

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L 'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



N° d'ordre :.....

Série :.....

**Université Mohammed Seddik**

**BENYAHIA - Jijel**

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département : Electronique**

**Thèse Présentée**

Pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Spécialité : Electronique

**Par : Layoul Hanane**

**Thème :**

**Elaboration et structuration des couches minces de matériaux  
semiconducteurs (ZnO) pour la réalisation des composants  
photoniques**

Soutenue le : **10/12/2022**      Devant le Jury composé de :

Ms. Mezdour DouniaZed	Professeur	Université de Jijel	Président
Ms. Meriche Faiza	Professeur	Université de Jijel	Rapporteur
Mr. Boudine Boubekour	Professeur	Université de Constantine 1	Examineur
Mr. Chelouche Azedine	Professeur	Université de Béjaia	Examineur
Mr. Zaabat Mourad	Professeur	Université d'Oum El Bouaghi	Examineur
Mr. Beghoul Mahmoud Riad	MCA	Université de Jijel	Examineur



## ***Remerciements***

Le travail de la présente thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'étude des Matériaux (LEM) de l'université Mohammed Seddik BenYahia de Jijel et au laboratoire de Micro et Nanofabrication (LMN) de l'Institut national de la recherche scientifique, Centre énergie, Matériaux et Télécommunications (INRS-EMT) au Canada.

En tout premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout puissant, de m'avoir donné de la force pour survivre, ainsi que l'audace et le courage pour dépasser toutes les difficultés et accomplir ce travail de thèse.

C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Madame **Meriche Faiza**, professeur à l'Université de Mohammed Seddik BenYahia de Jijel, directrice du laboratoire d'étude des Matériaux (LEM), pour avoir proposé et dirigé ce travail efficacement. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines, sa disponibilité et son aide précieuse au quotidien en font un encadrant exceptionnel.

Je suis très reconnaissante à Madame **Mezdour DouniaZed**, Professeur à l'Université de Mohammed Seddik BenYahia de Jijel, pour avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Boudine Boubekour**, Professeur à l'Université de Constantine 1, Monsieur **Chelouche Azedine**, Professeur à l'Université de Béjaïa, Monsieur **Zaabat Mourad**, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi, et Monsieur **Beghoul Mahmoud Riad**, Maître de conférences à l'Université de Mohammed Seddik BenYahia de Jijel, pour avoir accepté de rapporter ce travail.

J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance au Professeur **Chaker Mohamed**, directeur du laboratoire de Micro et Nanofabrication (LMN) au Canada, de l'opportunité exceptionnelle qu'il m'a offerte en m'acceptant en tant que stagiaire international à l'INRS-EMT et pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce stage au sein de laboratoire LMN de très haut niveau.

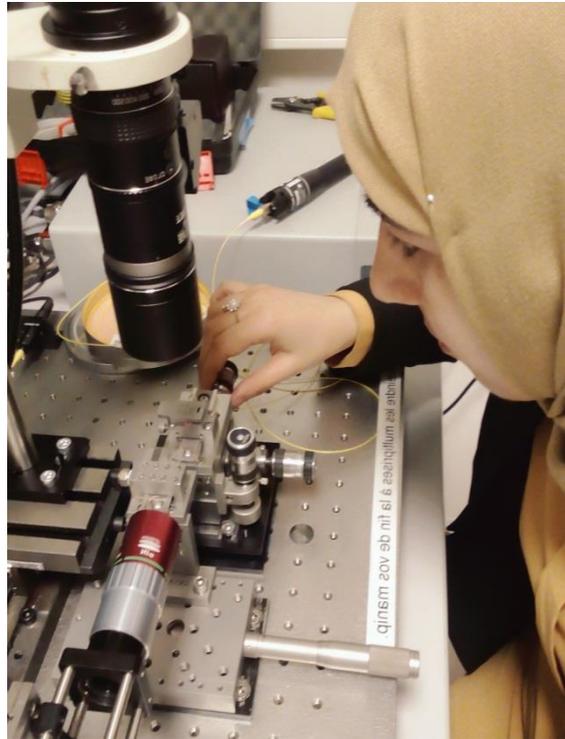
Je souhaite remercier Monsieur **Le Drogoff Boris**, responsable du Laboratoire de Micro et Nanofabrication (LMN), qui s'est toujours rendu disponible pour me superviser au quotidien tout au long de ce stage. Son implication constante dans le projet, sa rigueur scientifique et sa patience m'ont permis de progresser notablement en vue de devenir chercheur.

Je voudrais remercier profondément Monsieur **Vitrant Guy** Professeur au laboratoire Hyperfréquences et caractérisation (IMEP-LAHC) de l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique en France d'avoir m'accordé un stage d'un mois dans ce centre de très haut niveau, et pour m'avoir apporté toute son énergie ainsi que son dynamisme tout au long de ce stage.

Toute ma reconnaissance à **mes parents et toute ma famille**. Nombreux êtes-vous à avoir un impact direct ou indirect sur le cours de ce travail de thèse et sur ma vie en général. Pour ma croissance, pour mon progrès, dans la joie et dans les peines vous étiez là. Je vous serai éternellement reconnaissant.

Enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

*A ma mère, à mon père*  
*A ma famille et à mes proches*



*«The expert in anything was once a beginner».*

*«Difficult roads often lead to beautiful destinations».*

*«Push yourself, because no one else is going to do it for you».*

## Symboles et Abréviations utilisés

ZnO	Oxyde de zinc
$n_a$	Indice de superstrat
$n$	Indice de guide
$n_s$	Indice de substrat
$\lambda$	Longueur d'onde
EBL	Lithographie électronique
ICP/RIE	Gravure plasma réactif à couplage inductif
MEB	Microscope électronique à balayage
TEM	Microscope électronique à transmission
RIE	Reactive Ion Etching
ECR	Electron Cyclotronic Resonance
DECR	Distributed Electron Cyclotronic Resonance
ICP	Inductively Coupled Plasma
DRX	Diffraction des rayons X
AFM	Microscopie à force atomique
UV-Visible- IR	Spectrophotométrie ultraviolette
m-lines	Spectroscopie des lignes noires
FWHM	Largeur à mi-hauteur
TE	Polarisation transverse électrique
TM	Polarisation transverse magnétique

## Liste des figures

- Figure. I.1. Représentation graphique de guide planaire.
- Figure. I.2. Différents profils d'un guide d'onde plan. (a) Guides d'ondes à saut d'indice; (b) Guides d'ondes à gradient d'indice.
- Figure I.3. Distribution du champ électrique pour différentes valeur de la constante de propagation.
- Figure I.4. Différents types de guides. (a) Guide ruban; (b) Guide en arête; (c) Guide en arête enterré; (d) Guide enterré, (e) Guide diffusé; (f) Guide diffusé enterré.
- Figure I.5. Types des cristaux photoniques. (a) 1D; (b) 2D; (c) 3D.
- Figure I.6. Plume de paon. L'encadre de droite est une image prise au microscope électronique à balayage de la coupe d'une barbule verte.
- Figure I.7. Structure unidimensionnelle.
- Figure I.8. Image MEB d'un réseau de Bragg.
- Figure I.9. Structures bidimensionnelles. (a) Réseau piliers; (b) Réseau de trous d'air.
- Figure I.10. Structure 2D. (a) Réseau carré ;(b) Réseau triangulaire ;(c) Réseau hexagonal.
- Figure I.11. Image MEB d'une structure 2D. (a) Réseau triangulaire; (b) Réseau carré.
- Figure I.12. (a) Schéma de fabrication de la Yablonovite; (b) Image MEB d'une structure Yablonovite en PMMA; (c) Image MEB d'une structure tas de bois en silicium.
- Figure I.13. Structures cristallines de ZnO. (a) Rocksalt; (b) Zinc blende; (c) Wurtzite.
- Figure I.14. Structure de bande du ZnO en phase Würtzite.
- Figure I. 15. Dispersion des indices de réfraction dans un cristal de ZnO. (a)  $n_e$ ; (b)  $n_o$ .
- Figure II.1. Principe de la lithographie électronique.
- Figure II.2. Photo de VB6 UHR EWF installée en zone lithographie de la salle blanche du LMN.
- Figure II.3. Colonne électronique du système d'exposition VB6 UHR-EWF.
- Figure II.4. Mode d'exposition utilisée. (a) raster et (b) vector.
- Figure II.5. Découpage de champ d'exposition.
- Figure II.6. Mécanismes de gravure plasma.
- Figure II.7. Profils de gravure. (a) Isotrope; (b) Anisotrope.
- Figure II.8. Schématisation de rapport d'aspect selon les dimensions des motifs. (a) Rapport d'aspect élevé; (b) Rapport d'aspect faible.
- Figure II.9. Différents types de réacteurs plasmas. (a) RIE; (b) ECR; (c) DECR; (d) ICP.
- Figure II.10. Photographie du bâti de plasma RIE model Plasmalab 80 Plus d'Oxford (LMN-INRS).
- Figure II.11. Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques, la différence de chemin optique est représentée en vert.
- Figure II.12. Diffractomètre X'pert pro Pan-Analytical.
- Figure II.13. L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.
- Figure II.14. Poire de diffusion.
- Figure II.15. Microscope électronique à balayage modèle Jeol JSM-7401F (LMN).
- Figure II.16. Schéma de principe d'un microscope à force atomique.
- Figure II.17. Microscopie à force atomique. (a) D3100 Bruker; (b) Digital Nanoscope Dimension 3100; (c) Nanosurf easyScan 2.
- Figure II.18. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.
- Figure II.19. Microscopie à force atomique modèle UV 3101 PC type Shimadzu.

Figure II.20. Schéma du couplage par prisme utilisé en spectroscopie m-lines.

Figure II.21. Dispositif expérimental de la spectroscopie m-Lines.

Figure II.22. Metricon-Modèle 2010/M.

Figure III.1. Organigramme du procédé de dépôt des couches minces ZnO pures et dopées en Al.

Figure III.2. Diffractogrammes DRX des couches minces ZnO pures et dopées 2 et 4 at. % Al.

Figure III.3. Evolution du pic de diffraction (002) des films ZnO en fonction du taux de dopage en Al.

Figure III.4. Evolution de la taille des cristallites et du paramètre de maille c en fonction du taux de dopage.

Figure III.5. Images AFM 3D des couches ZnO non dopées et dopées aluminium : (a) 0 at.% ; (b) 2 at. % et (c) 4 at.%.

Figure III. 6. Spectres de transmittance des couches minces AZO.

Figure III. 7. Calcul du gap optique par la méthode de la dérivée de la transmittance des films minces de ZnO pour différents taux de dopage en Al.

Figure III.8. Spectres des modes guidés en en polarisation TE (à  $\lambda = 632.8$  nm) des couches minces AZO.

Figure III.9. Spectres des modes guidés en polarisation TM (à  $\lambda = 632.8$  nm) des couches minces AZO.

Figure III.10. Puissance électromagnétique dans un guide d'onde air/ZnO/verre pour les modes  $TE_0$  et  $TM_0$ .

Figure III.11. Illustration du processus de fabrication des structures photoniques.

Figure. III.12. Structures photoniques : (a) guide ruban de 10  $\mu\text{m}$  de largeur et (b) réseau de trous de maille triangulaire.

Figure IV.1. Bâti de pulvérisation cathodique en RF model CMS-18 de Kurt J. Lesker (LMN).

Figure IV.2. Spectre DRX de la couche ZnO.

Figure IV.3. Spectre des modes guidés en TE et en TM (à  $\lambda = 632.8$  nm) de la couche mince ZnO.

Figure IV.4. Illustration du processus de fabrication des lignes périodiques.

Figure IV.5. Images MEB en coupe transversale des motifs dans la résine. Tranchées de : (a) 0.1  $\mu\text{m}$ ; (b) 0.2  $\mu\text{m}$ ; (c) 0.3  $\mu\text{m}$ ; (d) 0.4  $\mu\text{m}$ ; (e) 0.5  $\mu\text{m}$  et (f) 0.6  $\mu\text{m}$ .

Figure IV.6. Images MEB en coupe transversale des lignes périodiques de différents largeurs après 191 s de gravure. Tranchées de : (a) 0.1  $\mu\text{m}$ ; (b) 0.2  $\mu\text{m}$ ; (c) 0.3  $\mu\text{m}$ ; (d) 0.4  $\mu\text{m}$ ; (e) 0.5  $\mu\text{m}$  et (f) 0.6  $\mu\text{m}$ .

Figure IV.7. Images MEB en coupe transversale des lignes périodiques de différents largeurs après 230 s de gravure. Tranchées de : (a) 0.4  $\mu\text{m}$ ; (b) 0.5  $\mu\text{m}$  et (c) 0.6  $\mu\text{m}$ .

Figure IV.8. Images MEB des guides d'ondes ruban de différentes largeurs. (a-b-c) 3  $\mu\text{m}$  ; (d-e-f) 5  $\mu\text{m}$  et (g-h-i) 7  $\mu\text{m}$ .

Figure IV.9. Images AFM-3D et profils des guides d'ondes ruban pour différentes largeurs. (a) 3  $\mu\text{m}$  ; (b) 5  $\mu\text{m}$  et (c) 7  $\mu\text{m}$ .

Figure IV.10. Banc utilisé pour caractériser le profil des modes guidés.

Figure IV.11. Difficulté de couplage de la lumière dans les guides d'ondes ruban.

Figure IV.12. Profils des modes fondamentaux  $TE_0$  et  $TM_0$  dans le guide ruban ZnO pour différentes largeurs. (a) 3 $\mu\text{m}$ , (b) 5  $\mu\text{m}$  et (c) 7  $\mu\text{m}$ .

Figure IV.13. Illustration du procédé de fabrication des trous d'air dans la couche de ZnO.

Figure IV.14. Position des structures sur l'échantillon.

Figure IV.15. Détermination de la dose d'exposition optimale.

Figure IV.16. Images MEB des nano-trous de ZnO après la gravure. (a-b) réseau carré; (c-d) réseau triangulaire et (e-f) réseau hexagonal.

Figure IV.17. (a) Image AFM des trous de ZnO pour la structure carrée. (b) Profile des trous.

