérisations des couches minces de ZnO sont détaillés et discutés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Les propriétés de l'oxyde de zinc en couches minces sont largement affectées par la technique d'élaboration et les conditions expérimentales.

Ce chapitre est principalement consacré à l'étude de l'effet de la Température de dépôt sur les caractéristiques des couches minces de ZnO élaborées par la technique APCVD (Déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique). A cet effet, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation pour l'évaluation des propriétés structurales, morphologiques et chimique.

III.2. Analyse structurale :

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X a pour but de déterminer la structure des couches minces de ZnO élaborées et de mesurer la taille des cristallites. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire ILM, Lyon, France. La figure III.1 montre les diffractogrammes de nos couches de ZnO déposées à différentes températures de dépôt (400°C et 450°C) sur des substrats de verre. On remarque clairement la présence des pics (100), (002) et (101) pour les deux températures de dépôt, relatifs au matériau ZnO, situés aux angles 31.85°, 34.54° et 36.31° respectivement. Les positions des pics sont comparées à celles répertoriées dans la fiche ASTM du ZnO de référence 00-5036-1451 (figure III.2). La comparaison montre l'existence d'une seule phase d'Oxyde de Zinc (ZnO) de structure hexagonale de type (wurtzite). De plus, on remarque que les couches minces de ZnO élaborées sont polycristallines. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la littérature [51.52.53].

Par ailleurs, les mêmes diffractogrammes montrent clairement l'effet de la température de dépôt sur l'orientation préférentielle des couches de ZnO déposées. A 400 °C, le pic (002) est le plus intense indiquant que la croissance suivant l'axe c perpendiculaire à la surface libre du substrat est favorisée. Avec l'augmentation de la température de dépôt, nous remarquons une diminution de la raie relative au plan (002) et l'augmentation des pics relatifs aux plans (100) et (101). Donc à 450°C, la couches de ZnO ne présente pas une orientation préférentiel mais plutôt deux directions : [100] et [101] avec des intensités variable ce qui indique que nos couches deviennent texturées. Ceci suggère que l'augmentation de la température de dépôt provoque la dégradation structurale de nos couches. Ce phénomène a été rapporté par plusieurs auteurs [54].

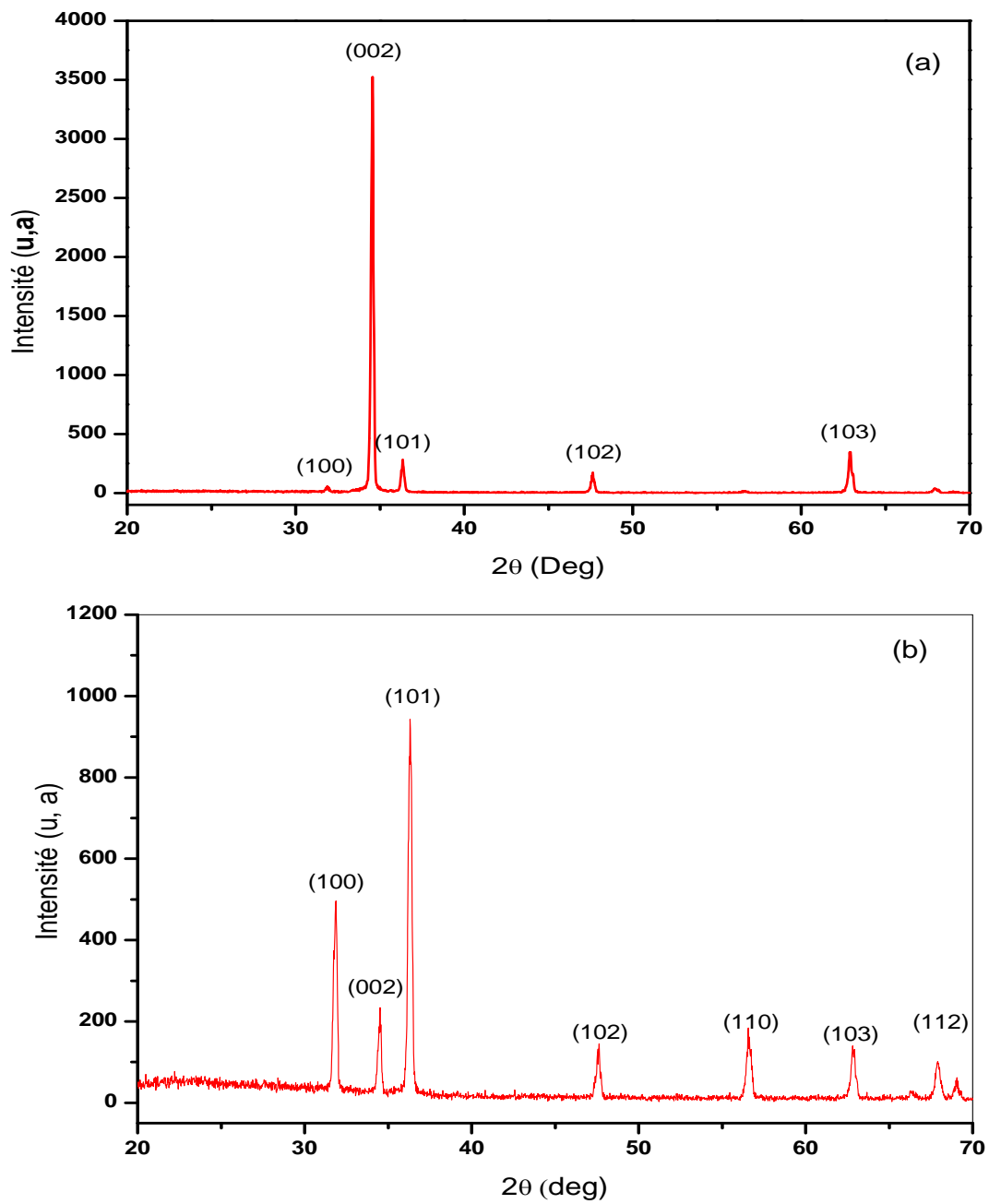


Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X des couches de ZnO déposés par la technique APCVD à différentes températures de dépôt (a) 400°C°, (b) 450°C°.

