

## 1.1 INTRODUCTION :

Les études sur les semiconducteurs en oxydes qui sont transparents et de grande conductivité électrique ont attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leurs diverses applications dans l'industrie de la micro-électronique et l'optoélectronique [15]. Les matériaux, en oxydes métalliques déposés en couches minces tels que l'oxyde de Cadmium (CdO), l'oxyde d'Indium (InO) sont connus depuis longtemps. En premier lieu ce sont les films de CdO qu'étaient préparés par Badeker [16] en utilisant une oxydation thermique des couches de Cadmium obtenues par pulvérisation. Les couches de 100-200Å d'épaisseurs qui sont à base des éléments comme Au, Ag, Cu, Fe, ...etc. possèdent aussi des propriétés physiques similaires mais sont, en général, instables au cours du temps et subissent des dégradations. D'autre part, les revêtements des surfaces par les matériaux semi-conducteurs trouvent de larges champs d'applications à cause de leur stabilité et leur dureté qui sont nettement supérieures à celles des couches métalliques.

Parmi les matériaux II-VI qui présentent une importance technologique considérable compte tenu de leurs propriétés électriques et optiques on trouve, en particulier, des oxydes transparents conducteurs (OTC ou TCO). Les OTC les plus connus sont les oxydes de zinc, de cadmium, d'étain, d'indium et de gallium [15].

L'exigence de fabrication des dispositifs optoélectroniques telles que les cellules solaires [17], les afficheurs à cristaux liquides [18], les convertisseurs photo thermiques [19], les capteurs à gaz [20], les capteurs d'ondes acoustiques et les systèmes piézoélectriques [21,22, 23, 24,25], ...etc. avec un bas coût et un rendement élevé nécessite un développement très efficace de la transparence des OTC et de leur conductivité. De tous les matériaux OTC étudiés ces dernières années l'oxyde de zinc (ZnO) a émergé comme l'un des matériaux binaires le plus intéressant. Ceci est dû à ses propriétés électriques et optiques très prometteuses : il est de nature non toxique et très abondant, possède une grande stabilité thermique [5,26], mécanique et chimique [23,26], stabilité dans une atmosphère en plasma d'hydrogène [27, 28, 29, 30]. L'ensemble de ses caractéristiques avantageuses a fait de lui un matériau à prix réduit comparant à d'autres matériaux tels que ITO, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> ou SnO<sub>2</sub> [31].

Le progrès social et économique de l'être humain repose donc sur l'énergétique de sorte que la demande d'énergie dans le monde ne peut que croître. A long terme, ce progrès réside donc dans l'exploitation de sources d'énergies renouvelables comme le solaire. Pour assurer la transition des sources d'énergie fossile à des sources renouvelables exige, non seulement un rendement de conversion élevé mais aussi, de mettre en oeuvre des procédés simples de fabrication de panneaux solaires photovoltaïque et à grande échelle. C'est dans cet objectif que se situe notre sujet de recherche et qui concerne le développement et la mise au point d'une technologie facile qui permet d'élaborer des couches minces d'oxydes comme le ZnO. Sachant que les propriétés optiques et électriques de ce matériau sont très intéressantes pour la production de cellules photovoltaïques à grande échelle tout en gardant les coûts de production aussi bas que possible.

Dans ce qui suit dans ce chapitre ; nous donnerons une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces et qui sera suivie d'une étude bibliographique sur les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont le ZnO fait partie.

## **1.2 TECHNIQUES DE DEPOSITION DES COUCHES MINCES:**

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses. L'histoire des machines et de la technologie de dépôt de matériaux en couches minces a beaucoup évolué depuis les années soixante. Cela peut s'expliquer par la croissance de la demande industrielle de matériaux en couches minces. Parallèlement à la variété des méthodes de dépôt, les types de matériaux produits en couches minces ne font qu'augmenter : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs, alliages à mémoire de forme (AMF)..., leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie, biomédical... [32]. En plus, le développement d'un grand nombre de techniques d'analyse des surfaces, le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant sur le dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux. C'est pour cela que l'on parle de couches minces, dont l'épaisseur est de l'ordre du micron en général. Un des avantages de ces techniques qu'on peut optimiser au mieux l'utilisation de la matière première [33].