## **Liste des tableaux**

- Table I.1. Comparaison entre les mécanismes quantiques et électromagnétiques.
- Tableau III.1. Paramètres structuraux des couches minces de ZnO.
- Tableau III.2. Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO non dopées et dopées aluminium.
- Tableau III.3. Valeurs du gap pour les couches minces AZO.
- Tableau III.4. Indices et épaisseurs des différentes couches minces AZO.
- Tableau III.5. Conditions de gravure des couches AZO.
- Tableau IV.1. Paramètres de dépôt par pulvérisation des films minces de ZnO.
- Tableau IV.2. Conditions d'exposition de la résine ma-N 2403 au faisceau électronique.
- Tableau IV.3. Conditions de gravure des couches ZnO.
- Tableau IV.4. Paramètres de simulation.
- Tableau IV.5. Les différentes dimensions des réseaux de trous réalisés.
- Tableau IV.6. Conditions d'exposition de la résine.
- Tableau IV.7. Images MEB des réseaux de trous obtenus avec différentes doses.
- Tableau IV.8. Conditions de gravure de tungstène et de ZnO.

# *Table des matières*

# Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I

### Généralités sur les structures photoniques

I.1. Les structures photoniques.....	4
I.1.1. Guides d'ondes.....	4
I.1.1.1. Guide d'onde plan.....	4
I.1.1.1.1. Définition.....	4
I.1.1.1.2. Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan : Traitement par les équations de Maxwell.....	6
I.1.1.1.3. Guides d'ondes plans à saut d'indice.....	6
I.1.1.1.4. Guides d'ondes plans à gradient d'indice.....	12
I.1.1.2. Guide d'onde canal.....	13
I.1.1.2.1. Définition.....	13
I.1.1.2.2. Modélisation du guide d'onde canal.....	14
I.1.1.2.3. Résolution de l'équation d'onde.....	17
I.1.2. Cristaux photoniques.....	17
I.1.2.1. Définition.....	18
I.1.2.2. Cristaux photoniques unidimensionnels .....	20
I.1.2.3. Cristaux photoniques bidimensionnels.....	21
I.1.2.4. Cristaux photoniques tridimensionnels.....	23
I.2. Matériaux : l'oxyde de zinc (ZnO).....	24
I.2.1. Intérêt technologique de ZnO .....	24
I.2.2. Propriétés de ZnO.....	24
I.2.2.1. Propriétés cristallographiques.....	24

I.2.2.2. Structure électronique de bande .....	26
I.2.2.3. Propriétés électriques .....	27
I.2.2.4. Propriétés optiques.....	27
I.2.3. Domaines d'applications.....	28
I.3. Conclusion.....	31
Bibliographie.....	32

## Chapitre II

### Outils de fabrication et de caractérisation de structures photoniques

II.1. Approches habituelles pour la réalisation de nanostructures.....	39
II.1.1. Approche bottom-up.....	39
II.1.2. Approche top-down.....	39
II.2. Lithographie en microélectronique.....	40
II.2.1. Lithographie électronique.....	40
II.2.1.1. Définition.....	40
II.2.1.2. Principe.....	41
II.2.1.3. Dispositif expérimental.....	42
II.2.1.4. Les éléments principaux d'un système EBL.....	43
II.2.1.5. Modes d'exposition.....	45
II.2.1.6. Conception des motifs et champ d'exposition .....	46
II.2.1.7. Résines photosensibles .....	47
II.2.1.8. Effets de proximité .....	48
II.3. Gravure plasma en microfabrication.....	39
II.3.1. Définition d'un plasma.....	50
II.3.2. Principe.....	50
II.3.3. Mécanisme de gravure.....	50

II.3.3.1. Gravure chimique.....	51
II.3.3.2. Gravure physique.....	51
II.3.4. Caractéristiques d'une gravure.....	53
II.3.5. Principaux réacteurs plasmas.....	55
II.3.6. Présentation du bâti ICP.....	56
II.3.7. Influence des différents paramètres sur la gravure.....	57
II.3.8. Différents gaz de plasmas utilisés pour la gravure du ZnO .....	59
II.4. Techniques expérimentales de caractérisation.....	59
II.4.1. Caractérisation morphologique et structurale.....	59
II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	59
II.4.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	61
II.4.1.3. Microscopie à force atomique (AFM).....	64
II.4.2. Caractérisation optique.....	66
II.4.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible- IR.....	66
II.4.2.2. Spectroscopie des lignes noires (m-Lines).....	67
II.5. Conclusion.....	71
Bibliographie.....	72

## Chapitre III

### Elaboration et structuration des couches minces ZnO déposées par voie sol gel

III.1. Préparation des couches et conditions de dépôt.....	78
III.1.1. Nettoyage des substrats.....	79
III.1.2. Préparation des solutions pures et dopées.....	79
III.2. Caractéristiques des couches minces .....	80
III.2.1. Caractérisation structurale.....	81

III.2.2. Caractérisation morphologiques.....	85
III.2.3. Caractérisation optique.....	87
III.2.3.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible- IR.....	87
III.2.3.2. Caractérisation optique guidée.....	90
III.3. Fabrication des structures photoniques .....	93
III.3.1. Procédure de fabrication.....	94
III.3.2. Résultats de fabrication .....	95
III.4. Conclusion.....	98
Bibliographie.....	99

## Chapitre IV

### Elaboration et structuration des couches minces ZnO déposées par pulvérisation cathodique

IV.1. Préparation des couches minces ZnO et conditions de dépôt.....	105
IV.1.1. Dispositif expérimental de dépôt.....	105
IV.1.2. Nettoyage des substrats.....	106
IV.1.3. Elaboration des échantillons.....	106
IV.2. Caractérisation des échantillons .....	107
IV.2.1. Caractérisation structurale.....	107
IV.2. 2. Caractérisation optique guidée.....	108
IV.3. Inscription des structures photoniques.....	109
IV.3.1. Structures unidimensionnelles 1D.....	109
IV.3.1.1. Lignes périodiques.....	109
IV. 3.1.1.1. Procédure de fabrication.....	109
IV.3.1.1.2. Résultats de la lithographie .....	111

IV.3.1.1.3. Résultats de la gravure.....	112
IV.3.1.2. Guides d'ondes ruban.....	116
IV.3.1.2.1. Fabrication.....	116
IV.3.1.2.2. Caractérisation des profils de modes guidés.....	118
IV.3.1.2.3. Modélisation des profils de modes optiques.....	119
IV.3.2. Structures bidimensionnelles 2D .....	122
IV.3.2.1. Procédure de fabrication.....	122
IV.3.2.2. Lithographie : condition et optimisation de dose.....	124
IV.3.2.3. Gravure.....	127
IV.4. Conclusion.....	131
Bibliographie.....	132
Conclusion générale.....	135

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

La micro et la nanostructuration des matériaux constitue un secteur éminemment stratégique en nanotechnologie et nanosciences. Ce secteur est à l'origine de l'accroissement, de façon exponentielle, de l'industrie de la microélectronique et de bouleversements économiques et sociétaux sans équivalent. L'intérêt de ces nanostructures réside dans deux points essentiels. D'une part, leur taille réduite de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde permet de leur donner de nouvelles propriétés optiques et électriques très intéressantes. L'étude de ces propriétés est gouvernée par la mécanique quantique. D'autre part, la capacité d'intégration des circuits fonctionnels et leurs performances en termes de rapidité et de complexité seront accrus considérablement.

Le développement des nanotechnologies a permis l'émergence de la nanophotonique. Dans ce contexte, l'apparition des cristaux photoniques et des technologies associées a permis la conception d'applications très performantes notamment le domaine des lasers et de cavités laser. Les cristaux photoniques sont des structures artificielles dont la constante diélectrique est modulée de façon périodique à l'échelle de la longueur d'onde dans une ou plusieurs directions de l'espace. Ces structures possèdent une propriété optique intéressante qui est la bande interdite photonique (BIP), dont laquelle aucun mode électromagnétique ne peut se propager. Cette propriété offre à ces structures la possibilité de contrôler et manipuler la lumière sans absorption. Le développement de ce nouveau type de matériau a ouvert la voie à un nouveau champ de recherche et à des possibilités d'applications très diverses.

La réalisation des dispositifs photoniques performants dépend fortement de quatre paramètres essentiels : la reproductibilité, le profil vertical, la surface lisse et le taux de réalisation élevé. Pour répondre à ces exigences, la lithographie électronique combinée avec la gravure sèche plasma constitue un bon choix ; ces deux techniques sont parfaitement adaptées pour ce type de nanofabrication.

La lithographie électronique (EBL) représente une étape primordiale dans le procédé de fabrication des micro et nanostructures. Elle présente plusieurs atouts. Le premier est son pouvoir de résolution de quelques dizaines de nanomètres. Un second avantage réside dans le fait qu'elle permet une écriture directe dans la résine, sans passer par la création de masques. Il existe deux grands systèmes de gravure plasma : la gravure ionique réactive (RIE) et la gravure par faisceau d'ions. Parmi les systèmes RIE, les gravures à haute densité de plasma sont devenues les techniques de choix pour

leur grande vitesse de gravure et les faibles dommages sur la surface de l'échantillon. Des plasmas à source ICP (Inductively Coupled Plasma) génèrent des densités d'ions trois à quatre fois supérieures aux systèmes RIE et offre la possibilité de contrôler indépendamment l'énergie et la densité des ions.

Grace à ces nombreux avantages, l'oxyde de zinc se présente comme un bon candidat pour la fabrication des dispositifs photoniques tels que les diodes électroluminescentes dans l'ultraviolet et le bleu, les lasers, les capteurs/détecteurs, les fenêtres de cellules solaires, les guides d'ondes optiques et commutateurs optiques, etc... De plus, les méthodes de dépôt utilisées pour l'élaboration des couches minces de ZnO de bonne qualité cristalline et orientées selon l'axe c sont plus simples à mettre en oeuvre que pour les couches épitaxiales de GaN. On peut citer par exemple la pulvérisation cathodique, l'ablation laser, le procédé sol gel et les méthodes de synthèse hydrothermique. Elles sont considérées comme des méthodes rapides, économiques et plus accessibles pour obtenir des couches minces homogènes.

L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer des couches minces ZnO de bonne qualité cristalline et optique et de réaliser des structures unidimensionnelles (guides d'ondes ruban) et bidimensionnelles (cristaux photoniques) dans ces couches minces.

Les étapes de la démarche suivie pour réaliser ce travail de thèse sont énumérés comme suit :

1. Elaborer des guides d'ondes planaires en déposant des couches minces de ZnO sur des substrats possédant des indices de réfraction inférieurs à celui du ZnO.
2. Etudier les propriétés structurales et optiques linéaires des couches obtenues. Le but est d'avoir des couches avec de bonnes propriétés guidantes.
3. Réaliser des structures photoniques 1D (micro-guides) et 2D (réseaux de trous) par la technique de lithographie électronique (EBL) et la gravure sèche « Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching » (ICP/RIE). Etudier l'influence des paramètres d'exposition de résine et de structuration sur la qualité des motifs dans le but d'évaluer l'applicabilité de cette technique pour la fabrication des structures photoniques et de trouver les paramètres expérimentaux optimaux de structuration.
4. Analyser et caractériser les structures obtenues.

Notre thèse est structurée en une introduction, quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est une introduction aux concepts de base utilisés dans cette thèse. La première partie aborde la théorie et les types des guides d'ondes optiques et des cristaux photoniques. La deuxième partie présente le matériau utilisé pour la réalisation de structures périodiques unidimensionnelles et bidimensionnelles. Il montre l'intérêt technologique de l'oxyde de zinc pour

l'optoélectronique, leurs différentes propriétés ainsi que les principales applications déjà réalisées sur ce type de matériau.

Ayant choisi de fabriquer les structures photoniques par une approche top-down, le deuxième chapitre, lui, décrit les moyens et les techniques mis en œuvre pour réaliser ce travail de thèse. A savoir, les outils de lithographie électronique utilisés, les étapes de création des motifs dans la résine, le procédé et les mécanismes de gravure plasma et finalement les techniques de caractérisation structurale, morphologique et optique utilisées.

Le chapitre trois est consacré à la déposition des couches minces ZnO : Al par la technique sol-gel « spin-coating » sur des substrats en verre. Nous étudions l'influence de l'ajout du dopant aluminium (Al) sur les propriétés structurale, morphologique et optique des couches minces synthétisées. Ensuite, nous présentons les résultats de la faisabilité des structures photonique de taille sub-micrométrique par lithographie électronique (EBL) et gravure ionique réactive à couplage inductif (ICP/RIE) sur la couche mince ZnO : Al 2%.

Le développement d'un procédé de fabrication simple et reproductible, la fabrication des nanostructures photonique 1D et 2D (des guides d'ondes rubans et des nano-trous) sur des films minces ZnO déposés par pulvérisation cathodique RF magnétron sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si et des substrats de quartz, l'optimisation des paramètres de l'exposition des électrons notamment la dose, et l'étude de leurs caractérisations structurale et optique font l'objet du quatrième chapitre.

Enfin, le travail s'achève avec une conclusion dans laquelle sont rappelés les principaux résultats obtenus.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur les structures photoniques*

# Chapitre I

## Généralités sur les structures photoniques

Ce chapitre de rappels est scindé en deux parties distinctes. La première partie englobe la présentation des principes de bases qui gouvernent la propagation des ondes électromagnétiques dans les structures photoniques ; les guides d'ondes et les cristaux photoniques.

Alors que la deuxième partie est réservée à l'exposition des principales propriétés structurales et physiques et les applications de matériau utilisé pour la fabrication de nos structures photoniques à savoir l'oxyde de zinc (ZnO).

### I.1. Les structures photoniques

#### I.1.1. Guides d'ondes

L'utilisation de la lumière pour des applications optoélectroniques fait souvent appel à des guides d'ondes. Un guide d'ondes optique est défini comme une structure permettant de confiner et de guider de la lumière. Il s'applique dans des fonctions de couplage, de modulation, de multiplexage et d'amplification. En principe l'effet de confinement dans un guide donne lieu à de grandes densités d'énergie pour de faibles puissances de pompe. Cela ouvre la voie à la réalisation de divers composants optoélectroniques.

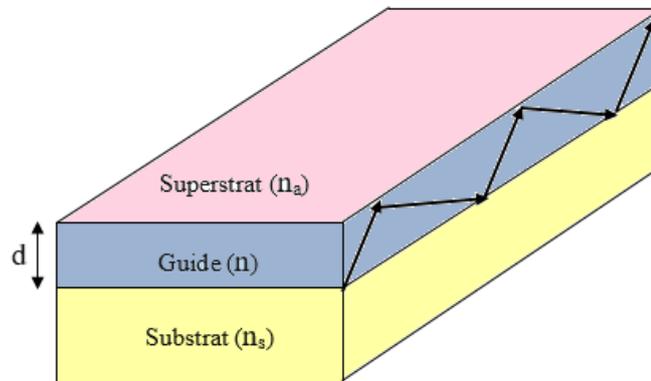
##### I.1.1.1. Guide d'ondes plan

###### I.1.1.1.1. Définition

En optique intégrée, les guides d'ondes plans constituent les cellules de base d'une chaîne optoélectronique [1-4]. Ils permettent l'interconnexion entre différents composants : émetteurs, modulateurs, filtres, coupleurs, détecteurs etc.... [5, 6].