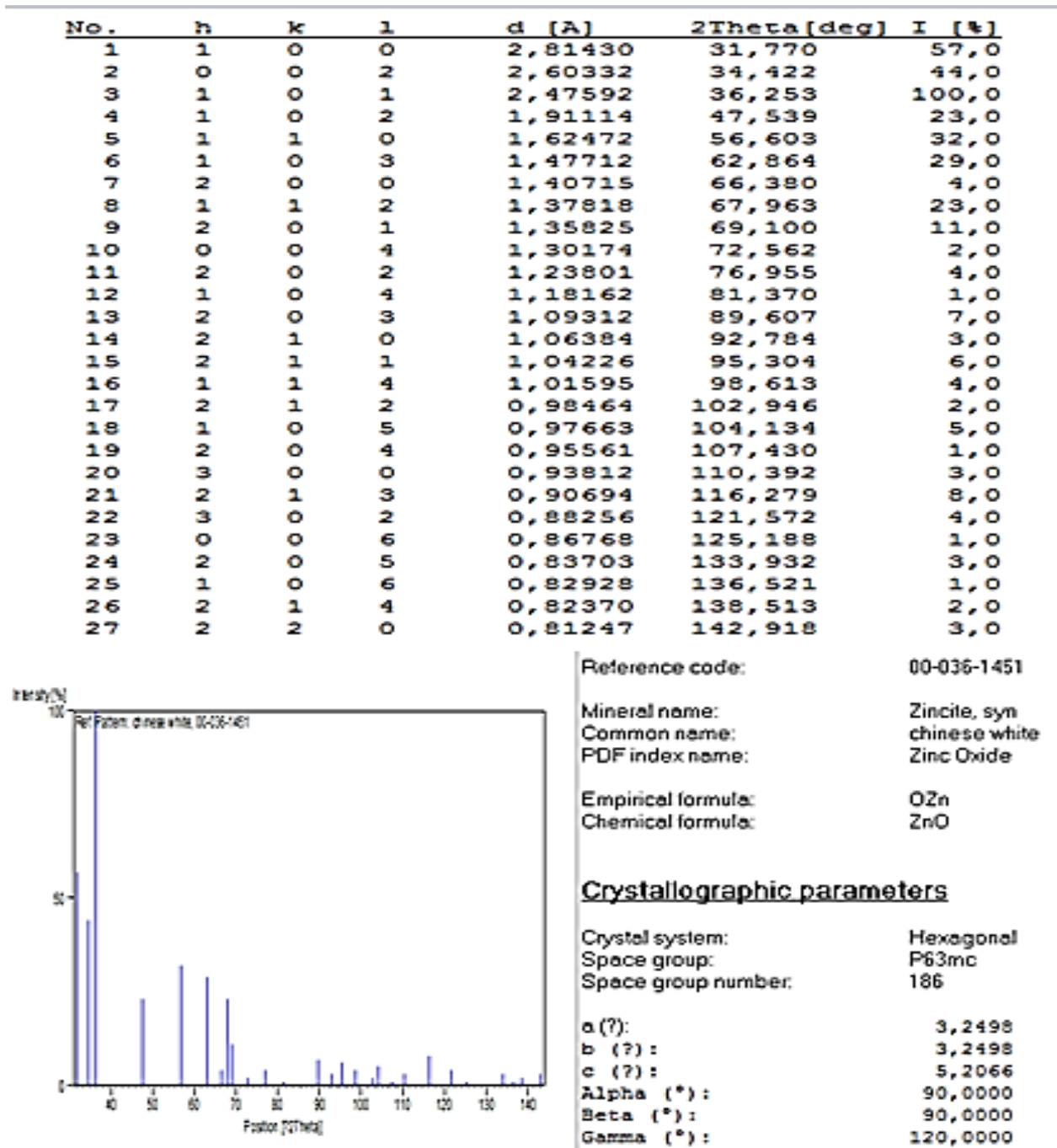


Figure III.2 : Fiche ASTM (ref-code 00-036-1451) de la poudre de ZnO.

L'effet de la température de dépôt sur la structure cristalline des films ZnO a fait l'objet de plusieurs études [55]. Dans l'ensemble des travaux sur ZnO, il a été constaté que la dominance de l'orientation (002) est dû à la faible énergie de formation de ces plans ce qui explique la facilité de cristallisation suivant cette direction.

Le résultat obtenu montre que la température de dépôt influe beaucoup sur la cinétique de croissance des couches minces de ZnO.

III.2.1. Paramètres de maille :

A partir des diagrammes de diffraction des rayons X, nous avons calculé les paramètres de mailles (a , c) de la structure Wurtzite hexagonale de ZnO. En effet à chaque angle de diffraction θ correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance interréticulaire d_{hkl} . La relation entre ces deux paramètres est donnée par la formule de Bragg Eq (II.2). L'expression de la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{III.1})$$

Les valeurs des paramètres de maille a et c sont reportées dans le tableau III.1. On constate que les valeurs des paramètres de maille des couches élaborées diminuent en fonction de la température de dépôt. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par d'autres travaux expérimentaux [56] et celles reportées dans la fiche ASTM de ZnO (ref-code 00-036-1451).

Tableau III.1 : Paramètres de mailles (a , c) en fonction de la température de dépôt.

| Echantillons | Température (°C) | a (Å) | c (Å) | c/a |
|--|------------------|---------|---------|-------|
| Nos échantillons ZnO/Verre | 400 | 3.290 | 5.190 | 1.570 |
| | 450 | 3.240 | 5.120 | 1.580 |
| Couches minces de ZnO [56] | 300 | 3.248 | - | - |
| | 325 | 3.256 | | |
| | 350 | 3.252 | | |
| | 375 | 3.258 | | |
| Fiche ASTM de ZnO en poudre (ref-code 00-036-1451) | 3.249 | 5.206 | 1.60 | |
| Valeurs théoriques du ZnO | 3.24 | 5.20 | 1.60 | |

Le coefficient stœchiométrie est donné par le rapport entre le paramètre c et a ($n=c/a$), et il traduit la variation par rapport à l'hexagonale idéale. Les valeurs du coefficient stœchiométrie

des couches de ZnO élaborées sont en bon accord avec celui de l'hexagonal idéal de ZnO. Ceci montre que l'augmentation de la température de dépôt n'entraîne pas de changement de stoechiométrie dans les couches déposées.

III.2.2. Taille des cristallites :

A partir des spectres DRX (figure III.1), on a estimé la taille des cristallites (D) des dépôts élaborés à différentes températures, en utilisant le pic de diffraction le plus intense pour chaque couche.

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer (équation II.3).

Le tableau III.2 montre les valeurs de la taille des cristallites en fonction de la température de dépôt pour les couches de ZnO. Les cristallites sont nanométriques, les valeurs de la taille des cristallites obtenues varient de 9.27 à 6.86 nm. On remarque que la taille des cristallites est relativement petite par rapport à celles rapportées par d'autres chercheurs en utilisant la même technique de dépôt [57].

On remarque que l'augmentation de la température de dépôt des couches de ZnO conduit à la diminution de la taille des cristallites. La réduction de la taille des cristallites pour les couches élaborées à 450°C est probablement expliquée par la dégradation de la qualité cristalline des couches et le changement de l'orientation préférentielle comme le montre les diffractogrammes RX (figure III.1). Ce phénomène a été observé par Tan et al [58].

Tableau III.2 : Taille des cristallites (D) des couches de ZnO déposées par la technique APCVD à différentes température de dépôt.

| Echantillons | Température e (°C) | 2 Θ (°) | Largeur mi-hauteur (β) | D (nm) |
|----------------------------------|--------------------------|----------------|-----------------------------------|--------|
| Nos échantillons ZnO/Verre | 400 | 34.54 | 0.162 | 9.270 |
| | 450 | 36.31 | 0.221 | 6.860 |
| ZnO [57] | 350 | - | - | 15-30 |

III.3. Analyse de la morphologie de la surface :

Le changement de la croissance préférentielle dans les couches élaborées est un changement de texturation, ceci influe directement sur la géométrie des cristallites de ces couches. Pour cela, il est nécessaire d'étudier la morphologie de la surface de ces couches.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) permettent à la fois de vérifier l'homogénéité des couches, la forme des cristallites ainsi que la rugosité de la surface.

III.3.1. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les images MEB des couches minces ZnO déposées sur des substrats en verre par la technique APCVD en fonction de la température de dépôt (400°C, 450°C, 500°C) sont montrées sur les figures (III.3), (III.4) et (III.5) respectivement.