## **1.3 METHODES D'ELABORATION DES COUCHES DE ZnO :**

A ce jour pratiquement toutes les techniques de dépôt ont été utilisées pour élaborer des couches minces de ZnO [28]. Nous citons, ci-dessous, les techniques les plus connues:

L'évaporation sous vide [34, 35, 36,37].

L'ablation laser [38,39, 40,41].

La pulvérisation cathodique (sputtering) [42, 43, 44, 45].

Le dépôt chimique en phase vapeur (« CVD ») [46].

Sol-Gel [47].

Spray [48].

Nous décrivons brièvement ces méthodes et nous mentionnons aussi leurs limitations relatives au dépôt de ZnO.

### **1.3.1 EVAPORATION :**

#### **1.3.1.1 Définition :**

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir, Fig. 1.1. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [49]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: Le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [49]; Nous décrivons, ci-après, les types les plus utilisées pour la déposition de ZnO en couches minces.

Les méthodes de chauffage en évaporation sous vide.

**Figure. 1.1 :** Schéma de principe de l'évaporation.

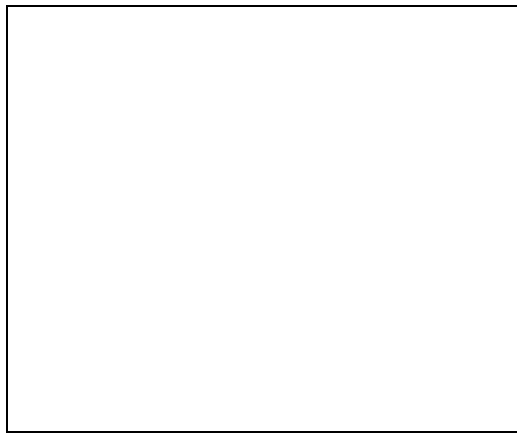
### **1.3.1.2 Ablation laser :**

#### 1.3.1.2.1 Principe :

Dans une chambre sous vide secondaire, une cible est soumise à des pulses laser dont la fluence et l'intensité permettent l'ablation du matériau la composant. Des particules ionisées de haute énergie cinétique ( $> 1\text{eV}$ ) sont alors éjectées avec une distribution spatiale de la forme d'une plume, Fig. 1.2 [50].

#### 1.3.1.2.2 Conditions d'expérience :

D'après les références [27,51], un faisceau laser excimère KrF ( $\lambda=248\text{nm}$ ,  $\tau_p =25\text{ns}$ ), d'une densité d'énergie maintenue à  $1\text{ J/cm}^2$  irradie la cible qui est composé d'une poudre de ZnO de grande pureté (~99%); la distance cible-substrat est maintenu à 5cm. Avant l'introduction de  $\text{O}_2$ ; le vide, réalisé à l'aide d'une pompe turbo moléculaire, est de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr. La fréquence d'ablation du matériau par le laser est de 5 Hz pour un temps d'exposition de 30min. Au cours du dépôt, la température du substrat peut atteindre  $750\text{ }^\circ\text{C}$  tandis que la pression du gaz ambiant (Oxygène) est de l'ordre de 1- 2 mTorr.



**Figure 1.2 :** Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser.

### **1.3.1.3 L'évaporation réactive :**

#### 1.3.1.3.1 Principe :

Le chauffage de l'évaporant à haute température provoque souvent une décomposition partielle ou totale de la molécule. On observe généralement dans la couche déposée une perte de l'élément le plus volatil surtout si celui-ci est un gaz à l'état pur ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Pour conserver

la stœchiométrie, on doit compenser cette perte par l'évaporation réactive ; on introduisant l'élément déficitaire sous forme de gaz réactif dans l'enceinte d'évaporation. C'est le cas de nombreux oxydes pour lesquels on peut introduire un flux d'oxygène dont le débit et la pression doivent être ajustés en réaction d'oxydation qui se produit en général au niveau du substrat. Notons que la température du substrat joue un rôle très important dans le mécanisme de dépôt [52].