La configuration la plus simple d'un guide d'onde plan est un empilement de trois couches de matériaux d'indices de réfraction différents. Un milieu d'indice  $n_a$  nommé superstrat qui est en général

de l'air ( $n_a = 1$ ), une zone guidante, d'épaisseur  $d$  et d'indice  $n$ , et un milieu d'indice  $n_s$  appelé substrat (figure I.1).



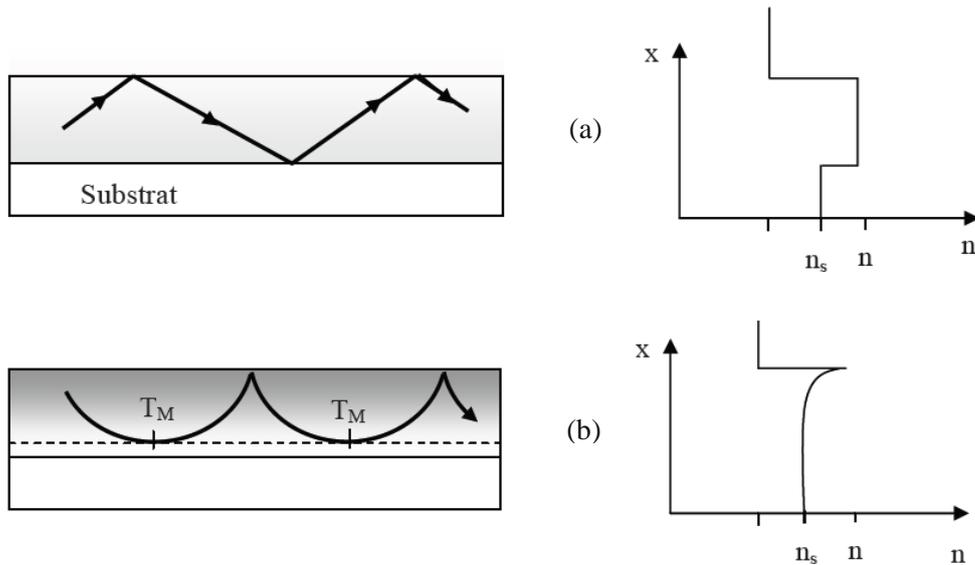
**Figure. I.1.** Représentation graphique de guide planaire.

Pour que l'énergie lumineuse puisse être confinée dans le guide d'indice  $n$  (constant ou variable), deux conditions doivent être respectées :

- Les indices de réfraction des trois milieux constituant le guide plan doivent vérifier la condition :  $n > n_a$  et  $n > n_s$ ,
- L'épaisseur du guide ne doit pas être inférieure à une limite critique en dessous de laquelle il n'y a plus de guidage.

La lumière est confinée par réflexion totale aux interfaces couche-substrat et couche-superstrat. La propagation de l'onde optique est régie par un phénomène d'interférence qui se produit à l'intérieur du guide entre deux ondes dont l'une subit deux réflexions totales successives.

La propagation d'une onde dans un guide planaire dépend de son profil d'indice et donc de son mode de fabrication. On distingue deux types de guides d'onde, les guides à saut d'indice où  $n$  est constant sur toute l'épaisseur du guide et les guides à gradient d'indice pour lequel  $n$  varie à l'intérieur de la couche guidante (figure I.2).



**Figure. I. 2.** Différents profils d'un guide d'onde plan. (a) Guides d'ondes à saut d'indice ; (b) Guides d'ondes à gradient d'indice.

### I.1.1.1.2. Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan : Traitement par les équations de Maxwell

Le principe de propagation de la lumière dans un guide peut être traité suivant deux approches différentes :

- L'optique géométrique avec la théorie des rayons;
- L'optique ondulatoire décrite par les équations de Maxwell.

Ces deux approches permettent de déterminer l'équation de dispersion des modes guidés qui traduit une condition de résonance à l'intérieur de la couche guidante et apporte des informations sur les paramètres optogéométriques (indice et épaisseur) du guide d'onde. Toutefois seule la deuxième approche permet de déterminer les expressions des champs électromagnétiques associés aux modes guidés ainsi que leurs distributions dans le guide. Nous allons nous intéresser au développement de cette méthode dans le paragraphe suivant.

### I.1.1.1.3. Guides d'ondes plans à saut d'indice

#### a. Equation de dispersion

La propagation de la lumière est un phénomène électromagnétique qui est gouvernée par les équations de Maxwell. La résolution des équations de Maxwell se ramène à une équation aux valeurs propres. Elle admet pour solution une suite discrète de modes orthogonaux pouvant se propager dans le guide, chacun étant caractérisé par sa constante de propagation et sa polarisation.

Les trois milieux sont supposés linéaires homogènes et isotropes, ils sont non magnétiques et ne possèdent pas de charges libres, les équations de Maxwell s'écrivent alors sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \wedge \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \wedge \vec{H} &= \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0 \\ \vec{B} &= \mu_0 \vec{H} \quad \text{et} \quad \vec{D} = \varepsilon \vec{E}\end{aligned}\tag{I.1}$$

Avec

$\vec{E}$  : vecteur champ électrique (V/m) ;

$\vec{H}$  : vecteur induction magnétique (A/m) ;

$\vec{B}$  : vecteur champ magnétique (Tesla) ;

$\vec{D}$  : vecteur déplacement électrique (C/m<sup>2</sup>) ;

$\mu_0$ : perméabilité du vide,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m ;

$\varepsilon_0$ : permittivité du vide,  $\varepsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-12}$  F/m ;

$\varepsilon_r$ : permittivité relative,  $\varepsilon_r = n^2$ ;

$n$ : indice de refraction de milieu.

Les solutions des équations de Maxwell peuvent être données sous forme d'une onde plane :

$$\vec{E}(x, y, z) = \vec{E}_0 \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \vec{E}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z)\tag{I.2}$$

$$\vec{H}(x, y, z) = \vec{H}_0 \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r}) = \vec{H}(x, y) \exp i(\omega t - \beta z)$$

Où  $\beta = k n \sin \theta = k N_m$ : la constante de propagation de l'onde dans le guide ;

$N_m$ : l'indice effectif pour un mode donné m ;

$k$ : le module du vecteur d'onde dans le vide ;

$\omega$ : la pulsation de l'onde.

Il existe deux polarisations pour une onde se propageant dans la direction  $z$  ; une polarisation transverse électrique (TE) pour laquelle le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence défini par les ondes incidentes et transmises. Les composantes du champ  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont définies par :  $\vec{E}(0, E_y, 0)$  et  $\vec{H}(H_x, 0, H_z)$ . Une polarisation transverse magnétique (TM) pour laquelle le champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence. Les composantes du champ  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont définies par :  $\vec{E}(E_x, 0, E_z)$  et  $\vec{H}(0, H_y, 0)$ .

Les équations de Maxwell permettent d'écrire :

$$\bullet \text{ En mode TE } \begin{cases} \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) E_y = 0 \\ H_x = -\frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y \\ H_z = -\frac{1}{i\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial x} \end{cases} \quad \text{I.3}$$

$$\bullet \text{ En mode TM } \begin{cases} \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) H_y = 0 \\ E_x = -\frac{\beta}{\omega \mu_0} H_y \\ E_z = -\frac{1}{i\omega \mu_0} \frac{\partial H_y}{\partial x} \end{cases} \quad \text{I.4}$$

De manière générale les équations (I.3) et (I.4) peuvent se mettre sous la forme de l'équation d'Helmholtz suivante :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) F = 0 \quad \text{I.5}$$

Où  $F = E$  pour les modes TE ;

$F = H$  pour les modes TM.

La résolution de cette équation doit ensuite être faite dans chacun des trois milieux d'indices  $n_s$ ,  $n$  et  $n_a$ . La nature des solutions dépend du signe de  $(k^2 n^2 - \beta^2)$ , soit une onde progressive ( $k$  réel), soit une onde évanescente ( $k$  imaginaire) :

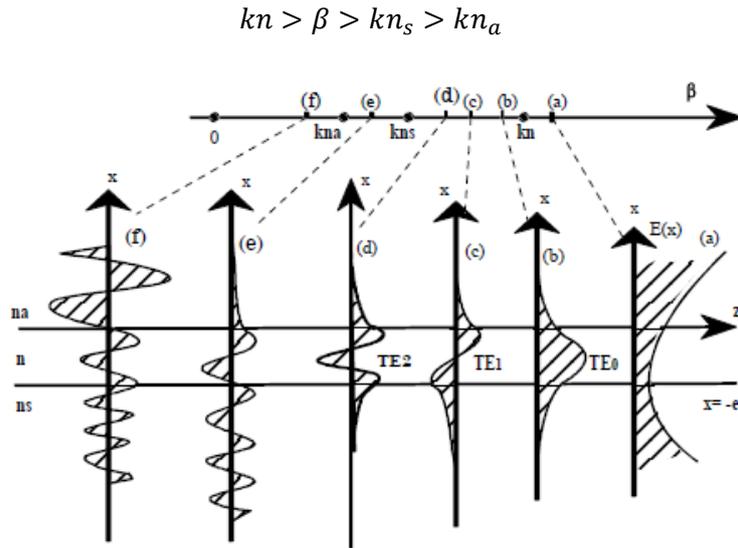
- $(k^2 n^2 - \beta^2) > 0$  alors la solution sera oscillatoire et de la forme:

$$F(x) = A \exp\left(i\sqrt{k^2 n^2 - \beta^2} x\right) + B \exp\left(-i\sqrt{k^2 n^2 - \beta^2} x\right) \quad \text{I.6}$$

- $(k^2 n^2 - \beta^2) < 0$  alors la solution sera évanescente avec pour expression:

$$F(x) = C \exp\left(i\sqrt{\beta^2 - k^2 n^2} x\right) + D \exp\left(-\sqrt{\beta^2 - k^2 n^2} x\right) \quad \text{I.7}$$

Un mode guidé est caractérisé par une propagation dans la couche et par des champs évanescents dans le substrat et le superstrat (figure I.3). La condition de guidage optique s'écrit sous la forme :



**Figure I.3.** Distribution du champ électrique pour différentes valeur de la constante de propagation.

En appliquant l'équation (I.5) sur tout l'espace et en considérant la condition de guidage dans le milieu  $n$  ( $kn > \beta > kn_s > kn_a$ ), les amplitudes des champs électromagnétiques dans les trois milieux constituant du guide sont :

- **Résolution en mode TE :**

Les solutions de l'équation différentielle ((I. 5) s'écrivent dans les différents milieux :

$$E_y(x) = \begin{cases} C \exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \\ A \cos(hx) + B \sin(hx) & -d \leq x \leq 0 \\ D \exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \quad \text{I.8}$$

Avec:

$$\begin{aligned} q^2 &= \beta^2 - k^2 n_a^2 \\ h^2 &= k^2 n^2 - \beta^2 \\ p^2 &= \beta^2 - k^2 n_s^2 \end{aligned} \quad \text{I.9}$$

La détermination des constantes  $A, B, C$  et  $D$  se fait en considérant la continuité des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  à l'interface entre deux milieux. Ces conditions permettent de transformer le système d'équation précédent sous la forme suivante :

$$E_y(x) = \begin{cases} C \exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \\ C [\cos(hx) - (q/h) \sin(hx)] & -d \leq x \leq 0 \\ C [\cos(hd) + (q/h) \sin(hd)] \exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \quad \text{I.10}$$

À partir de ces équations on peut facilement obtenir les composantes du champ électromagnétique  $\vec{H}$ .

Il reste de déterminer les constantes  $C$  et  $\beta$ . Pour déterminer  $\beta$ , on utilise la continuité de la dérivée du champ électromagnétique dans le guide. On trouve:

$$dh = \arctan\left(\frac{q}{h}\right) + \arctan\left(\frac{p}{h}\right) + m\pi \quad \text{I. 11}$$

$m$  est un entier  $\geq 0$ . Il définit l'ordre du mode guidé.

En remplaçant les quantités  $p$ ,  $q$  et  $h$  par leurs expressions, on trouve l'équation de dispersion des modes guidés TE :

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2\arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2\arctan\left(\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2m\pi \quad \text{I. 12}$$

où:

$m$ : l'ordre du mode guidé;

$N_m$ : l'indice effectif du mode guidé.

- **Résolution en mode TM**

D'une manière similaire au cas des modes TE, on trouve l'expression du champ  $\vec{H}$ :

$$H_y(x) = \begin{cases} -(h/\bar{q})C\exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \\ C[-(h/\bar{q})\cos(hx) + \sin(hx)] & -d \leq x \leq 0 \\ -C[(h/\bar{q})\cos(hd) + \sin(hd)]\exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \quad \text{I. 13}$$

La continuité des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  permet d'obtenir l'équation suivante :

$$dh = \arctan\left(\frac{\bar{q}}{h}\right) + \arctan\left(\frac{\bar{p}}{h}\right) + m\pi \quad \text{I. 14}$$

Avec:

$$\bar{p} = \frac{n^2}{n_s^2}p \text{ et } \bar{q} = \frac{n^2}{n_a^2}q$$

En remplaçant  $p$ ,  $q$  et  $h$  par leurs expressions, on obtient l'équation de dispersion des modes TM :

$$2kd\sqrt{(n^2 - N_m^2)} = 2\arctan\left(\left(\frac{n^2}{n_a^2}\right)\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2\arctan\left(\left(\frac{n^2}{n_s^2}\right)\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n^2 - N_m^2}}\right) + 2m\pi \quad \text{I. 15}$$

Les équations de dispersion des modes montrent que la propagation dans le guide plan, en polarisation TE ou TM, ne peut se faire que pour des valeurs discrètes de la constante de propagation. Leur résolution se fait par un traitement numérique et permet de donner les valeurs des indices effectifs  $N_m$  pour les modes guidés.