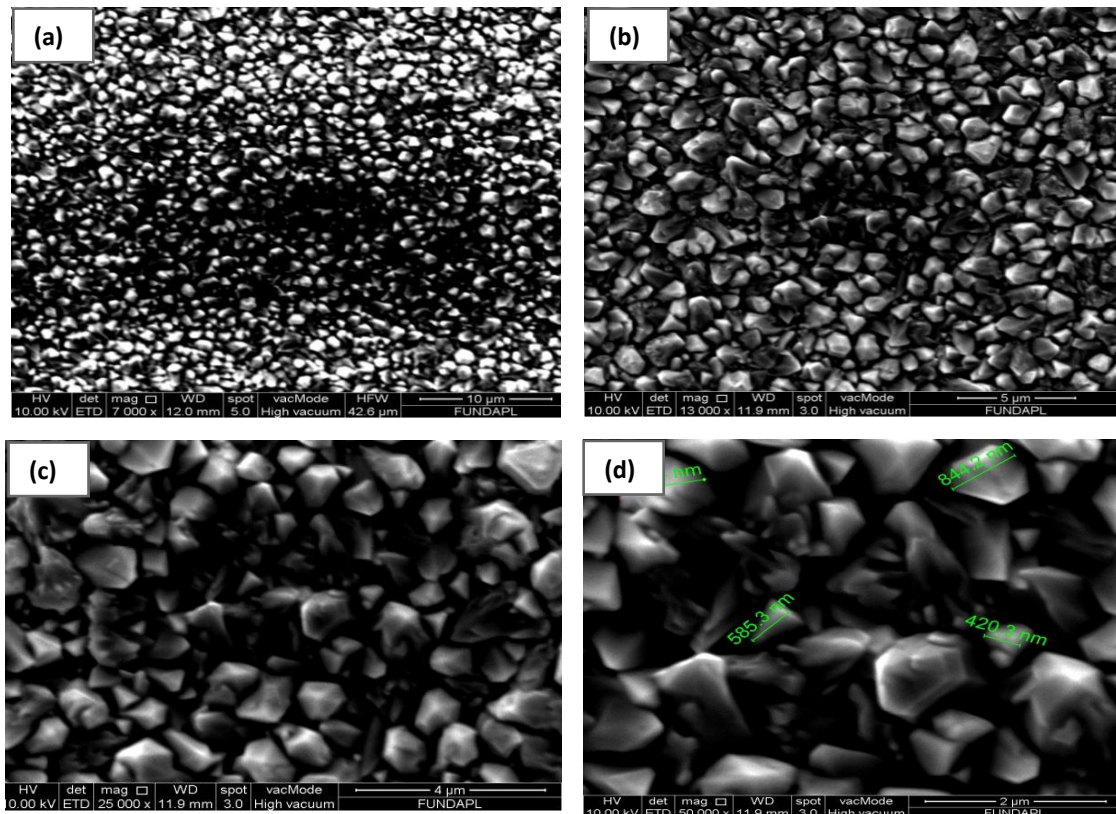


Figure III.3: Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique APCVD à 400 °C.

On observe sur la figure (III.3) que la couche formée est répartie de façon homogène sur la surface et présente des grains denses et uniformes ; ces grains ont une forme hexagonale, avec des extrémités pointues, qui se développent préférentiellement selon l'axe c (l'orientation perpendiculaire à la surface).

En augmentant la température de dépôt (450 °C) (Fig .III.4), une augmentation de la taille apparente des grains et une apparition d'îlots sphériques de différentes tailles (zones blanches) déposés de manière aléatoire sur la couche formée sont observées. Le dépôt est formé de

grains uniformes avec des extrémités hexagonales pointues qui se développent dans des directions différentes.

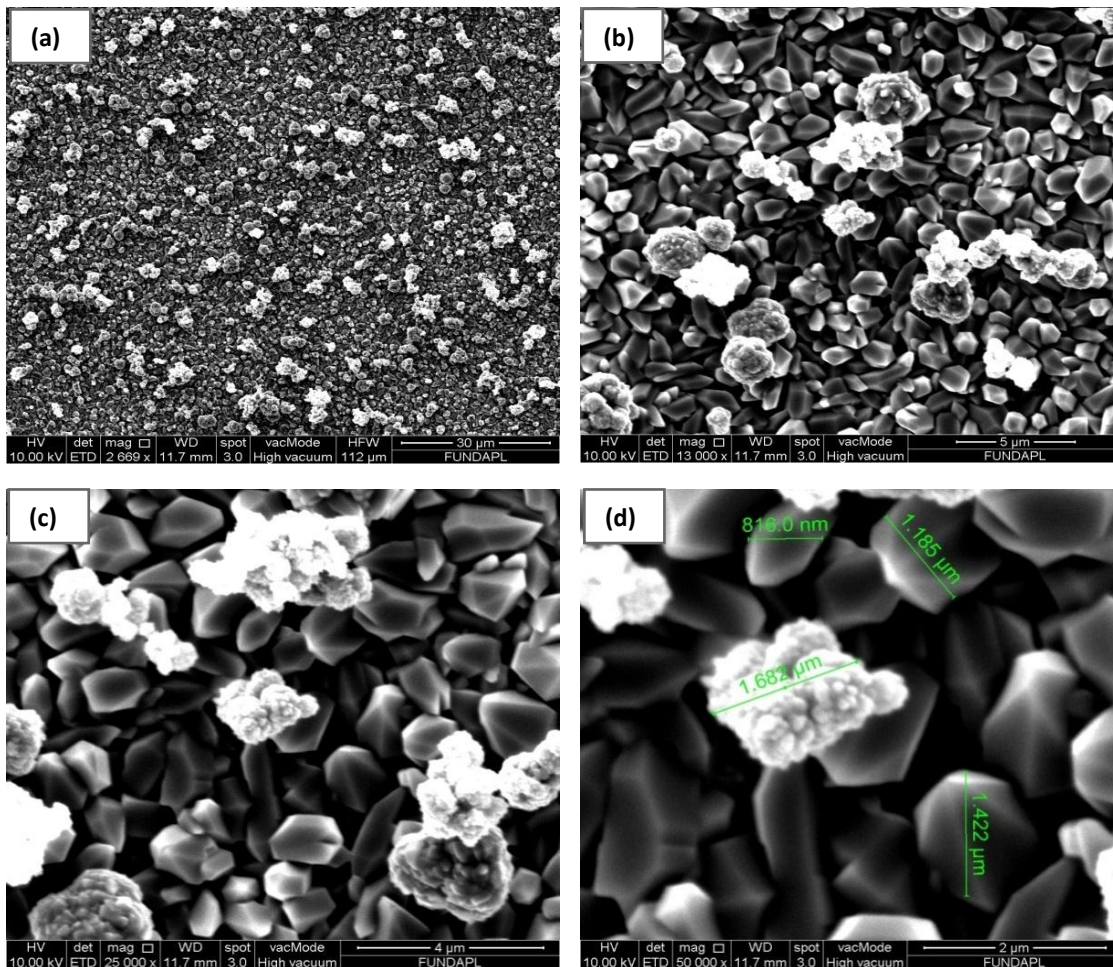


Figure III.4: Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique APCVD à 450 °C et 0.5 M avec différents agrandissements (a, b, c, d).

La figure III.5 montre la dépendance de la morphologie de la couche de ZnO avec la température de dépôt. A 500°C, le dépôt de ZnO obtenu est moins dense et les grains se transforment en bâtonnets. Ces derniers sont dispersés de manière uniforme sur la surface du substrat en verre et tendent à se transformer en fleurs (Figure III.5.a).

On remarque que les bâtonnets de forme hexagonale (Figure III.5.e) se développent dans différentes directions.