#### 1.3.1.3.2 Conditions d'expérience :

Le zinc est fourni par évaporation directe à une température de (450-550 °C) mais l'oxygène est introduit dans l'enceinte de dépôt, préalablement vidée jusqu'à  $3.10^{-3}$  mbar, grâce à un système de pompage. L'ionisation des espèces réactives est provoquée par une décharge électrique de puissance. La distance inter électrodes est de 3 cm [53].

#### **1.3.1.4 L'évaporation directe à deux étapes :**

##### 1.3.1.4.1 Principe et conditions :

Les films de Zn sont déposés par évaporation directe de Zn sur des substrats de verre portés à 200 °C. La pression dans la chambre est de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa. Après le dépôt, les films seront oxydés dans un four thermique. Afin d'empêcher l'évaporation du Zn, on traite les échantillons avec un recuit par étapes comme suit :

La première étape est effectuée dans une atmosphère à oxygène ambiant à 300 °C pendant 2h. Elle sera suivie par les recuits, sous oxygène, suivants 600 °C, 700 °C, 800 °C et 900 °C, respectivement [54].

#### **1.3.2 PULVERISATION CATHODIQUE :**

##### **1.3.2.1 Définition :**

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible solide suite à son bombardement par les atomes ionisés d'un gaz neutre. Le transport de ces atomes éjectés jusqu'au substrat ou ils se déposent permet l'obtention d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une configuration de réacteur à électrodes planes et parallèles dont l'une forme le porte cible et l'autre le porte substrat. Les ions sont créés à partir d'une décharge électrique dans un gaz rare

(argon généralement) Fig. 1.3. Cette décharge qui ionise l'argon et déclenche la formation d'un plasma (électrons, ions, neutres) est obtenue par l'application d'un potentiel entre les électrodes. Une tension variant de 500 à 5000 volts sur la cible tandis que la porte substrat est reliée à la masse. L'entretien du plasma est assuré par les électrons secondaires émis par la cible et qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et ainsi entretiennent le plasma par des collisions. En somme pour que le plasma soit entretenu, il est nécessaire de créer suffisamment d'électrons secondaires [24, 50, 52]. Parmi les différents types de pulvérisation utilisés, Le Magnétron est la méthode la plus répandue.



**Figure 1. 3 :** Schéma conventionnel d'un pulvérisateur cathodique.

### **1.3.2.2 Magnétron DC :**

#### 1.3.2.2.1 Principe :

La décharge électrique continue (d.c) est obtenue par application d'une tension continue  $V$  sur l'électrode qui crée un champ électrique. L'addition d'un aimant sur cette électrode crée un champ magnétique et la combinaison des deux oblige les électrons à suivre un trajet non linéaire, généralement spiroïdal ou cycloïdal, ce qui provoque beaucoup plus de collisions avec l'argon et augmente son taux d'ionisation [55].

#### 1.3.2.2.2 Conditions d'expérience:

Dans le cas particulier d'élaboration de couches de ZnO, on utilise une cible de Zinc, l'atmosphère dans laquelle s'effectue de pulvérisation doit être composée à 100 % d'oxygène. Ce dernier s'associe, après la pulvérisation, aux atomes de Zinc pour former les molécules de

ZnO. La pression durant la déposition est de  $8.10^{-3}$  mbar, tandis que le vide dans l'enceinte est de l'ordre de  $5.10^{-7}$  mbar [22].

### **1.3.2.3 Pulvérisation radiofréquence:**

#### 1.3.2.3.1 Principe:

Les systèmes de pulvérisation fonctionnent en général sous courant continu, toutefois on peut aussi les faire fonctionner sous courant radio fréquence pour mieux contrôler les phénomènes de polarisation du substrat [56]. L'intérêt de l'emploi d'une tension HF (13.56 MHz) nous permet de déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible [24,56]. Dans une décharge d.c, la différence de mobilité entre les ions et les électrons crée une auto polarisation négative sur la surface isolante en contact avec le plasma et provoquerait l'extinction du plasma.