### b. Distribution du champ électromagnétique pour les modes guidés

La détermination complète des champs électromagnétiques  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  des modes qui se propagent dans une structure guidante, s'effectue à l'aide des équations (I.10) et (I.13) et en normalisant la valeur des deux composantes du champ  $E_y$  et  $H_y$ . La constante de normalisation  $C$  est choisie de manière à avoir la puissance transportée par le mode égale à 1 W par unité de longueur le long de la direction Oz. On la définit par l'intégrale du vecteur de Poynting sur la surface du guide :

$$S_z = \frac{1}{2} \int Re [\vec{E} \times \vec{H}^*]_z dx = 1 \quad \text{I.16}$$

D'où :

$$\frac{\beta_m}{2\omega\mu_0} \int_{+\infty}^{-\infty} |E_y|^2 dx = 1 \quad \text{I.17}$$

On trouve alors pour le mode TE :

$$C_m = 2h_m \left[ \frac{\omega\mu_0}{|\beta_m| \left( d + \frac{1}{q_m} + \frac{1}{p_m} \right) (h_m^2 + q_m^2)} \right]^{1/2} \quad \text{I.18}$$

Avec :

$m$  : ordre du mode ;

$d$  : épaisseur du guide.

Les valeurs de  $h$ ,  $p$ ,  $q$ , et  $\beta$  ont été définies auparavant.

Les mêmes conventions précédentes s'appliquent pour retrouver la constante de normalisation en mode TM :

$$S_z = \frac{1}{2} \int Re [\vec{E} \times \vec{H}^*]_z dx = 1 \quad \text{I.19}$$

Cela est équivalent à :

$$\frac{\beta_m}{2\omega} \int_{+\infty}^{-\infty} |H_y|/\varepsilon dx = 1 \quad \text{I.20}$$

et donne la valeur de la constante  $C$  :

$$C_m = 2 \left[ \frac{\omega \varepsilon_0}{|\beta_m| d_{eff}} \right]^{1/2} \quad \text{I. 21}$$

Avec :

$$d_{eff} = \frac{\bar{q}^2 + h^2}{\bar{q}^2} \left[ \frac{d}{n^2} + \frac{q^2 + h^2}{\bar{q}^2 + h^2} \frac{1}{n_a^2 q} + \frac{p^2 + h^2}{\bar{p}^2 + h^2} \frac{1}{n_s^2 p} \right] \quad \text{I. 22}$$

A partir des formules complètes des champs électromagnétiques  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ , on peut déterminer la répartition des champs dans les différents milieux constituant de la structure guidante.

#### I.1.1.1.4. Guides d'ondes plans à gradient d'indice

Pour ce type de guide d'onde, l'indice de réfraction de la couche guidante  $n$  varie graduellement en fonction de la profondeur  $x$ , depuis l'interface guide-superstrat jusqu'à l'indice du substrat. Le profil d'indice peut prendre différentes formes analytiques (parabolique, exponentielle, gaussienne, etc ...) qui dépendent de la méthode de fabrication et de la nature du matériau utilisé [7].

Les équations d'onde prennent dans ce cas une forme dans laquelle l'indice  $n$  est fonction de  $x$  :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k^2 n^2(x) - \beta^2) E_y = 0 \quad \text{mode TE} \quad \text{I. 23}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{n(x)^2} \frac{\partial H_y}{\partial x} \right) + \left( k^2 - \left( \frac{\beta}{n(x)} \right)^2 \right) H_y = 0 \quad \text{mode TM} \quad \text{I. 24}$$

La résolution de ce problème plan est complexe ne se fait analytiquement que pour quelques profils d'indices simples (linéaire, exponentiel, etc...) [8].

Toutefois, la résolution de cette équation peut être effectuée en utilisant des méthodes approximatives, variationnelles ou numériques [9-15].

En appliquant des techniques numériques on peut évidemment obtenir des solutions avec la précision désirée, mais souvent on perd en même temps beaucoup les idées physiques concernant le sujet [16]. Des procédures modifiées ne donnent des bonnes estimations que pour les modes d'ordre les plus faibles et exigent des intégrales numériques compliquées.

Parmi les méthodes d'approximation on trouve la méthode WKB qui a été développée par Wentzel, Kramers et Brillouin (d'où le nom WKB) à propos de problèmes de potentiels continument variables en mécanique quantique [17, 18]. Elle est connue en physique mathématique depuis les

années vingt, et largement utilisée à cause de sa simplicité et de son explication physique claire, mais ses solutions divergent autour d'un point tournant.

La méthode WKB est considérablement employée dans les calculs des constantes de propagation pour des modes guides et elle fournit une équation aux valeurs propres avec des résultats raisonnablement précis. Elle semble être la plus adaptée pour les guides d'ondes à profil d'indice à faible variation.

### **I.1.1.2. Guide d'onde canal**

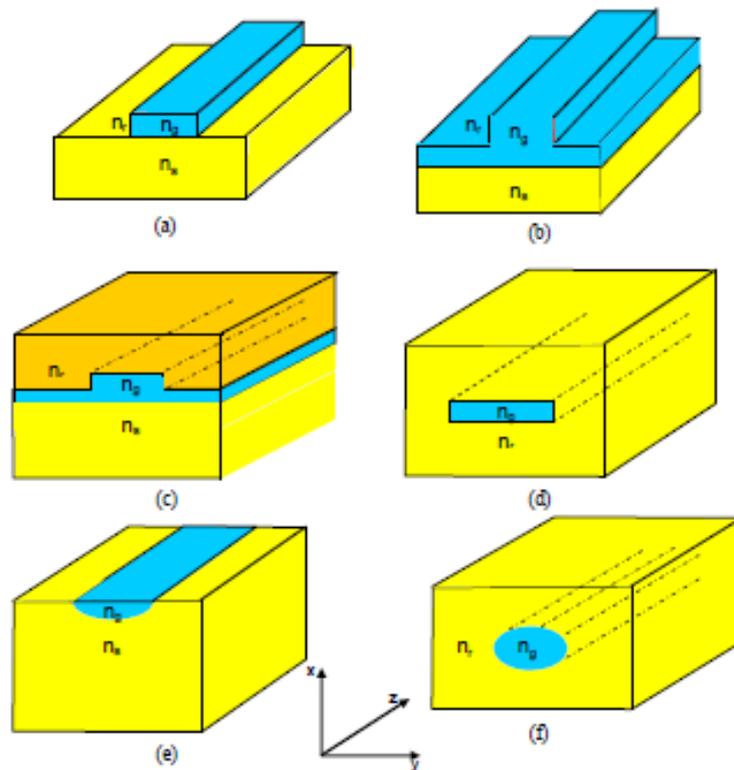
#### **I.1.1.2.1. Définition**

Le guide plan est une structure qui ne confine la lumière que selon une direction de l'espace. Pour pouvoir utiliser efficacement la lumière, il est cependant nécessaire de confiner le champ électromagnétique dans deux directions et ainsi de réaliser des fonctions complexes, impossibles à réaliser avec de simples guides plans [19-22].

Un guide optique bidimensionnel confine les modes optiques dans les directions  $x$  et  $y$  afin de former une sorte de canal optique permettant de guider et diriger la lumière [23]. Nous avons vu qu'un saut d'indice relativement faible entre deux matériaux permet d'obtenir une réflexion totale pour les grands angles d'incidences et donc le guidage d'un faisceau optique dans une couche plane. Réaliser un guidage avec confinement dans deux dimensions revient à réaliser un tel saut d'indice réel ou effectif dans la direction transverse.

Il y a plusieurs possibilités technologiques pour réaliser des guides canaux (figure I.4), qui donnent lieu à deux grandes familles de guides canaux :

- Les guides gravés, où des couches transparentes haut indice sont déposées sur un substrat avec un indice de réfraction plus faible. Les couches sont ensuite gravées, sauf dans les zones définies par photolithographie ou bombardement électronique.
- Les guides d'onde diffusés sont obtenus par des procédés de diffusion thermique d'atomes ou échange d'ions dans un cristal inorganique, ce qui crée une augmentation locale de l'indice de réfraction et qui permet le guidage.



**Figure I.4.** Différents types de guides. (a) Guide ruban ; (b) Guide en arête ; (c) Guide en arête enterré ; (d) Guide enterré, (e) Guide diffusé ; (f) Guide diffusé enterré.

#### I.1.1.2.2. Modélisation du guide d'onde canal

Contrairement aux guides d'onde plans, les guides canaux ne présentent qu'une seule symétrie de translation suivant la direction de propagation. Les conditions de propagation dans de tels guides sont beaucoup plus délicates à étudier que dans les guides plans. En effet, seuls des modes hybrides sont guidés, ces modes sont quasi-TE ou quasi-TM.

Dans un guide diélectrique il peut y avoir changement de polarisation et effet de couplage entre les différents modes qui s'y propagent. Il existe trois types de méthodes d'analyse : analyse vectorielle, semi vectorielle ou scalaire.

- **Analyse vectorielle**

Nous commençons par les approches rigoureuses qui sont basés sur une solution numérique de l'équation d'onde vectorielle. Cette équation contient trois champs inconnus ( $E_x, E_y, E_z$ ) et peut se mettre sous forme d'un système d'équations couplées qui dépendent seulement de composant x et y de champ électrique  $E$  :

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{n^2} E_x \frac{\partial n^2}{\partial x} + \frac{1}{n^2} E_y \frac{\partial n^2}{\partial y} \right) + (k_0^2 n^2 - k_z^2) E_x = 0 \quad \text{mode quasi-TE} \quad \text{I.25}$$

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{1}{n^2} E_x \frac{\partial n^2}{\partial x} + \frac{1}{n^2} E_y \frac{\partial n^2}{\partial y} \right) + (k_0^2 n^2 - k_z^2) E_y = 0 \quad \text{mode quasi-TM} \quad \text{I.26}$$

Où  $n(x, y)$  est supposée être une fonction de  $x$  et  $y$  seulement.

En pratique, pour les guides d'onde tridimensionnels, le troisième et le quatrième terme des équations (I.25) et (I.26) sont nuls sauf au niveau des interfaces diélectriques. Donc, les quatre autres composantes du champ ( $E_z, H_x, H_y$  et  $H_z$ ) peuvent être obtenus à partir des valeurs de  $E_x$  et  $E_y$  dans les équations (I.25) et (I.26).

$$\begin{aligned} E_z &= \frac{-j}{n^2 k_z} \left[ \frac{\partial}{\partial x} (n^2 E_x) + \frac{\partial}{\partial y} (n^2 E_y) \right] \\ H_x &= \frac{-1}{\omega \mu_0 k_z} \left[ \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 E_x}{\partial x \partial y} - k_0^2 n^2 E_y \right] \\ H_y &= \frac{-1}{\omega \mu_0 k_z} \left[ \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 E_y}{\partial x \partial y} - k_0^2 n^2 E_x \right] \\ H_z &= \frac{j}{\omega \mu_0} \left[ \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right] \end{aligned} \quad \text{I.27}$$

Les équations couplées (I.25) et (I.26) pourraient être résolues numériquement en utilisant des approximations aux différences finies. Afin de discrétiser les champs optiques ( $E_x$  et  $E_y$ ) pour obtenir un nombre fini d'équations, le dispositif optique doit être limité dans les deux directions ( $x$  et  $y$ ), ce qui pourrait être fait en plaçant le dispositif dans une boîte artificielle. La boîte devrait être assez grande pour contenir tous les points importants sur le terrain. Cela conduira à un nombre fini de points de maillage sur le terrain qui correspondent à des équations de champ. Ces équations peuvent être écrites sous forme d'une matrice aux valeurs propres.

$$A_v \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = k_z^2 \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad \text{I.28}$$

Où  $A_v$  est une matrice réelle grande et creuse de dimension  $2M \times 2M$ , où  $M$  est le nombre total de points de maillage de champs  $E_x$  ou  $E_y$ . L'indice  $v$  signifie que la matrice appartient à l'approche vectorielle. Une approche similaire permet de trouver  $H_x$  et  $H_y$ .

La dépendance fonctionnelle du champ dans les équations (I.25) et (I.26) n'est plus seulement selon  $x$  mais aussi selon  $y$ . La notion de polarisation le long d'un axe orthogonal unique disparaît par la même occasion. Les modes TE et TM n'existent pas au sens strict. Néanmoins il y a toujours deux familles de solutions qui sont les modes quasi-TE et quasi-TM. Les premiers ont la composante

majoritaire du champ électrique parallèle au substrat et les seconds ont la composante majoritaire du champ magnétique parallèle au substrat.

- **Analyse semi-vectorielle**

Dans le cas où l'une des composantes du champ est beaucoup plus grande que l'autre on suppose que la seconde est nulle. Ce type d'analyse est appelée analyse semi vectorielle.

Pour le mode semi-vectorel quasi-TE (horizontal) la composante de champ électrique  $E_y$  est égale à zéro ( $E_x, 0, E_z$ ), tandis que pour le mode semi-vectorel quasi-TM (vertical) la composante de champ électrique  $E_x$  est zéro ( $0, E_y, E_z$ ). Donc, les deux équations (I.25) et (I.26) sont découplées :

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{n^2} E_x \frac{\partial n^2}{\partial x} \right) + (k_0^2 n^2 - k_z^2) E_x = 0 \quad \text{mode quasi - TE} \quad \text{I. 29}$$

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{1}{n^2} E_y \frac{\partial n^2}{\partial y} \right) + (k_0^2 n^2 - k_z^2) E_y = 0 \quad \text{mode quasi - TM} \quad \text{I. 30}$$

Les équations (I.29) et (I.30) peuvent être résolues de manière indépendante et les approximations aux différences finies peuvent être utilisés ce qui conduira à les équations aux valeurs propres suivantes :

$$A_{TE} E_x = k_z^2 E_x \quad \text{mode quasi - TE} \quad \text{I. 31}$$

$$A_{TM} E_y = k_z^2 E_y \quad \text{mode quasi - TM} \quad \text{I. 32}$$

Où  $A_{TE}$  et  $A_{TM}$  sont des matrices réelles non-symétriques.

- **Analyse scalaire**

L'approximation scalaire est de supposer qu'il n'existe pas de couplage entre les composantes du champ, c'est-à-dire que la polarisation du champ reste la même tout au long de la propagation.

Le passage à des équations d'ondes scalaires, plus faciles à manipuler, est justifié lorsque la composante orthogonale du champ est négligeable et cela est applicable aux trois classes de guides :

- Guides optiques de section quelconque dont la différence d'indice entre le cœur (ou film) et le milieu extérieur est faible ( $\ll 1$ ).
- Guides rectangulaires lorsqu'on se situe très loin de la fréquence de coupure.
- Guides dont la section transverse peut se diviser en guides plans.

On suppose donc que le champ est un scalaire multiplié par un vecteur pointant toujours vers la même direction et le problème se réduit à la recherche des solutions de l'équation scalaire :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + (k^2 n^2 - k_z^2)E = 0 \quad \text{I.33}$$

$E$  représente un des composantes du vecteur champ électrique.