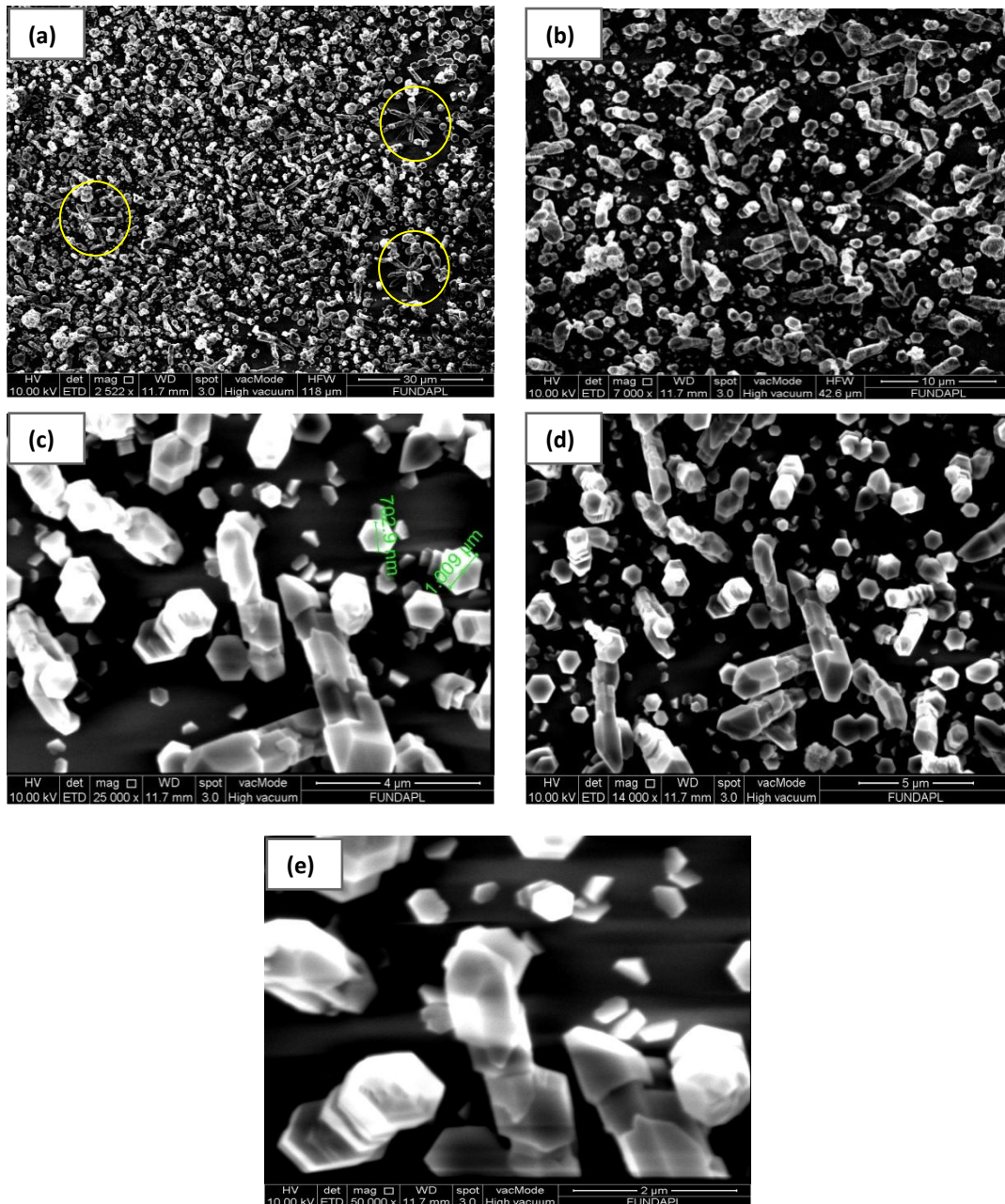


Figure III.5: Images MEB d'une couche mince de ZnO déposée par la technique APCVD à 500 °C .

La morphologie des couches minces de ZnO dépend des conditions d'élaboration, dans notre travail on remarqué que la morphologie des couches de ZnO préparées par la technique APCVD dépend de la température.

III.3.2. L'analyse par microscopie à force atomique (AFM) :

La figure (III.6) présente les images AFM en (2D) et en (3D), de régions de dimensions (30 μm x 30 μm) et (10 μm x 10 μm), des couches de ZnO déposés sur des substrats en verre avec différents températures de dépôt (400C°, 450C°, 500 C°).

D'après la figure III.6, il est observé que tous les échantillons présentent une couche de ZnO dense qui couvre toute la surface du substrat.

A 400°C, les figures III.6. a et b montrent une répartition uniforme en forme, en taille des grains et en orientation. A cette température les grains croissent préférentiellement le long de l'orientation de l'axe c. En augmentant la température de dépôt, un changement de la rugosité de la surface des couches de ZnO ainsi que l'orientation des grains est observé (figure III.6.c-f). Cette observation est en accord avec les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X.

D'autre part, on remarque que l'épaisseur de la couche déposée augmente avec l'augmentation de la température de dépôt.

La rugosité de surface moyenne quadratique (RMS) de nos dépôts est déterminée à partir des mesures AFM indiquées dans le tableau III.3.

Nous constatons que les valeurs de la rugosité RMS augmentent avec l'augmentation de la température de dépôt. Ces valeurs sont en bon accord avec les micrographies MEB. Cette augmentation de la rugosité de surface est cohérente avec une augmentation de l'adhérence des particules en phase gazeuse, ce qui rendrait le taux de dépôt plus élevé, ce qui est en bon accord avec l'augmentation de l'épaisseur.

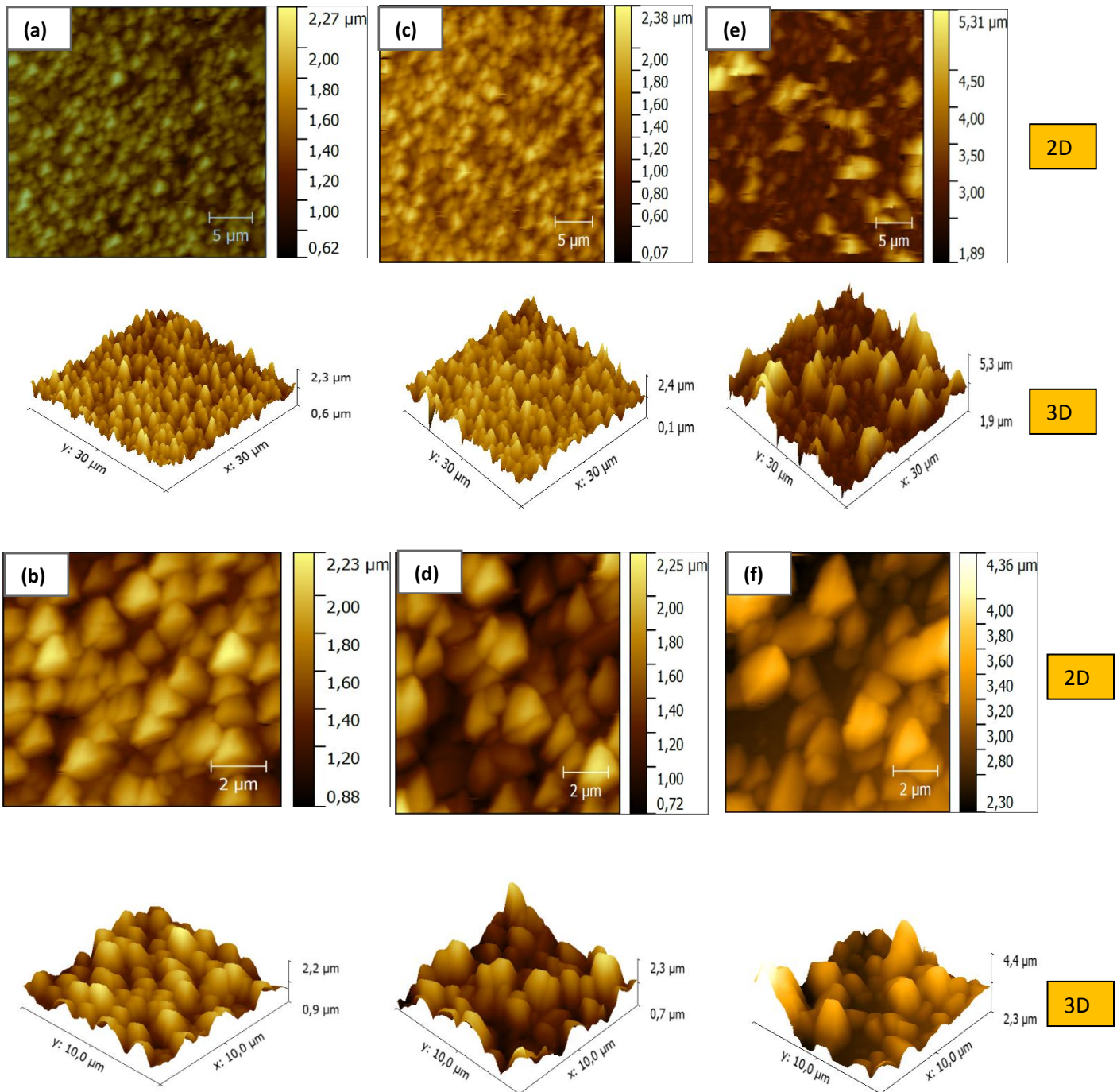


Figure III.6 : Les images AFM de 2D et 3D des couches de ZnO déposées à différentes températures (a, b) $T=400\text{ C}^\circ$, (c ,d) $T=450^\circ\text{C}$ et (e ,f) $T=500^\circ\text{C}$.