#### 1.3.2.3.2 Conditions d'expérience:

Dans une atmosphère d'argon, on utilise une cible de ZnO. La pression durant la déposition est variée entre  $8.10^{-3}$  mbar et  $22.10^{-3}$  mbar ; le vide de l'enceinte est de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar [22].

### **1.3.2.4 Pulvérisation réactive :**

#### 1.3.2.4.1 Principe :

Cette technique procède de la pulvérisation d'une cible solide dans un gaz chimiquement actif. Il se produit dans la décharge, ou plus particulièrement sur la surface de la cible, une réaction chimique entre le matériau de l'électrode et les molécules du gaz réactif ; et nous pouvons alors, soit recueillir les produits de cette réactions sur des substrats, soit exploiter directement les modifications chimiques superficielles de la cible.

Parmi les avantages de cette technique ; les composés complexes peuvent être formés à partir de cibles métalliques dont la fabrication est faciles [52].

#### 1.3.2.4.2 Conditions d'expérience :

En utilisant une cible de Zinc dans un plasma d'argon et d'oxygène avec une composition égale à (50 : 1). L'oxygène s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. Le champ électrique d.c est de 6.5 KV avec un courant de 50 à 60 mA. La distance

cible-substrat est de 3 cm et une pression, durant la déposition, égale à  $3.10^{-3}$  Torr. Dans certains cas, un flux d'oxygène peut être introduit dans le réacteur pour moduler la stœchiométrie des films déposés [57].

### **1.3.3 SOL-GEL :**

#### **1.3.3.1 Principe :**

Le principe de base du procédé sol-gel (correspondant à l'abréviation de «solution-gélification») est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante [58].

Les techniques de *spin-coating* et de *dip-coating* sont les plus connues et les plus utilisées Fig. 1.4. Pour le *dip-coating*, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/mn) d'un substrat immergé préalablement dans le sol.

Le procédé de *spin-coating* consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Généralement, ce procédé est décrit par quatre étapes. Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur le substrat immobile. Puis le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale. L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge. Enfin, le solvant s'évapore et le gel se forme [59].

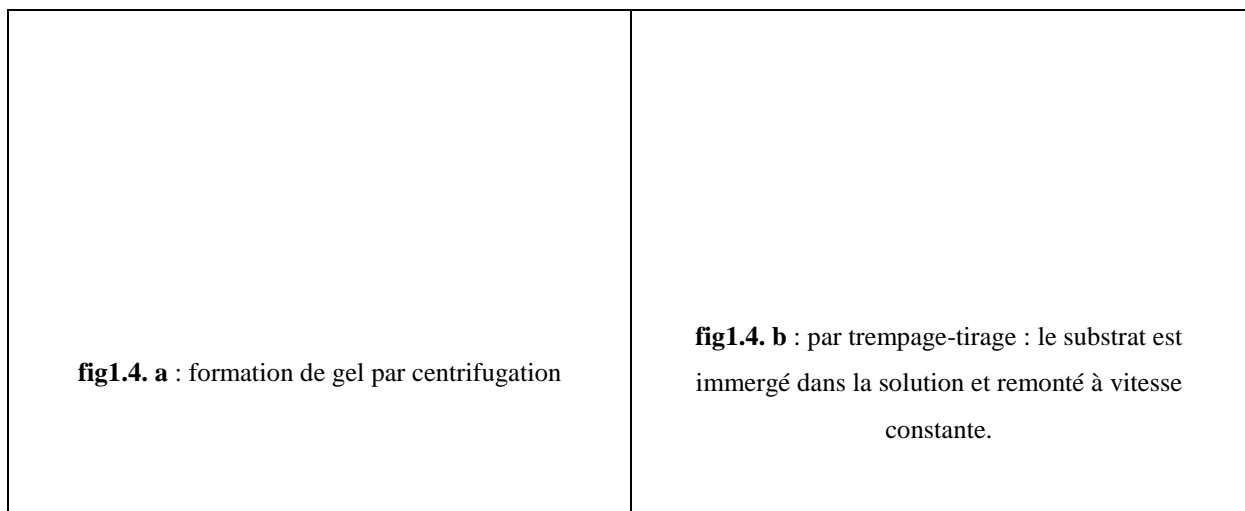
#### **1.3.3.2 Conditions d'expérience :**