### I.1.1.2.3. Résolution de l'équation d'onde

Il n'existe pas de solution analytique des équations de propagation pour un guide d'onde canal. Deux options sont donc disponibles : résoudre le problème numériquement, ou faire appel à des approximations.

Il existe de nombreuses approches numériques pour résoudre le problème bidimensionnel dans guide d'onde de profil transverse arbitraire. Parmi les plus utilisées, mentionnons la méthode de l'indice spectral [24, 25], la méthode des différences finies [26, 27] ou des éléments finis [28, 29].

Les méthodes numériques permettent de déterminer la constante de propagation des différents modes guidés et leur indice effectif respectif, et de tracer le profil des champs associés aux modes guidés. Les valeurs obtenues peuvent être légèrement différentes d'une méthode à l'autre suivant les approximations appliquées et le pas de discrétisation. Ces méthodes sont précises mais nécessitent généralement d'importantes ressources informatiques. Pour réduire les temps de résolution, une solution consiste à utiliser une méthode de faisceau propagé (BPM : Beam Propagation Method) [30, 31]. Cette méthode cherche à résoudre les équations dans une tranche  $j$  de la structure du guide (soit en 2D), puis à partir du champ électromagnétique connu en  $j$  à calculer les solutions des équations dans la tranche  $j+1$  suivante.

Les méthodes semi-analytiques sont capable par simplifications et approximations de déterminer les caractéristiques des guides d'ondes à deux dimensions. La méthode de Marcatili [32, 33] et la méthode des indices effectifs [34, 35] sont ainsi toutes deux basées sur la réduction du problème bidimensionnel en deux problèmes unidimensionnels couplés. Elles permettent toutes deux d'obtenir des valeurs approximatives mais adéquats des constantes de propagation.

## I.1.2. Cristaux photoniques

La possibilité de contrôler la propagation de la lumière a été toujours été l'une des motivations du développement des composants photoniques. Parmi ces derniers, on trouve les cristaux photoniques qui sont des matériaux dont l'indice de réfraction varie périodiquement dans l'espace. Les cristaux photoniques permettent de stocker, filtrer et guider la lumière à l'échelle de la longueur d'onde [36-38]. Leur propriété la plus importante est le phénomène de bande interdite photonique

analogue aux bandes interdites électroniques dans les matériaux semi-conducteurs qui sont à l'origine du contrôle de la conduction des électrons dans ces matériaux.

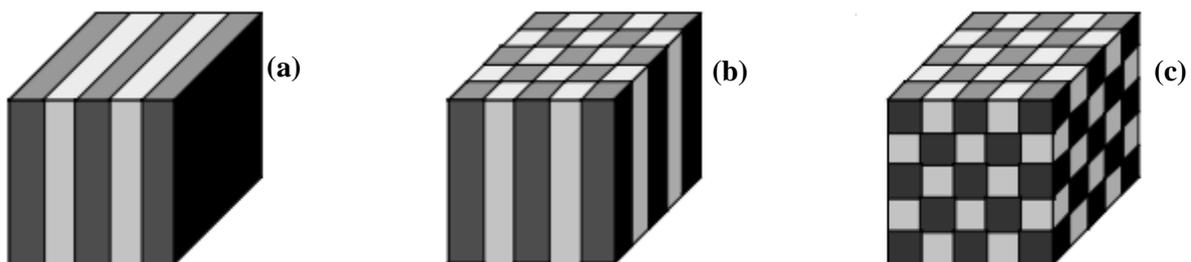
La propriété de bande interdite photonique a été initialement montrée par Lord Rayleigh en 1887 dans les structures de type miroir de Bragg. La généralisation du concept à deux et trois dimensions a été initiée en 1987 par Zengerle [39], Yablonovitch [40] et John [41] dans le but de contrôler l'émission spontanée de la lumière.

L'insertion d'un défaut dans un cristal photonique à deux dimensions offre la possibilité de modifier l'émission spontanée d'un émetteur et d'exploiter les effets d'électrodynamique quantique pour la mise en œuvre de dispositifs originaux comme des microcavités à cristaux photoniques.

### I.1.2.1. Définition

Les cristaux photoniques (CPs) sont des matériaux artificiels qui présentent une modulation périodique de la constante diélectrique dans l'espace [42-44]. La périodicité spatiale peut avoir une ou plusieurs directions. Il existe plusieurs types de cristaux photoniques suivant le nombre de directions de périodicité : les cristaux photoniques unidimensionnels (1D), les cristaux photoniques bidimensionnels (2D), et les cristaux photoniques tridimensionnels (3D) (Figure I.5).

La modulation périodique de l'indice de réfraction permet de créer des conditions de propagations particulières pour une onde électromagnétique si la longueur d'onde utilisée est du même ordre de grandeur que la modulation périodique de la structure. En effet, pour certaines directions du vecteur d'onde  $\vec{k}$  et sur une gamme de longueur d'onde, on observe la formation d'une bande interdite photonique, c'est-à-dire une gamme de fréquences pour laquelle une onde ne peut se propager dans le cristal [45]. Cette particularité optique explique en grande partie l'intérêt que la communauté scientifique porte aux cristaux photoniques.



**Figure I.5.** Types des cristaux photoniques. (a) 1D; (b) 2D; (c) 3D.

Ce phénomène est comparable au phénomène des bandes d'énergies et du contrôle des propriétés de conduction des électrons dans un semi-conducteur [46,47].

En effet, les photons et les électrons ont des caractéristiques communes (dualité onde-corpuscule). Il existe une analogie formelle entre l'équation de Schrödinger pour l'électron et l'équation d'Helmoltz pour le photon. La comparaison entre un électron dans un potentiel atomique et un photon dans une structure périodique est résumée dans le tableau I.1.

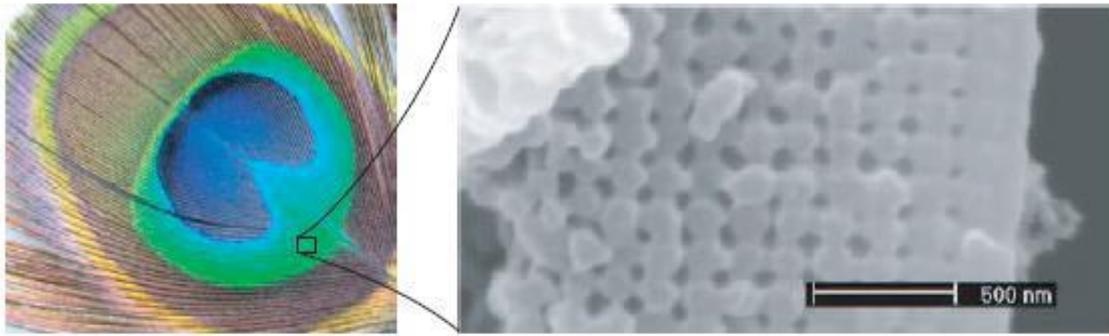
Par cette analogie, les concepts de la physique du solide, tels que les notions de réseau réciproque, zone de Brillouin et le théorème de Bloch sont applicables pour la résolution de l'équation d'onde, de cette manière nous pouvons obtenir des bandes interdites photoniques (par analogie aux bandes interdites électroniques).

	Équation de Schrödinger (Électron)	Équations de Maxwell (Photon)
<b>Champ</b>	$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})e^{i\omega t}$	$H(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t}$
<b>Grandeur caractéristique</b>	$V(\vec{r})$	$\varepsilon(\vec{r})$
<b>Opérateur hermitien</b>	$H = \frac{-(\hbar/2\pi)^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r})$	$\Theta = \nabla \times \left( \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \times \right)$
<b>Équation aux valeurs propres</b>	$H\Psi = E\Psi$	$\Theta\vec{H} = (\omega/c)^2\vec{H}$
<b>Périodicité</b>	Puits de potentiel électrique carré périodique 	Constant diélectrique périodique 

**Table I.1.** Comparaison entre les mécanismes quantiques et électromagnétiques.

Les cristaux photoniques existent dans la nature à l'état minéral et biologique. Par exemple les opales sont des minéraux composés d'arrangements de sphères de silice hydratée. Leurs feux sont dus à la diffraction de la lumière par leur structure en cristal photonique tridimensionnel. L'origine de la coloration de nombreuses espèces animales et végétales provient aussi de motifs périodiques. La coloration bleue des ailes de papillons morpho et des feuilles de certaines variétés de Sélaginelle

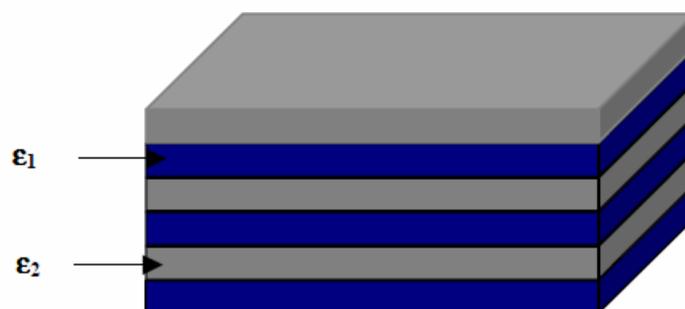
en sont des exemples. Les couleurs bleu, vert, jaune et marron des plumes de paons proviennent de la diffraction par des cristaux photoniques 2D à nombre et longueur de maille variables (Figure.I.6).



**Figure I.6.** Plume de paon. L'encadre de droite est une image prise au microscope électronique à balayage de la coupe d'une barbule verte.

### I.1.2.2. Cristaux photoniques unidimensionnels

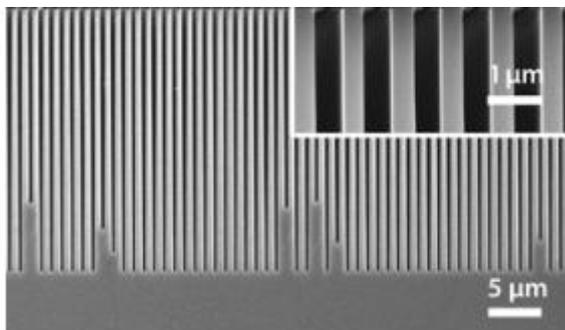
Le cristal photonique le plus simple consiste en une structure dont la constante diélectrique est périodique suivant une seule dimension. Ce milieu est constitué d'une alternance de deux couches diélectriques de permittivités différentes  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  et d'épaisseur optique  $\lambda/4$ .  $\lambda$  étant la longueur d'onde guidée autour de laquelle le matériau doit interdire la propagation des ondes électromagnétiques sous une incidence normale. Cette structure porte le nom de réseau de Bragg (figure I.7) et peut être utilisée dans nombreuses applications : convertisseurs de modes pour fibres optiques, filtres sélectifs de longueur d'onde, multiplexeurs, miroirs de cavités lasers [48].



**Figure I. 7.** Structure unidimensionnelle.

Les bandes interdites de cette structure sont sensibles à l'angle d'incidence de l'onde. Ainsi pour obtenir un contrôle des bandes interdites quel que soit l'angle d'incidence, il faut étendre la périodicité de la structure à 2 ou 3 dimensions. Les structures 1D sont les plus anciennes, elles ont

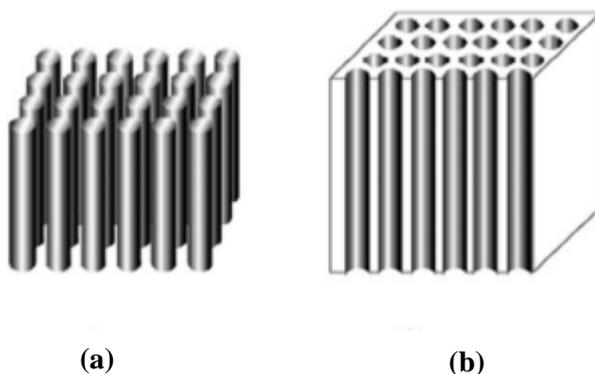
déjà été longuement étudiées et utilisées comme miroirs diélectriques ou filtres optiques. La figure I.8 montre un réseau de Bragg dans le silicium réalisé par bombardement électronique et attaque chimique.



**Figure I. 8.** Image MEB d'un réseau de Bragg [49].

### I.1.2.3. Cristaux photoniques bidimensionnels

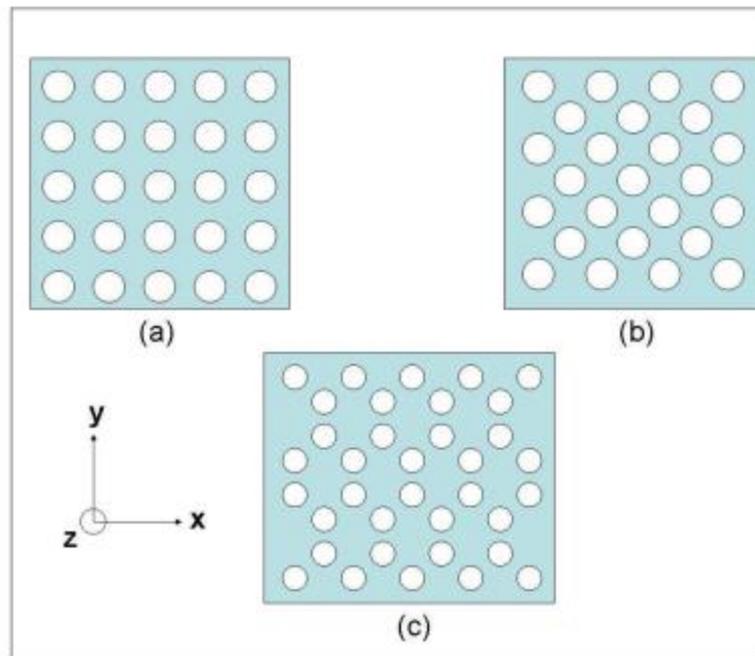
Un cristal photonique bidimensionnel est une structure qui présente une modulation périodique de la permittivité diélectrique suivant deux directions de l'espace, et homogène dans la troisième. Les propriétés optiques des structures sont fortement dépendantes de la polarisation de l'onde électromagnétique. A deux dimensions, les cristaux photoniques sont composés d'un réseau périodique de piliers de diélectrique dans l'air ou de trous d'air percés dans un diélectrique. (Figure I. 9).