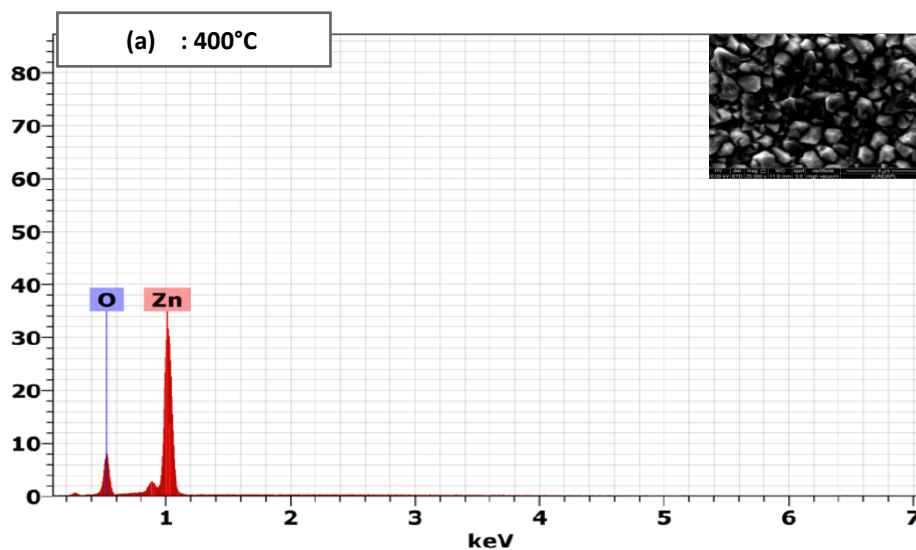
| la température (° C) | rugosité RMS (μm) |
|----------------------|--------------------------------|
| 400 ° C | 0.212 μm |
| 450 ° C | 0.251 μm |
| 500 ° C | 0.328 μm |

Tableau III.3:les valeurs de la rugosité de surface des couches de ZnO .

III .4. Analyse par spectroscopie X en dispersion d'énergie(EDX):

L'analyse élémentaire de la composition des couches déposées est une étape incontournable dans l'étude des matériaux (il est toujours nécessaire de vérifier si le dépôt ne comporte pas d'impuretés). La composition chimique de nos couches minces de ZnO élaborées à différents températures (400 C°,450 C°,500 C°), a été déterminée l'aide de la technique EDX ,Les différents spectres sont représentés dans la figureIII.7.(a.b.c).

On remarque que tous les dépôts contiennent seulement du zinc et de l'oxygène, signe de l'obtention du ZnO pur. A 500 C°, on note l'apparition du pic lié au silicium qui provient du substrat de verre.



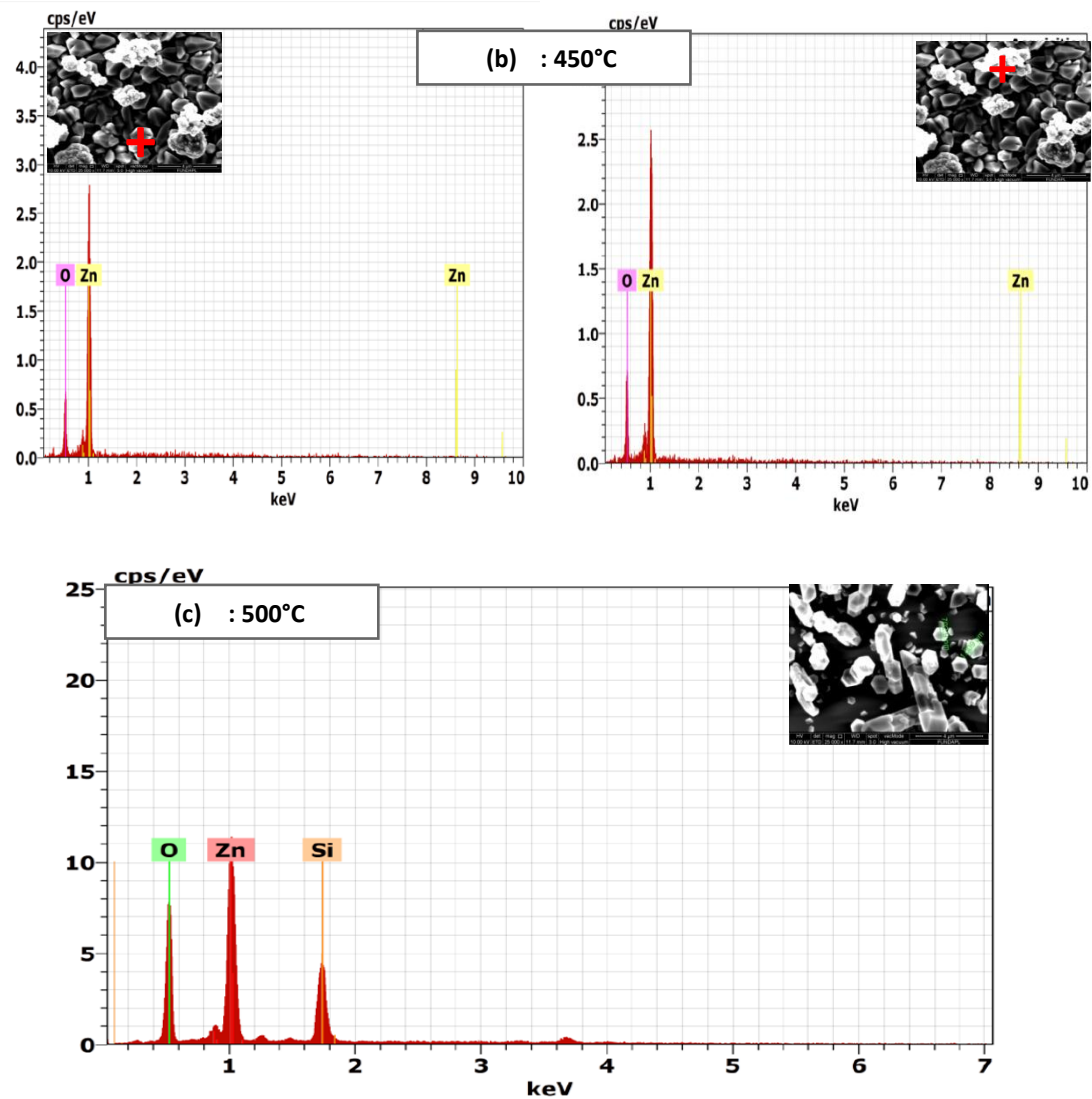


Figure III.7: Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX des couches minces de ZnO déposées à (a) 400°C, (b) 450°C et (c) 500°C.

III .5. L'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les couches de ZnO déposées à différentes températures ont été analysées par la spectroscopie infrarouge afin d'identifier les différentes liaisons existant dans les couches que nous avons préparées. Les spectres FTIR sont représentés sur la figure III.8.

Le ZnO étant dans la structure cristalline de Wurtzite, appartient au système hexagonal dans le groupe d'espace C_{6v}^4 (P63mc). Pour un cristal donné, le nombre total des modes de vibration N_v est donné par la relation suivante :

$$N_v = 3r \quad (\text{III.2})$$

où « r » le nombre d'atomes non équivalents de la maille élémentaire. Pour la structure wurtzite du ZnO, la maille élémentaire contient 4 atomes non équivalents. Ce qui fait que pour un vecteur d'onde donné, il existe 12 modes de vibrations pour ZnO dont 3 modes acoustiques et 9 modes optiques.