Une solution d'acétyl acétonate de zinc (0.05M) diluée dans l'acétyl acétone (0.5M) à 50 °C. L'addition de diéthylamine (0.07) est, d'une part, nécessaire pour compléter la dissolution d'acétyl acétonate dans l'acétyl acétone et, d'autre part, pour maintenir la stabilité de solution durant une période de temps étendue. Le Sol s'est avéré fortement sensible à l'eau, pour cela il est stocké dans un récipient hermétique de polypropylène. La récupération du Sol pour le dépôt de la couche mince passe par le processus suivant : le Sol (environ 1,1 M/l), dilué jusqu'à 0.45 M/l avec de l'acétyl d'acétone se fait tourner, pendant 5 secondes, sur un substrat ayant une vitesse de rotation de 2500 r.p.m. (1 r.p.m = 0,1047 radian/sec [60]). Le résultat de cette dernière étape est la formation du gel. Juste après le dépôt et pour éliminer les produits organiques, les films seront directement



insérés, pendant 5 minutes, dans un four préchauffé à 400 °C. Un tel chauffage rapide rapporte la microstructure homogène et réduit la possibilité de formation de toute phase intermédiaire métastable. Pour obtenir les films, le gel et les cycles de séchage sont répétés. Enfin, un processus de recuits des films à l'air et aux températures s'étendant de 650 à 800 °C [47].

Le cycle comprenant les étapes: *Tirage ou centrifugation*  $\rightleftharpoons$  *séchage*  $\rightleftharpoons$  *recuit* ; peut être répété plusieurs fois pour l'obtention d'un film final multicouches.

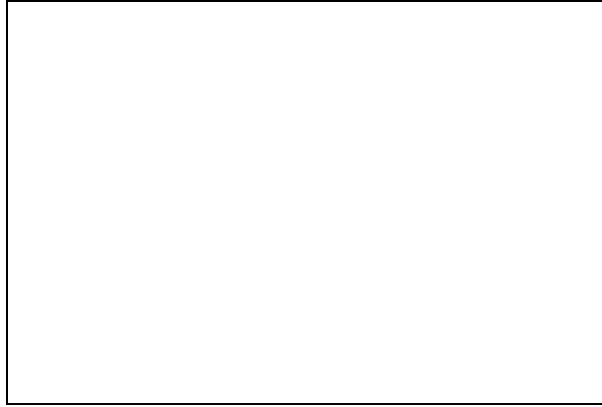


**Figure 1. 4** : Principe de dépôt de couches minces par voie sol-gel.

### 1.3.4 DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD) :

#### 1.3.4.1 Principe:

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface elle-même Fig. 1.5. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors de réacteur. Les dépôts se font à pression variable, mais il faut systématiquement un apport énergétique pour favoriser ces réactions. La réaction est activée par la température du substrat qui doit être chauffé à une température en rapport avec le matériau déposé [52].



**Figure 1. 5 :** Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD).  
Réacteur à parois chaudes.

#### **1.3.4.2 Conditions d'expérience :**

Les films ont été préparés à une température du substrat de 500 °C en employant N<sub>2</sub> en tant que gaz porteur. L'acétyl acétonate de Zinc, a été employé comme matériau de source. Les composés de la source ont été vaporisés et transportés avec de l'azote vers un bec de type fente (0.5mm x 20mm). Le mélange gazeux constitué d'azote et d'éléments de la source est éjecté, sous la pression atmosphérique, du bec sur les substrats. Le débit du gaz porteur N<sub>2</sub> est de 1.6 dm<sup>3</sup>/min ; la température d'évaporation est égale à T=115 °C tandis que la distance bec-substrat est fixée à 2cm [46].