**Figure I. 9.** Structures bidimensionnelles. (a) Réseau piliers ; (b) Réseau de trous d'air.

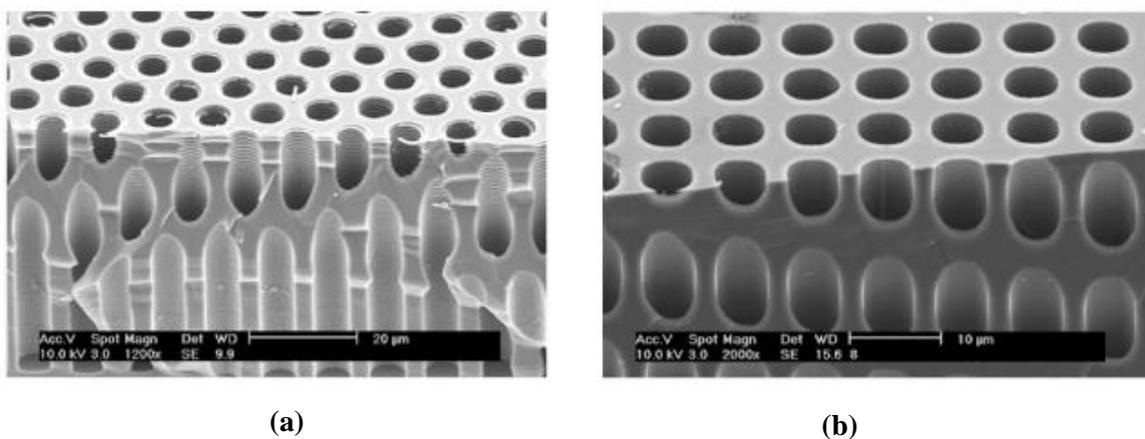
Ces structures peuvent présenter une bande interdite photonique pour toutes les directions de propagation situées dans le plan de périodicité, et permettent donc un contrôle spatial des photons dans ce plan. Pour compenser l'absence du confinement vertical de la lumière dans ce type de cristal photonique, la lumière peut être confinée verticalement par un guide d'onde plan classique.

Les cristaux photoniques 2D diffèrent suivant leur type de réseau, défini par un motif, une maille élémentaire et deux vecteurs de base. Les réseaux les plus communément répandus présentent une maille carrée, triangulaire, ou hexagonale. Des représentations de ces réseaux sont données en figure I.10.



**Figure I. 10.** Structure 2D. (a) Réseau carré ;(b) Réseau triangulaire ;(c) Réseau hexagonal.

La figure 1.11-a représente un exemple de réalisation d'un cristal photonique bidimensionnel de maille triangulaire et la figure 1.11-b de maille carrée dans le silicium par lithographie électronique et gravure plasma.

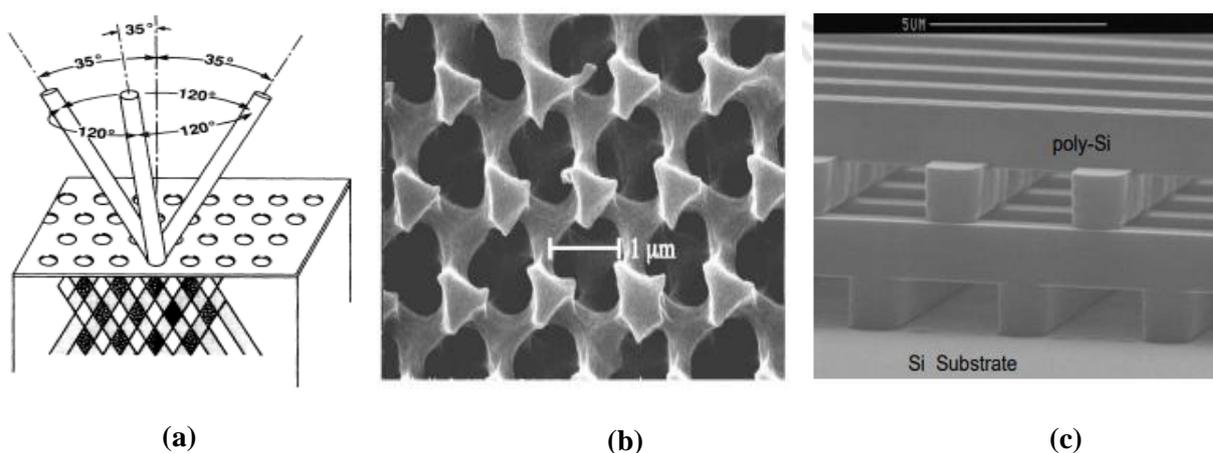


**Figure I. 11.** Image MEB d'une structure 2D. (a) Réseau triangulaire ;(b) Réseau carré [50].

### I.1.2.4. Cristaux photoniques tridimensionnels

Les cristaux photoniques 3D sont des matériaux dont la constante diélectrique est structurée périodiquement dans les trois directions. Ces structures possédant une bande interdite omnidirectionnelle, sont les structures les plus performantes. Cependant, il est très difficile de les fabriquer, étant données les dimensions de l'ordre de la longueur d'onde. Différents effets sont attendus tels que l'inhibition complète de l'émission spontanée, la localisation de la lumière sur des défauts de type microcavités, le guidage de la lumière en trois dimensions...

Le premier cristal photonique 3D, appelé yablonovite, fut fabriqué en 1991 par E. Yablonovitch [51] en perçant mécaniquement des trous selon des angles bien choisis dans un bloc de plexiglas de façon à retrouver la structure cristalline du diamant qui est aussi celle du silicium (figure I-12-a). En effet, la cristallisation cubique face centrée (et la cristallisation diamant) possède la zone de Brillouin la plus sphérique possible, ce qui est propice à l'apparition de bandes interdites omnidirectionnelles. Ce cristal présentait une bande interdite pour les microondes, les dimensions de la structure étant centimétriques. Au fil des années, les scientifiques ont cherché à réduire la dimension des motifs, en utilisant des gravures par FIB ou rayons X, pour aujourd'hui aboutir à des cristaux photoniques présentant une bande interdite dans le proche infra-rouge et le visible [52] (figure I. 12-b). D'autres structures autorisent l'apparition d'une bande interdite totale, notamment la structure dite en "tas de bois" qui consiste à empiler des réseaux 1D, en tournant de  $90^\circ$  et en décalant d'une demie période deux réseaux consécutifs [53] (figure I. 12-c).



**Figure I. 12.** (a) Schéma de fabrication de la Yablonovite [51] ; (b) Image MEB d'une structure Yablonovite en PMMA [52] ; (c) Image MEB d'une structure tas de bois en silicium [53].

## **I.2. Matériaux : l'oxyde de zinc (ZnO)**

### **I.2.1. Intérêt technologique de ZnO**

L'oxyde de zinc (ZnO) fait partie des semi-conducteurs d'Oxyde Transparent Conducteur (TCO). Il a suscité un intérêt considérable dans le monde de la recherche scientifique à cause de deux propriétés physiques fondamentales.

La première propriété est liée à ses caractéristiques optiques. L'oxyde de zinc est un semiconducteur à large bande interdite (3,3 eV à la température ambiante) et une importante énergie de liaison des excitons (60 meV) avec une conductivité naturelle de type n [54,55].

Ces trois propriétés font de ZnO un bon candidat pour des applications optoélectronique dans la gamme bleue et de l'ultraviolet telles que : les diodes électroluminescentes [56], les diodes laser [57], les capteurs à gaz conducteurs et détecteurs [58,59], les cellules solaires [60] et les guides d'ondes optiques [61,62]. Aussi, le ZnO est un matériau piézoélectrique, il est transparent dans le visible, il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante.

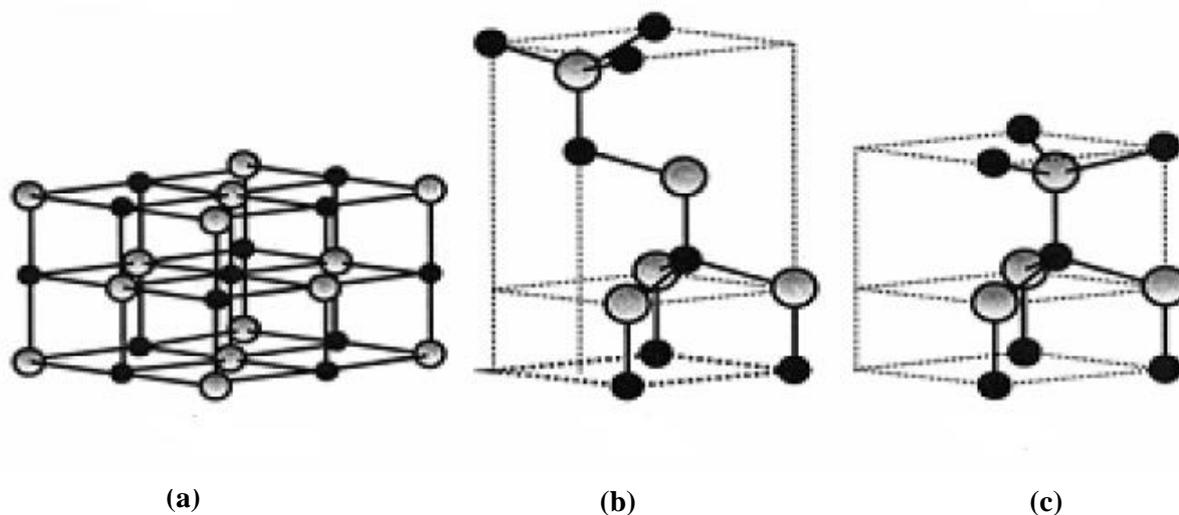
La seconde, qui rend ce matériau attractif, réside dans sa capacité à conduire le courant. Cette propriété est assurée par l'existence de défauts liés aux atomes de zinc en position interstitielle et des lacunes d'oxygène. Ceci lui confère la possibilité d'être utilisées comme contact électrique pour récolter les photo-porteurs.

Il existe plusieurs techniques de déposition de couches de ZnO telles que : le dépôt chimique en phase vapeur, le spray pyrolyse, l'ablation laser, la pulvérisation cathodique, l'épitaxie et le procédé sol gel [63-68].

### **I.2.2. Propriétés de ZnO**

#### **I.2.2.1. Propriétés cristallographiques**

L'oxyde de zinc est un semiconducteur binaire II-VI, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, mais il peut aussi être synthétisé artificiellement. Les caractéristiques dérivées de la structure cristalline font du ZnO un matériau dont la nature est considérée comme étant à la limite entre celle d'un semiconducteur covalent et ionique. Selon les conditions d'élaboration, il peut cristalliser selon trois formes différentes, comme le montre la figure I. 13 : la structure Rocksalte cubique, la structure Zinc Blende et la structure Wurtzite hexagonale.



**Figure I. 13.** Structures cristallines de ZnO. (a) Rocksalt ; (b) Zinc blende ; (c) Wurtzite.

La structure Wurtzite hexagonale est définie comme étant la structure thermodynamiquement stable à la température ambiante. La structure zinc blende peut être stabilisée lorsque la croissance de ZnO se fait sur des substrats de symétrie cubique sous des pressions élevées tandis que la structure rocksalt peut être obtenue à une pression relativement très élevée.

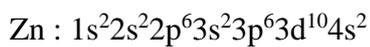
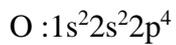
Dans notre travail, on s'est intéressé à la cristallisation selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0002] appelé également axe c. Les paramètres de la maille élémentaire sont  $a = b = 0,3249$  nm,  $c = 0,52042$  nm et  $\beta = 120^\circ$  nm avec un rapport de  $c/a$  égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ( $c/a = 1,633$ ) [69]. Elle appartient au groupe de symétrie hexagonale  $P6_3mc$  [70].

Chaque atome de Zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre décalé par rapport au centre de 0,11 Å dans la direction parallèle à l'axe c. Les atomes de Zinc et d'Oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent occuper ces espaces vides c'est-à-dire en position interstitielle.

L'empilement des plans atomiques de zinc (Zn) et l'atome d'oxygène (O) de la structure Wurtzite sont de type AaBbA. La maille élémentaire de la structure Wurtzite est prismatique avec un motif de quatre atomes. Deux atomes de Zn occupent les sites :  $(0, 0, 0)$  ;  $(1/3, 2/3, 1/2)$  et deux atomes de O occupent les sites :  $(0, 0, 3/8)$  ;  $(1/3, 2/3, 7/8)$ .

### I.2.2.2. Structure électronique de bande

Le but du calcul de la structure de bande du ZnO est de contrôler le type de dopage et de moduler la largeur de la bande interdite, pour obtenir les propriétés requises pour des applications précises. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc, sont comme suit :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO. La figure I.14 représente la structure de bande du ZnO non dopé.

Il existe en réalité six bandes  $\Gamma$  résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus basses bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. La largeur de la bande interdite du ZnO sous la forme cristalline massive est de l'ordre de 3.37 eV. Ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380 nm. Cette caractéristique de ZnO est très importante en optique puisqu'un électron dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter en émettant un photon UV.

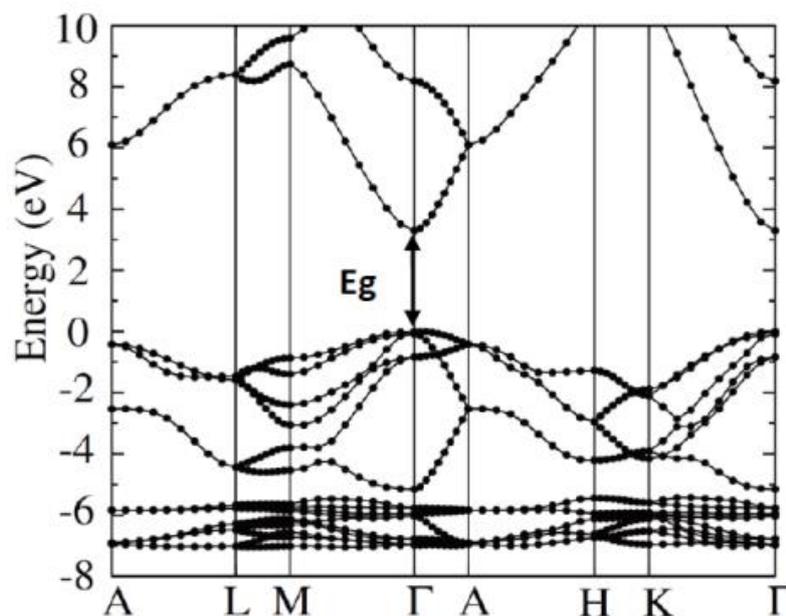


Figure I.14. Structure de bande du ZnO en phase Würtzite [71].