Au point Γ de la zone de Brillouin, la représentation irréductible totale de ces modes vibrationnels [59], est :

$$\Gamma_{\text{tot}} = 2A_1(1) + 2B_1(1) + 2E_1(2) + 2E_2(2) \quad (\text{III.3})$$

où les modes A_1 et B_1 sont dégénérés une fois et les modes E_1 et E_2 sont dégénérés deux fois. Pour les trois modes acoustiques :

$$\Gamma_{\text{ac}} = A_1(1) + E_1(2) \quad (\text{III.4})$$

Alors que pour les neuf modes optiques :

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1(1) + B_{1\text{low}}(1) + B_{1\text{high}}(1) + E_1(2) + E_{2\text{low}}(2) + E_{2\text{high}}(2) \quad (\text{III.5})$$

D'après la théorie des groupes, l'activité optique de ces modes diffère : les modes A_1 et E_1 sont actifs en spectroscopie Raman et infra-rouge, les modes E_2 ne sont actifs qu'en Raman alors que les modes B_1 sont optiquement inactifs (silencieux) [60].

Tableau III.4 : Fréquence des principaux modes de vibration de ZnO [61] .

| Mode de vibration | Fréquence (cm ⁻¹) |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| E₂ (low) | 101 |
| E₂ (High) | 437 |
| E₁ (transverse) | 407 |
| A₁ (transverse) | 380 |
| E₁ (longitudinal) | 583 |
| A₁ (longitudinal) | 574 |

Les spectres d'absorption sont obtenus par un balayage systématique entre 400 et 4000 cm⁻¹, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

Les spectres des couches minces de ZnO élaborées à 400°C et 450°C (Figure III.8 a-b) présentent la même allure avec un léger décalage dans certaines bandes caractéristiques.

Sur ces spectres on observe :

- Des pics d'absorption situés à 480 cm^{-1} correspondant à E_2 (High) et à 762 cm^{-1} qui peuvent être liés aux vibrations de flexion de la liaison Zn-O [62] ., [63] La valeur expérimentale du mode du phonon comparée à ceux de la littérature montre que la nature des liaisons dans nos dépôts est différente de celle du ZnO massif. Le déplacement du pic E_2 (High) à une fréquence plus élevée que la valeur attribuée à ce mode de vibration dans le cas du ZnO massif (437 cm^{-1}) [61] peut être liée la présence des contraintes résiduelles à l'intérieur du dépôt. Ces contraintes qui sont dues aux conditions d'élaboration.
- Au-delà de 800 cm^{-1} une forte absorption avec des pics apparaissant à 894 cm^{-1} et 1073 cm^{-1} correspondant à la vibration asymétrique d'étirement de la liaison C-O [64]
- La présence d'une bande autour de 1590 cm^{-1} et une autre à 2371 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à la fréquence de vibration de la liaison
- C=O qui est celle de C=O dans CO₂ présent dans l'air [65] .[66] Un ensemble de pics de faibles intensités situés aux environs de 3707 cm^{-1} correspondant au groupe hydroxyle OH.

La figure (III.8.c) représente le spectre d'absorption d'infrarouge de la couche mince de ZnO élaborée à 500°C. La comparaison avec les spectres des couches élaborées à 400°C et 450°C montre :

- Apparition de nouveaux pics entre 450 cm^{-1} et 762 cm^{-1} .
- Apparition du pic à 1637 cm^{-1} due à la vibration de flexion O-H des molécules d'eau H₂O [67].
- Une bande supplémentaire autour de 2855 cm^{-1} qui peut être liée à une liaison symétrique C-H [68, 69] due à la présence du carbone, impureté qui est omniprésente dans toute opération de synthèse.
- Une large bande d'absorption située aux environs de 3321 cm^{-1} correspondant au groupe hydroxyle OH. La présence de ces bandes d'absorption indique que nos couches minces de ZnO sont un peu hydratés (présence d'eau) [70] ,[71] .

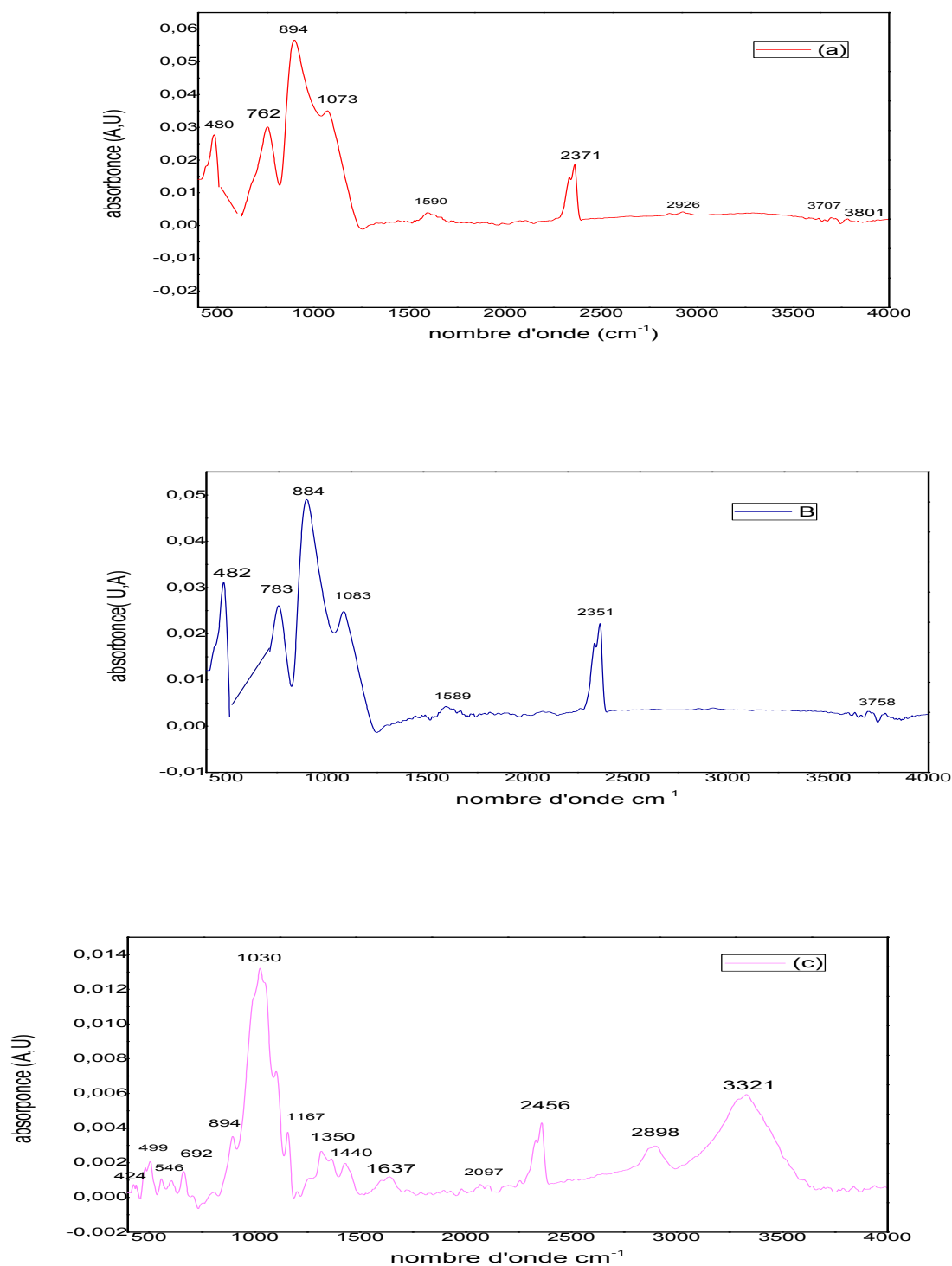


Figure (III.8) : Spectres FTIR de ZnO déposé par la technique APCVD à différentes températures (400°C , 450°C , 500°C) .