### **1.4 LES OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS (TCO) :**

Il existe une famille d'oxydes qui, en plus d'être transparents, peuvent devenir conducteurs (de type n) s'ils possèdent un excès d'électrons dans leur réseau. Cet excès d'électrons peut être créé soit par des défauts de structure induisant un déséquilibre dans la stœchiométrie de l'oxyde, soit par un dopage approprié [61]. On appelle ces oxydes des oxydes transparents conducteurs (TCO). Ces TCO possèdent un gap élevé et sont en fait des semiconducteurs dégénérés, c'est-à-dire que leur niveau de Fermi se situe tout proche de la bande de conduction (BC), voire même à l'intérieur de cette bande, pour les TCO fortement dopés. Cela signifie que la BC est déjà bien remplie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs. De plus, le gap élevé des TCO (> 3 eV) les empêche

d'absorber les photons ayant une énergie inférieure à ce gap, et donc les rend transparents à la lumière visible.

Les principaux TCO utilisés en tant qu'électrodes transparentes pour les cellules solaires ont été pendant longtemps le SnO<sub>2</sub> et l'ITO. Depuis les années 80, un troisième TCO est de plus en plus utilisé pour ces applications, c'est l'oxyde de zinc (ZnO) [33]. Ce dernier TCO constitue le point central de ce travail de thèse.

## **1.5 L'OXYDE DE ZINC (ZnO):**

### **1.5.1 LE CHOIX DU ZnO :**

Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxiques (contrairement, par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur Terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. De plus, le ZnO, lorsqu'il est exposé à un plasma d'hydrogène, il est beaucoup plus stable que le SnO<sub>2</sub> et l'ITO, dont la transmission optique est dégradée par ce plasma [2, 62]. Comme les couches de silicium sont, dans beaucoup de cas, déposées sur la couche de TCO, celle-ci est donc obligatoirement exposée à ce genre de plasma.

### **1.5.2 LE CHOIX DU PROCEDE DE DEPOT :**

Jusqu'à aujourd'hui, L'élaboration des couches de ZnO utilisées en tant que TCO pour les cellules solaires ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels énormes. Pour cette raison, la méthode de dépôts par projection pyrolyse dite spray pyrolyse où pulvérisation pneumatique [8] où pulvérisation chimique réactive en phase liquide [63] de précurseurs dissous dans l'eau se présente comme une alternative ayant les avantages :

- Mise au point relativement simple et réalisable en Algérie.
- Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.
- Donne des résultats satisfaisants.

Toutes ces considérations nous ont amenés à opter pour cette technique comme moyen d'élaboration des couches minces au niveau de l'Université de Biskra. Notre travail de recherche consiste, en première étape, à réaliser le banc de dépôt et effectuer des essais de déposition des couches. La deuxième étape sert à l'optimisation des conditions et des paramètres de dépositions et qui se justifie par l'étude des caractéristiques des couches de ZnO ainsi obtenues.

### **1.5.3 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES PROPRIÉTÉS DE ZnO :**

#### **1.5.3.1 Propriétés cristallographiques :**

C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite Fig. 1.6. Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène. Il est anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe C. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression sont  $a=3.2497 \text{ \AA}$  et  $c=5.2042 \text{ \AA}$  [64].

La structure de wurtzite peut être décrite en tant que deux réseaux HC qui sont insérés l'un dans l'autre. Le réseau d'O est déplacé d'une fraction de 0,38 de la taille d'une cellule d'unité dans la direction . Ce déplacement est effectué par rapport au réseau Zn. Tous les atomes de ZnO ont la coordination tétraédrique avec quatre voisins les plus proches de l'opposé type [64].



**Figure 1. 6 :** structure wurtzite de ZnO

Les atomes Zn sont gris foncé et les atomes O sont noirs.

### 1.5.3.2 Propriétés optoélectriques :

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de zinc en position interstitielle [64, 33, 65,66], a large gap direct (3,436 à 0 K et 3.2 eV à la température ambiante) [67]. Ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène [7], ou par dopage approprié [1], et en particulier, par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire. Ce dopage modifie également ses propriétés optiques [68, 69].