Une énergie supérieure ou égale à celle du gap peut créer un électron libre dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans la bande de valence. Ces deux particules sont liées par l'interaction de coulomb en formant une seule quasi particule appelée l'exciton, d'une énergie estimée à 60 MeV, cette énergie de liaison est supérieure à l'énergie thermique à 300 K qui est d'environ 25 MeV, ce qui signifie que l'exciton ne sera pas annihilé thermiquement. La valeur d'énergie de liaison de l'exciton dépend des paramètres technologiques d'élaboration de ZnO.

### I.2.2.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semiconducteur à gap direct dégénère de type n due aux vacances d'oxygène et zinc interstitiel. Il présente une large bande interdite d'environ 3,3 eV [72]. Les couches minces d'oxydes purs présentent une grande conductivité due à la forte concentration en porteurs de charge.

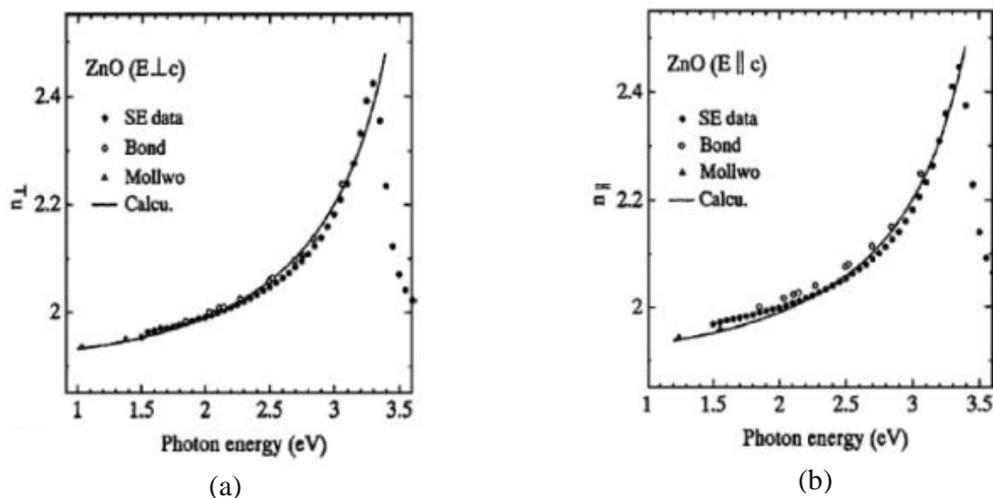
Les propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, la concentration de porteurs de charges et la mobilité dépendent de la méthode d'élaboration et des conditions de préparations et ils sont déterminées généralement par des mesures d'effet Hall. Ses propriétés électriques peuvent être modifiées par traitement thermique sous hydrogène, ou par dopage approprié, 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. Il est difficile d'aboutir à un dopage de type P pour les semiconducteurs à large gap.

### I.2.2.4. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc fait partie de la famille des oxydes semiconducteurs transparents (TCO) et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Du fait de sa grande énergie de gap ( $E_g \sim 3.3 \text{ eV}$ ), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Sous l'action d'un bombardement d'électrons ou d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4 \text{ eV}$ ), l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En pratique, différentes bandes de luminescence peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Le seuil d'absorption de ZnO se situe dans le proche-ultraviolet aux environ de 380 nm. Son indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,0. Dans le cas de couche mince, le ZnO présente un indice de réfraction qui varie entre 1,7 et 2,2 en fonction des conditions d'élaboration des couches [73].

Du fait de l'anisotropie de la structure cristalline hexagonale de ZnO, la propagation de la lumière dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. Cependant

la propagation de la lumière se fait selon deux directions : l'une avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal ayant un indice de réfraction ( $n_o$ ) ordinaire et l'autre avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique et un indice de réfraction ( $n_e$ ) extraordinaire. La dispersion des indices de réfraction ( $n_o$ ,  $n_e$ ) de la lumière en fonction de la longueur d'onde dans un cristal de ZnO est reportée dans la figure I.15 [74].



**Figure I. 15.** Dispersion des indices de réfraction dans un cristal de ZnO. (a)  $n_e$  ; (b)  $n_o$ .

### I.2.3. Domaines d'applications

L'oxyde de zinc est considéré comme un des rares matériaux multifonctionnels que l'on peut trouver aujourd'hui. Ses propriétés spécifiques citées précédemment, permettent d'envisager son emploi dans de nombreuses applications notamment dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

- **Les Cellules solaires**

Les cellules solaires sont des systèmes composés de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la capacité de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est attribuable à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. La productivité des cellules photovoltaïques est améliorée grâce à l'intégration des couches minces de ZnO comme semi-conducteur de type n dans celles-ci afin d'agrandir la surface effective de l'interaction avec la lumière. Le dopage de ces couches avec des nanoparticules de colorants permet d'élargir leurs spectres d'absorption, ce qui augmente également le gain de ces cellules.

- **Diodes électroluminescentes**

Le ZnO possède des propriétés optiques très intéressantes car de par son gap élevé (3.3 eV à l'ambiante), ce matériau est transparent aux photons possédant des longueurs d'onde dans le domaine du visible (400 - 800 nm). De plus, sa grande énergie de liaison excitonique (60 meV) pourrait conduire à la fabrication des diodes électroluminescentes (LED) émettant dans le domaine de l'UV et le blue et de laser basée sur des effets de recombinaison des excitons à des températures mêmes supérieures à la température ambiante.

La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. Le dopage de ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du gap et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de gap prédéfinies.

- **Capteurs de gaz**

Les nanostructures de ZnO ont été très employées dans la fabrication des capteurs de gaz, en raison de leur sensibilité élevée dans les environnements chimiques et thermiques. Les recherches sur les nano-fils ZnO utilisés comme capteurs de gaz ont montré une sensibilité élevée, même à des températures très élevées. Le processus de détection est géré par l'oxygène libre qui influence les propriétés électroniques du ZnO ; telles que le NO<sub>2</sub> ; les électrons sont retirés, ainsi la bande de conduction est épuisée menant à une réduction de la conductivité. D'autre part, la réduction des molécules ; telles que H<sub>2</sub> ; peut réagir avec l'oxygène absorbé dans la surface, laissant un électron et une conductivité plus élevée. Le défi est de détecter sélectivement certains gaz.

- **Vitrages intelligents et couches de revêtement anti UV**

Le ZnO possède la particularité d'absorber le rayonnement ultra-violet tout en étant transparent à la lumière visible, d'où son application comme couche de protection anti UV.

De plus, il a été montré que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes : elles ont la faculté de changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique ; ce changement de couleur a pour effet de modifier les propriétés de transmission de la lumière du ZnO. Ceci permet d'envisager son utilisation dans l'élaboration de vitrages intelligents qui moduleraient la lumière transmise en fonction de son intensité. Ainsi on pourrait contrôler l'éclairage à l'intérieur d'une pièce équipée avec ce type de fenêtres.

- **Piézoélectricité**

L'oxyde de zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non centrosymétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et a trouvé différents domaines notamment dans la fabrication des dispositifs à onde acoustique.

### **I.3. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les principes généraux de la propagation de la lumière dans une structure guidante et dans un cristal photonique. Nous avons présenté les équations de Maxwell qui nous ont permis de déterminer les équations de dispersion des modes guidés ainsi que les profils des champs électromagnétiques qui se propagent dans un guide.

A la fin, nous avons exposé les différentes propriétés de l'oxyde de zinc telles que les propriétés cristallographiques, optiques et électriques, ainsi que les principaux domaines de son application en particulier dans le domaine de l'optoélectronique et l'électronique.

## Bibliographie

- [1] K. Okamoto, Fundamentals of optical waveguide, Academic Press, Elsevier 3<sup>rd</sup> ed., (2022).
- [2] R.G. Hunsperger, Integrated Optics - Theory and Technology, Springer New York, NY, (2009).
- [3] S.E. Miller, Integrated optics: An introduction, Bell Syst. Tech. J. 48, 2059-2069 (1969).
- [4] G. Assanto, Nonlinear Coupling to ZnS, ZnO and SDG Planar Waveguides: Theory and Experimental Study. In: Martellucci, S., Chester, A.N. (eds) Nonlinear Optics and Optical Computing, Ettore Majorana International Science Series, vol 49. Springer, Boston, MA., (1990).
- [5] M. Ohkawa, M. Izutsu, T. Sueta, Integrated optic pressure sensor on silicon substrate, Appl. Opt. 28, 5153-5157 (1989).
- [6] C. Wagner, J. Frankenberger, P. P. Deimel, Optical pressure sensor based on a Mach-Zehnder interferometer integrated with a lateral a-Si:H p-i-n photodiode, IEEE Photon. Technol. Lett. 5, 1257 - 1259 (1993).
- [7] A. Boudrioua, Photonic waveguides: Theory and Applications, 1<sup>st</sup> ed. Wiley-ISTE, (2009).
- [8] T. Tamir, Guides-wave optoelectronics, Germany: SpringerVerlag, (1988).
- [9] S.X. She, F.C. Xie, Propagation characteristics and loss of metal-clad graded index optical waveguides, J. Opt. Common. 103, 365-369 (1993).
- [10] V.V. Kotlyar, A.A. Kovalev, A.G. Nalimov, S.S. Stafeev, High Resolution through Graded-Index Microoptics, J. Adv. Opt. Technology. 2012, 1-9 (2012).
- [11] A. Kumbr, K. Thyagarajan, A.K. Ghatak, Modes in inhomogeneous slab waveguides, IEEE J. Quantum Electron. QE-10, 902-904 (1974).
- [12] A. Gedeon, Comparison between rigorous theory and WKB analysis, Opt. Comm. 12, 329-332 (1974).
- [13] P.K. Mishra, A. Sharma, Analysis of Single Mode Inhomogeneous Planar Waveguides, J. Lightwave Technol. LT-4, 204- 212 (1986).
- [14] J.P. Memuer, J. Pigeon, J.N. Massot, A numerical technique for determination of propagation characteristics of inhomogeneous planar optical waveguides, Opt. Quant. Electron. 15, 77-85 (1983).

- [15] J. Gomi, T. Yoneyama, S. Nisbida, Wave propagation in tmmsversely inhomogeneous dielectric waveguide, *Electron. Lett.* 18, 463-464 (1982).
- [16] Z.Q. Cao, Y. Jiang, Q. Shen, X. Dou, Y. Chen, Exact analytical method for planar optical waveguides with arbitrary index profile, *J. Opt. Soc. Am. A.* 16, 2209 - 2212 (1999).
- [17] P.K. Tien, Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides, *Rev. Mod. Phys.* 49, 361- 410 (1977).
- [18] J. Janta, J. Ctyroky, On the accuracy of WKB analysis of TE and TM modes in planar graded-index wavegnides, *J. Opt. Comm.* 25, 49-52 (1978).
- [19] N. Mais, J.P. Reithmaier, A. Forchel, M. Kohls, L. Spanhel and G. Müller, Er doped nanocrystalline ZnO planar waveguide structures for 1.55  $\mu\text{m}$  amplifier applications, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2005-2007(1999).
- [20] Y. Morales, T. Kita, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Y. Ohtera and H. Yamada, ZnO Channel Waveguides for Nonlinear Optic Application, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 04DG15 (2010).
- [21] E.Y.M. Teraoka, D.H. Broaddus, T. Kita, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, A.L. Gaeta and H. Yamada, Self-phase modulation at visible wavelengths in nonlinear ZnO channel waveguides, *Appl. Phys. Lett.* 97, 071105 (2010).
- [22] E.Y.M. Teraoka, T. Kita, D.H. Broaddus, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, A.L. Gaeta and H. Yamada, Analysis of the Nonlinear Optical Parameter of ZnO Channel Waveguides, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50, 04DG01 (2011).
- [23] I. P. Kaminow, V. Ramaswamy, R. V. Schmidt, E. H. Turner, Lithium niobate ridge waveguide modulator. *Appl. Phys. Lett.* 24, 622- 624 (1974).
- [24] C.C. Huang, Ch.C. Huang, J.Y. Yang, An efficient method for computing optical waveguides with discontinuous refractive index profiles using spectral collocation method with domain decomposition, *J. Lightwave Technol.* 21, 2284- 2296 (2003).
- [25] J. Xiao, X. Sun, Full-vectorial mode solver for anisotropic optical waveguides using multidomain spectral collocation method, *Opt. Common.* 283, 2835-2840 (2010).
- [26] M. S. Stern, Semivectorial polarized finite difference method for optical waveguides with arbitrary index profiles, *Proc. Inst. Elect. Eng. J.* 135, 56–63 (1988).

- [27] P.R. Chaudhuri, S. Roy, Analysis of arbitrary index profile planar optical waveguides and multilayer nonlinear structures : a simple finite difference algorithm, *Opt Quant Electron.* 39, 221–237 (2007).
- [28] B.M.A. Rahman, J.B. Davies, Finite-element solution of integrated optical waveguides, *J. Lightwave Technol.* LT-2, 682–688 (1984).
- [29] T. Hoang, D. Duhamel, G. Foret, Wave finite element method for waveguides and periodic structures subjected to arbitrary loads, *Finite Elem. Anal. Des.* 179, 103437 (2020).
- [30] W.P. Huang, C.L. Xu, Simulation of three-dimensional optical waveguides by a full-vector beam propagation method, *IEEE J. Quantum Electron.* 29, 2639–2649 (1993).
- [31] K. Xie, A.D. Boardman, M. Xie, Y.J. Yang, H.M. Jiang, H.J. Yang, G.J. Wen, J. Li, K. Chen, F.S. Chen, Simulation of longitudinally magnetized three-dimensional magneto-optical devices by a full-vectorial beam propagation method, *Opt. Commun.* 281, 3275–3285 (2008).
- [32] E.A.J. Marcatili, Dielectric rectangular waveguide and directional coupler for integrated optics, *Bell Syst. Tech. J.* 48, 2071-2102 (1969).
- [33] W.J. Westerveld, S.M. Leinders, K.W. A. van Dongen, H. P. Urbach, M. Yousefi, Extension of Marcatili's analytical approach for rectangular silicon optical waveguides, *J. Lightwave Technol.* 30, 2388 - 2401 (2012).
- [34] K.S. Chiang, Performance of the effective-index method for the analysis of dielectric waveguides, *Opt. Lett.* 16, 714-716 (1991).
- [35] M. Eguchi, Multilayered effective-index analysis of dielectric waveguides with complicated microstructures, *J. Opt. Soc. Am. B.* 28, 2478-2485(2011).
- [36] E. Armstrong, C ; O'Dwyer, Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage, *J. Mater. Chem. C.* 3, 6109-6143 (2015),
- [37] A. Gomyo, J. Ushida, M. Shirane, Highly drop-efficient channel-drop optical filters with Si-based photonic crystal slabs, *Thin Solid Films* 508, 422–425 (2006),
- [38] C. Jamois, R.B. Wehrspohn, L.C. Andreani, C. Hermann, O. Hess, U. Gösele, Silicon-based two-dimensional photonic crystal waveguides, *Photonics Nanostructures- Fundam. Appl.* 1, 1–13 (2003).