En conclusion le tableau (III.4) représente les pics d'absorption dans les spectres FTIR de nos couches de ZnO et des résultats expérimentaux de la littérature.

Tableau III.5: Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur les spectres de couches élaborés à partir de ZnO.

| Type de liaison | Fréquences de vibration (cm ⁻¹) | | | |
|---------------------|---|------------|------------|-------------------------|
| | 400 | 450 | 500 | D'autres résultats exp. |
| Zn-O | 480, 762 | 482, 783 | 430-692 | 450-489 [72,73] |
| C-O | 894, 1073 | 884, 1085 | 1030 | 890-1031[73] |
| C=O | 1590, 2359 | 1589, 2371 | 1350, 2456 | 1560-1600[72,73] |
| C-H (elong.) | - | - | - | 1380-1393[72,73] |
| C-H (Sym.) | - | - | 2898 | 2928[72]-2920 [73] |
| O-H (elong.) | 3707 | 3758 | 3321 | 3290-3400[72,73] |
| O-H (flex.) | - | - | 1637 | 1629 [74] |

Les résultats des spectres FTIR obtenues (figure III.8) montrent des modes propres du ZnO sur toutes les couches élaborées à différentes températures, cela traduit une bonne stabilité du matériau (ZnO).

III.6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés de nos dépôts de ZnO en couches minces déposés sur des substrats en verre par la technique APCVD.

L'étude structurale par la diffraction des rayons X a montré que tous les dépôts obtenus sont polycristallin avec une structure hexagonale Wurtzite. La croissance préférentielle ainsi que la taille des cristallites dans les couches élaborées sont en fonction de la température.

Les micrographies MEB, et les images AFM ont révélé que la morphologie et la rugosité de surface ont été influencées par la température de dépôt. Les caractérisations spectroscopiques par FT-IR ont montré que toutes les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels existant dans le réseau ZnO (Zn-O, OH, C=O, C-H, C-O).

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaborées des couches minces d'oxyde de zinc par la technique APCVD (déposition chimique en phase vapeur sous pression atmosphérique) sur des substrats en verre.

Nous avons focalisé notre étude sur l'effet de la température de dépôt sur la qualité du matériau dans le but de son utilisation dans le domaine optique, électrique et/ou également optoélectronique.

Pour ce faire nous avons préparé des couches minces de ZnO avec des températures de dépôt de 400°C, 450°C et 500°C. Ces dépôts ont été réalisés à partir d'une solution d'acétate de zinc.

Après l'élaboration des couches minces, nous avons passé à leur caractérisation par les différentes techniques (DRX, MEB, AFM, EDX, FTIR).

Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ L'étude structurale par la diffraction des rayons X a montré que tous les dépôts obtenus sont polycristallins avec une structure hexagonale Wurtzite avec des paramètres de maille comparables avec ceux de la littérature. La croissance préférentielle ainsi que la taille des cristallites dans les couches élaborées sont en fonction de la température. Les mesures de DRX ont aussi montré qu'avec ces paramètres de dépôt, on a pu former une couche de ZnO pure .
- ✓ Les micrographies MEB, et les images AFM ont révélé que les couches formées sont répartie de façon homogène sur la surface et présente des grains denses et uniformes. La morphologie et la rugosité des surfaces ont été influencées par la température de dépôt.
- ✓ A partir l'analyses EDX nous avons vérifié que nos couches minces sont des couches de ZnO.
- ✓ Les caractérisations spectroscopiques par FTIR ont montré que toutes les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels existant dans le réseau ZnO (Zn-O, OH, C=O, C-H, C-O).
- ✓ D'après ces résultats on a confirmé que la déposition des nos couches minces dépend des conditions d'élaboration (l'effet de température de dépôt).

Enfin, Au terme de cette étude, nous pouvons dire que la technique APCVD est une technique bien adaptée à l'élaboration des couches minces de ZnO de bonne qualité cristalline.

Références bibliographiques :

- [1] D. Poelman, and P. F. SmetP, “Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. 1850–1857, (2003).
- [2] S. Benramache, and B. Benhaoua, “Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique ” *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, pp. 807- 815,(2012).
- [3] S. Benramache, B. Benhaoua, and F. Chabane, “Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films,” *Journal of Semiconducteurs*, vol. 09, pp. 093001-1, (2012).
- [4] T. Tharsika, A. S. M. A. Haseeb, and M. F. M. Sabri, “Structural and optical properties of ZnO–SnO₂ mixed thin films deposited by spray pyrolysis ” *Thin Solide Films*, vol. 588, pp. 283-288, (2014).
- [5] S. Benramache, and B. Benhaoua, “Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique” *Superlattices and Microstructures* vol. 52, pp. 1062–1070, (2012).
- [6] J. Zhao, J. Ni, X. Zhao and Y.Xiong, “Preparation and characterization of transparent Conductive zinc doped tin oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering” *Univ. Technol .Mater Sci*, vol. 26, pp. 388-392 (2011).
- [7] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa et al., “Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals ” *J. Appl. Phys*, vol. 97, pp. 124313, (2005).
- [8] J. Zhao, X.Yan, Y. Lei, Y.Zhao, Y.Huang and Yue Zhang, “Size control of Co-doped ZnO rods by changing the solvent ” *Advances in Materials Research*, vol. 1, pp. 75- 81, (2012).
- [9] Z. J. N, L. J. K, and R. Z. M, “Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition,” *Applied Surface Science* vol. 197-198, pp. 362-367, (2006).
- [10] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, “Raman effect in zinc oxide,” *Phys. Rev*, vol. 142, pp. 570-574, (1966).
- [11] N. Ashkenov, B. N. Mbenkum, C. Bundesmann, S. Krishnakumar, M. Shamsa, A. A. Balandin and Russell Kurtz, “Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires ” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp.1051 (2003).
- [12] M.Bouchard-Abouchacra, “Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation minéralogique et Physicochimique de Matériaux Archéologiques :Métaux,

Vitraux & Pigments ” Thèse de doctorat, Museum National D’histoire Naturelle laboratoire de Minéralogie.

[13] K. Bouzid, “Elaboration et Caractérisation des couches Minces de ZnO par pyrolyse-pulvérisation par ultrasons et applications,” Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-ouargla, 2012.

[14] X.-Y. Li, H.-J. Li, Z.-J. Wang, H. Xia, Z. Xiong, J. Wang, B. Yang, “Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering” Optics Communications, vol.282, pp. 247–252, (2009).

[15] H. Nian, S. H. Hahn, and K. K. Koo, “Sol–gel derived N-doped ZnO thin films ” Mater. Lett, vol. 63 pp. 2246–2248, (2009)

[16] M. Banetoa, A. Enescab, Y. Larea, K. Jondo, K. Napo, A. Duta “Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis” Ceramics International, vol. 40, pp. 8397-8404, (2014).

[17] M. Zerdali " Etude expérimentale des semi-conducteurs en couches minces de type II-VI ", Mémoire de magister, Université d’Oran U.S.T.O.M.B (2001).

[18] T. Motohiro, Y. Taga, Thin Solid Films, 1112 (1984)161.

[19] L. Herissi, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d’oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Mémoire de magister, Université Larbi Ben M’hidi - Oum El Bouaghi (2008).

[20] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d’oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2004).

[21] C. Klingshirn, ZnO : Material, Physics and Applications, Chem. Phys. Chem, 8 (6)(2007) 782–803.

[22] M. Mena, Influence du recuit sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{NiO})_x$, Mémoire de master, Université Larbi Tébessi-Tébessa (2015).

[23] Z.M. Wang, Chapter book in “Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology” volume 7, “Towards Functional Nanostructures”, Springer books 2008.

[24] H. Morkoç and Ü. Özgür, “Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology”, Wiley-VCH, Weinheim (2009)

[25] N. Ho kim, H. Wookim, Materials Letters, 58(2004)938-943.