Le ZnO possède une résistivité faible qui peut s'étendre jusqu'à  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  selon le mode de déposition et une transmittance supérieure à 83% dans le spectre visible.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons récapitulé l'ensemble des caractéristiques physico- chimiques de ZnO.

**Tableau 1.1** : Caractéristiques physico-chimiques de ZnO [69, 70, 71,72].

Nom Chimique	Formule Chimique	Couleur	Structure cristallographique	Masse moléculaire (g/mol.)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Point de fusion (°C)	énergie de liaison excitonique (meV)
Oxyde de zinc(zincite)	ZnO	blanc	Hexagonale Wurtsite	81,389	5,642	1975	60

Parmi les multiples applications de ce matériau dans les dispositifs optoélectroniques nous citons :

- \* Cellules solaires (les électrodes transparentes) [73, 74, 75, 76, 77].
- \* Les media acousto-optiques et les varistances [78, 79].
- \* Détecteurs de gaz (les senseurs de gaz conducteurs) [80, 22, 81].
- \* Guides d'ondes optiques [82].
- \* Protecteur de pression [83, 84].
- \* Oscillateurs ultrasoniques et transducteurs piézoélectriques [84].
- \* Détecteurs dans le laser à (U.V) et les photos détectrices [27].
- \* Des couches transparentes et antiréflexives [85].
- \* Les cellules photo électrochimique et les dispositifs d'affichage [23, 86, 87].

## 1.6 INFLUENCE DU PROCEDE SUR LES PROPRIETES DES COUCHES ZnO :

Sur le tableau ci-dessous, nous résumons les caractéristiques de ZnO obtenues selon les différentes méthodes en indiquant la température de substrat nécessaire et l'épaisseur.

**Tableau1. 2 :** Propriétés typiques de ZnO élaboré avec différentes méthodes.

Procédé		Température De substrat (°C)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Transmission (%)	Résistivité $\rho$ ( $\Omega\text{-cm}$ )	Gap optique $E_g$ (eV)
Ablation Laser <sup>[27]</sup>		25-750	0,3-0,5	80-90		3,25-3,3
Sol-Gel <sup>[47]</sup>		500-800	0,25	80-90	3,8	~3,25
CVD <sup>[46]</sup>		500	~0,3	>80	-	-
Pulvérisation	Magnétron DC <sup>[22]</sup>	25-400	1	-	-	-
	Magnétron RF <sup>[88]</sup>	80-160	1	-	$10^{-3}-10^{-4}$	-
	Sputtring réactif DC <sup>[58, 88]</sup>	50-60	0,05-0,2	-	$>10^2$	-
Evaporation réactive <sup>[53, 88]</sup>		20-80	1	80	$6.10^{-4}-10^{-6}$	
Evaporation directe -deux étapes- <sup>[54]</sup>		200	0,6	-	-	3,32-3,37

Nous avons vu dans ce chapitre que la réalisation de dépôt de ZnO peut se faire par différentes techniques, mais la qualité n'est pas toujours la même. Il faut donc se rendre à l'évidence qu'il n'existe pas un ZnO unique, mais une famille ; dont les propriétés varient entre les limites plus ou moins définies. Les résultats les plus variés ont été rapportés, selon

la technique utilisée et l'auteur [31]. Même pour une méthode de dépôt donnée, les écarts entre les propriétés mesurés dans différents laboratoires sont souvent considérables. Ceci peut être causé soit par les différences dans les géométries du banc de dépôt soit par les paramètres de contrôle. C'est dans ce contexte que se situe notre travail de recherche et qui consiste à mettre au point un banc d'élaboration de couches minces utilisant la procédure de spray pyrolyse et à effectuer des dépôts de couches de ZnO pour montrer la fiabilité du banc expérimental et établir ses caractéristiques importantes en vue de l'optimiser. Pour valider tout cela, il est donc nécessaire de caractériser les couches obtenues et de comparer les résultats à ceux d'autres auteurs.