- [26] Bernardini, F., Fiorentini, V. et Vanderbilt, D. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. *Physical review B*. B 56 (1997) R10024
- [27] Pere Roca Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [28] L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo, Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing, *sensors and actuators B* 149 (2010) 79.
- [29] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, “ Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells ”*Thin solid films* 1, 102 (1986).
- [30] Bouhalouane, A. M. R. A. N. I. « Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d’oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW.» Mémoire de magister de l’ université des science et de la technologie d’Oran (2003).
- [31] Sharul Ashikin Kamaruddin et al. Zinc oxide films prepared by sol–gel spin coating technique.*Applied physics A*, 104 (2011) 263.
- [32] N. Chahmat, Traitement de l’oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2014).
- [33] Y.BAKHA, «Propriétés optoélectroniques de l’oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d’adsorption et application à la détection des gaz».Université des Sciences et de la Technologie d’Oran « M. BOUDIAF, These Doctorat (2013).
- [34] S. ABED, « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d’Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse », Thèse de magister de l’ université de Constantine. (2005).
- [35] A. Richardt et A.-M. Durand, *Le vide*, Editions In-Fine, Paris, (1994).
- [36] M.Mosbah Daarmouche, »Mise on point d’une technique d’élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique », Magister, Université de Batna, 2009
- [37] T. Mahdaoui, M.Hamidouche, N.Bouaouadja and J.M.Albella, *Caracterisation de couches minces ZnO élaborées par pulvérisation cathodique, Verre, céramique et Composites*, Vol.3, N°1(2014),24-32.
- [38] Ait Ahmed, N., Hammache, H., Eyraud, M. *et al.* Morphological and optical properties of ZnO thin films grown on Si and ITO glass substrates. *Ionics* 24, 277–284 (2018).
- [39] Aerosol assisted chemical vapour deposition of conformal ZnO compact layers for efficient electron transport in perovskite solar cells, Shuqun Chen JinshuWang, Zhixin Zhang, Joe Briscoe , Michael E.A. Warwick , Hongyi Li , Peng Hu , *Materials Letters*, Vol.217(2018)251-254].
- [40] S.Uthanna, T.K.Subramanyam, B. Srinivasulu and G.M. Rao; *optical mater.* 19 (2002)461-469.

- [41] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000)
- [42] N. Kiyoshi, H. Tanoaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 32, pp. 2333-2336(1993).
- [43] S. Yasutaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 32, pp. 2183-2187 (1993).
- [44] C. MESSAOUDI, D. SAYAH, and M. ABD LEFDIL, Transparent conducting undoped and indium-doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1995, 151(1)].
- [45] [A. MALDONADO, M. DA LA LUZ OLEVRA, S. TIRADO GUERRA, and R.ASOMOZA, Indium-doped zinc oxide thin films deposited by chemical spray starting from zinc acetylacetonate: effect of the alcohol and substrate temperature, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, 82]
- [46] [B.J. LOKHANDE and M.D.UPLANE, Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films, *Applied Surface Science*, 2000.167(3)]
- [47] [Ha-Rim An and all , High-quality, conductive, and transparent Ga-doped ZnO films grown by atmospheric-pressure chemical-vapor deposition, *Ceramics international* 41(2015)2253-2259].
- [48] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert, M. Labeau, Études sur la croissance, la structure et la composition de couches minces de ZnO et ZnO dopé à l'indium, obtenues par procédé pyrosol, *Thin Solid Films* 197 (1991) 195–214.
- [49] A. Douayar, Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme), Thèse de doctorat, Université Mohammed V (2013).
- [50] S. Benkara, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda (2014).
- [51] S. Benramache, and B. Benhaoua, "Influence of substrate temperature and Cobalt concentration on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Ultrasonic spray technique " *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, pp. 807- 815, (2012).
- [52] S. Benramache, B. Benhaoua, and F. Chabane, "Effect of substrate temperature on the stability of transparent conducting cobalt doped ZnO thin films," *Journal of Semiconductor*, vol. 09, pp. 093001-1, (2012).
- [53] T. Tharsika, A. S. M. A. Haseeb, and M. F. M. Sabri, "Structural and optical properties of ZnO–SnO₂ mixed thin films deposited by spray pyrolysis" *Thin Solid Films*, vol. 588, pp. 283-288, (2014).

- [54] MEMOIRE DE MAGISTER « Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse » ABED SIHEM.
- [55] H. Morko, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, *J. Appl. Phys.*, vol. 76, pp.1363–1399, Aug. 1994., H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp.1583–1585, Mar. 2001. S. Y. Shu, W. Water, and J. T. Liaw, *J. Eur. Ceramic Soc.*, 23(2003)1593.
- [56] Study of (100) orientated ZnO films by APCVD system, M. Pacio, H. Juarez, G. Escalante, G. Garcia, T. Diaz, E. Rosendo, *Materials science and engineering B* 174(2010) 38-41.
- [57] Aerosol assisted chemical vapour deposition of conformal ZnO compact layers for efficient electron transport in perovskite solar cells, Shuqun Chen, Jinshu Wang, Zhixin Zhang, Joe Briscoe, Michael A.A. Warwick, Hongyi Li, Peng Hu, *Materials Letters* 217(2018) 251-254.
- [58] S.T.Tan, B.J.Chen, X.W.Sun, W.J.Fan. *Journal of applied physics* 98, 013505 (2005).
- [59] D. Shuang, J.B. Wang, X.L. Zhong, H.L. Yan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 10(2007) 97-10223
- [60] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J. Chervin, A. Polian, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 092101.
- [61] Q. Li, J. Bian, J. Sun, J. Wang, Y. Luo, K. Sun, D. Yu, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 1698-1702 .
- [62] Ivanova *et al.*, 2011; azabuel-Collazos and Rodriguez-Paez, 2018 .
- [63] X.Q. Wei *et al.* / *Materials Chemistry and Physics* 101,285–290 (2007).
- [64] K. L. Foo, M. Kashif ; U. Hashim, W. W. Liu, Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Ceramics International*, V. 40, N°1, Paut A, (2014), pp.753-761.
- [65] S. Anandan, S. Muthukumar, Influence of Yttrium on optical, structural and photoluminescence properties of ZnO nanopowders by sol–gel method, *Optical Materials*, 35(2013) 2241-2249.
- [66] B. Dole, V. Mote, V. Huse, Y. Purushotham, M. Lande, K. Jadhav, S. Shah, Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles, *Current Applied Physics*, 11 (2011) 762-766 .
- [67] A. Mesaros, C.D. Ghitulica, M. Popa, R. Mereu, A. Popa, T. Petrisor, M. Gabor, A.I. Cadis, B.S. Vasile, Synthesis, structural and morphological characteristics, magnetic and

optical properties of Co doped ZnO nanoparticles, *Ceramics International*, 40 (2014) 2835-2846.

[68] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberly, 3rd ed. (Academic Press, New York, 1990), p. 546.

[69] G.-C. Yi and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 357 (1997).

[70] N.R. Yogamalar, A.C. Bose, Absorption–emission study of hydrothermally grown Al:ZnO nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 8493-8500.

[71] K. Raja, P. Ramesh, D. Geetha, Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120 (2014) 19-24].

[72] Shweta Jagtap, K.R. Priolkar, “Evaluation of ZnO nanoparticles and study of ZnO–TiO₂ composites for lead free humidity sensors”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 183, pp. 411– 418, 2013.

[73] Jingpeng Li, QingfengSun, ChundeJin, JianLi, “Comprehensive studies of the hydrothermal growth of ZnO nanocrystals on the surface of bamboo”, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 921–929, 2015.

[74] Etude des propriétés optiques et électroniques des couches minces de ZnO dopé et non dopé: élaboration et application. Meriem TOUATI TLIBA, Thèse de Doctorat en 3ème Cycle, Spécialité : Physique (2019).