- [39] R. Zengerle, Light Propagation in Singly and Doubly Periodic Planar Waveguides, *Journal of Modern Optics*. 34, 1589-1617 (1987).
- [40] E. Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2059–2062 (1987).
- [41] S. John, Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2486-2489 (1987).
- [42] P. Viktorovitch, E. Drouard, M. Garrigues, J.L. Leclercq, X. Letartre, P.R. Romeo, Ch. Seassal, Photonic crystals: basic concepts and devices, *C. R. Physique*. 8, 253–266 (2007).
- [43] D.W. Prather, S. Shi, J. Murakowski, G.J. Schneider, A. Sharkawy, C. Chen, B. Miao, Photonic Crystal Structures and Applications: Perspective, Overview, and Development, *IEEE J. Sel. Topics Quant. Electr.* 12, 1416– 1437 (2006).
- [44] V. Berger, Photonic crystals and photonic structures, *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 4, 209–216 (1999).
- [45] Q. Yan, L. Wang, X.S. Zhao, Artificial Defect Engineering in ThreeDimensional Colloidal Photonic Crystals, *Adv. Funct. Mater.* 17, 3695–3706 (2007).
- [46] Q. Yan, L. Wang, X.S. Zhao, Artificial defect engineering in three dimensional colloidal photonic crystals, *Adv. Funct. Mater.* 17, 3695–3706 (2007).
- [47] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade, *Photonic Crystals : Molding the Flow of Light*, 2<sup>nd</sup> ed.; Princeton University Press: Princeton, NJ, USA, (2008).
- [48] T. E. Sale, *Vertical Cavity Surface Emitting Lasers*. Research Studies Press, Somerset, UK, (1995).
- [49] H. Ekinici, B. Cui, D. Pushin, Fabrication of sub-micron trenches with surfactant-added KOH, 2020 IEEE 20th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), (2020).
- [50] M. Zhou, X. Chen, Y. Zeng, J. Xu, W. Lu, Fabrication of two-dimensional infrared photonic crystals by deep reactive ion etching on Si wafers and their optical properties, *Solid State Commun.* 132, 503–506 (2004).
- [51] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung, Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2295–2298 (1991).
- [52] C. Cuisin, A. Chelnokov, J.M. Lourtioz, D. Decanini, Y. Chen, Submicrometer resolution Yablonovite templates fabricated by x-ray lithography, *Appl. Phys. Lett.* 77, 770-772 (2000).

- [53] S.Y. Lin, J.G. Fleming, B.K. Hetherington, B.K. Smith, R. Biswas, K.M. Ho, M.M. Sigalas, W. Zubrycki, S.R. Kurtz, J. Bur, A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths, *Nature* 394, 251-253 (1998).
- [54] A. Mang, K. Reimann, St. Rubenacke, Band gaps, crystal-field, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Commun.* 94, 251–254 (1995).
- [55] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide. *J. Appl. Phys.* 83, 5447–5451 (1998).
- [56] H. Huang, G. Fang, X. Mo, H. Long, L. Yuan, B. Dong, X. Meng, X. Zhao, ZnO-based fairly pure ultraviolet light-emitting diodes with a low operation voltage, *IEEE Electron. Dev. Lett.* 30, 1063–1065 (2009).
- [57] A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications, *Prog. Quantum. Electron.* 34, 191–259 (2010).
- [58] V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: a review, *Energy Rep.* 6, 46–62 (2020).
- [59] H. Zhou, G.J. Fang, N. Liu, X.Z. Zhao, Effects of thermal annealing on the performance of Al/ZnO nanorods/Pt structure ultraviolet photodetector, *Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol.* 176 (2011) 740–744.
- [60] A.B. Djurisic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications. *Prog. Quantum. Electron.* 34, 191–259 (2010).
- [61] S.F. Yu, C. Yuen, S.P. Lau, W.J. Fan, Design and fabrication of zinc oxide thin-film ridge waveguides on silicon substrate with ultraviolet amplified spontaneous emission. *IEEE J. Quantum Electron.* 40, 407–412 (2004).
- [62] E.Y.M. Teraoka, T. Kita, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Y. Ohtera, H. Yamada, ZnO channel waveguides for nonlinear optical applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 04DG15 (2010).
- [63] A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, D.A. Zuev, O.D. Khramova, L.S. Parshina, F.V. Lebedev, J.W. Bartha, C. Wenzel, Influence of growth temperature on physical properties of ZnO films produced by pulsed laser deposition method. *Opt. Mater.* 35, 1564–1570 (2013).
- [64] W. Zhengwei Li, Gao, ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering. *Mater. Lett.* 58, 1363–1370 (2004).

- [65] X.H. Wei, Y.R. Li, J. Zhu, W. Huang, Y. Zhang, W.B. Luo, H. Ji, Epitaxial properties of ZnO thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates grown by laser molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 90, 151918 (2007).
- [66] A. El-Yadouni, A. Boudrioua, J.C. Loulergue, V. Sallet, R. Tri-boulet, Growth and optical characterization of ZnO thin films deposited on sapphire substrate by MOCVD technique. *Opt. Mater.* 27, 1391–1395 (2005) [33] V.Srikant, D.R.Clarke, *Journal of Applied Physics*, (1998).
- [67] Y. Bouzmit, A. Henni, Enhanced photoelectrochemical performance of Al-doped ZnO thin films prepared by co-spray technique. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 118, 105208 (2020) [37] K.Tominaga, T.Murayama, I.Mori and al. *Thin Solid Films*, (2001).
- [68] Z. Liu, Z. Jin, W. Li, J. Qiu, Preparation of ZnO porous thin films by sol–gel method using PEG template. *Mater. Lett.* 59, 3620–3625 (2005).
- [69] K. H. Hellwege, O. Madelung, *Landolt-Börnstein New Serie, Group III, 17a*, Springer, Berlin, (1982).
- [70] O. Madelung, *Semiconductors-basic data*, Springer, Berlin, (1996).
- [71] A. Janotti, C.G. Van de Wall, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* 72, 126501 (2009).
- [72] A. Janotti, C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* 72, 126501 (2009)
- [73] W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, Angle-resolved photoemission from polar and nonpolar zinc oxide surfaces, *Phys. Rev. B : Condens. Matter.* 26, 3144-3150 (1982).
- [74] M.Sze. Simon , K.Ng. Kwok , *Physics of Semiconductor Devices*, wiley 3<sup>rd</sup> ed., (1981).

# *Chapitre II*

*Outils de fabrication et de  
caractérisation de structures  
photoniques*

## Chapitre II

### Outils de fabrication et de caractérisation de structures photoniques

Dans ce chapitre, nous allons présenter le procédé de fabrication mis en place au cours de cette thèse pour la réalisation des structures photoniques. Nous avons choisi pour notre étude la réalisation de structures photonique 1D et 2D de dimensions sub-micrométrique et nanométrique dans les couches minces ZnO par l'approche top-down. La technique classique de photolithographie est limitée à des résolutions de l'ordre du micromètre. Les techniques les plus résolues de photolithographie par projection sont limitées en résolution par la diffraction de la lumière, justifiant donc d'importants travaux portant sur la lithographie en immersion et la lithographie à très courte longueur d'onde (EUV, XUV...) à partir des années 2000. Cependant, au début des années 90, les techniques de photolithographie atteignent seulement 200 nm de résolution [1].

A cette époque, pour obtenir des motifs de dimension nanométrique, la seule technologie alternative un peu mature était la lithographie électronique. Celle-ci permettait d'atteindre des dimensions nanométriques de façon répétable sans la nécessité d'un masque. Elle nous offre le meilleur compromis entre la résolution, le champ d'écriture possible, la souplesse d'utilisation et l'accessibilité. C'est pourquoi nous avons choisi cette technique combinée avec la gravure sèche ICP/RIE pour nanostructurer les couches minces de ZnO.

Les différentes étapes de fabrication et d'observation des nanostructures de ZnO dans l'ordre des étapes technologiques : le masqueur électronique, le développement et la gravure plasma par ionisation réactive ont été détaillé dans ce chapitre. Une première partie décrit l'outil de lithographie électronique, le principe de fonctionnement ainsi que les effets de proximités. Une seconde partie présente la technique et le mécanisme de gravure plasma, permettant de transférer les motifs initialement imprimés dans le film de résine. Le réacteur de gravure ainsi que le principe de fonction de la gravure plasma sont ensuite abordées. La troisième partie expose les techniques de caractérisations structurales, morphologiques et optiques des couches minces élaborées et des motifs fabriqués.

## II.1. Approches habituelles pour la réalisation de nanostructures

Dans le domaine de la nanofabrication, il existe plusieurs méthodes technologiques pour la réalisation de nanostructures. Ils peuvent être classés en plusieurs manières : selon les méthodes de croissance ou selon la forme du produit qui en résulte. Toutefois, la façon la plus habituelle de distinguer les techniques de fabrication est celle considérant les approches dites top-down et bottom-up [2].

### II.1.1. Approche bottom-up

Dans l'approche bottom-up, partant du plus petit pour aller vers le plus grand, la nanostructuration s'effectue généralement en une seule étape en utilisant les propriétés d'auto-assemblage et d'auto-organisation de la matière à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. Elle consiste en la construction de structures atome par atome ou molécule par molécule. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

Lorsque la croissance des atomes est tridimensionnelle, il y a formation d'îlots à la surface. L'approche bottom-up exploite cette capacité qu'ont les atomes, sous certaines conditions, à se regrouper pour former des nanostructures. Cette formation spontanée d'îlots à partir d'atomes déposés sur une surface homogène correspond au phénomène d'auto-assemblage d'atomes.

### II.1.2. Approche top-down

Dans l'approche top-down, allant du plus grand au plus petit, la structuration de la matière est réalisée par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique via un usinage mécanique ou chimique. Les structures, préalablement définies par lithographie, sont transférées dans le matériau par des procédés de gravure, lift-off, dépôt électrolytique ou métallisation. Cependant, même si les méthodes conventionnelles de lithographie optique ne cessent de s'améliorer, elles ne permettent pas d'obtenir des dimensions de dispositifs de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. D'autres outils sont donc utilisés pour fabriquer ces nanostructures comme la lithographie électronique, la lithographie par microscopie champ proche et la nano-impression. Cette approche présente la possibilité de contrôler la forme et la position des structures synthétisées dans la limite de sa résolution. Néanmoins, son inconvénient majeur est la limite de résolution qui dépend des limites de résolution des techniques utilisées et de leur optimisation.

## II.2. Lithographie en microélectronique

La lithographie est une technique de transfert utilisée pour créer une empreinte d'un motif original sur la surface d'un support. Le mot lithographie est formé de deux mots grecs lithos et graphein, signifiant pierre et écriture. On peut transférer une image gravée dans une pierre sur papier, à condition de traiter préalablement la pierre avec des substances chimiques adéquates avant de l'enduire d'encre. Le traitement de la pierre permet de rendre les zones en contact avec le papier oligophiles, les autres endroits de la pierre étant oligophobes.

L'industrie microélectronique impose une réduction constante des dimensions des motifs afin d'augmenter les performances des circuits intégrés, leur densité d'intégration, et de réduire leur coût de fabrication. La lithographie étant l'étape qui définit la dimension des motifs à fabriquer, c'est aussi elle qui régit la réduction des dimensions ainsi que l'augmentation de la densité d'intégration des composants sur une puce.

### II.2.1. Lithographie électronique

Cette section est dédiée à la présentation du principe de la technique de lithographie électronique (EBL) ainsi qu'au système de lithographie utilisé au laboratoire de micro et nanofabrication.

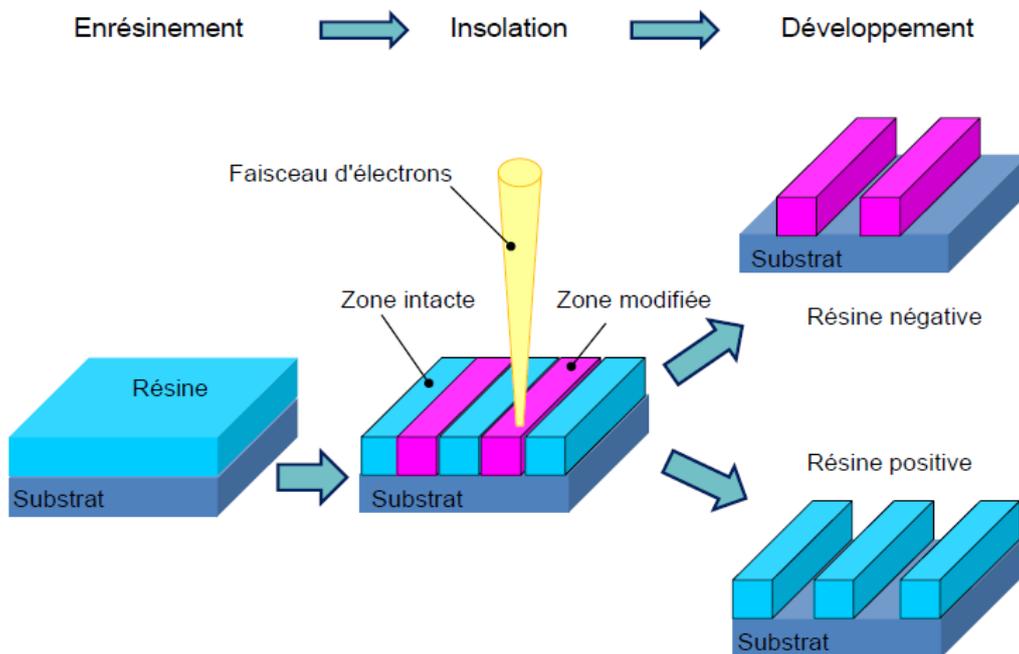
#### II.2.1.1. Définition

La lithographie électronique est une technique d'écriture directe sans masque intermédiaire (Mask Less Lithography) fonctionnant avec un faisceau d'électrons [3-7]. Les motifs sont directement réalisés à l'aide de ce faisceau qui balaye la couche de résine déposée sur le substrat. Cette technique présente une grande flexibilité et souplesse sur la forme des motifs que l'on souhaite réaliser. D'autre part, elle permet d'obtenir des motifs de très grande résolution, égale au diamètre du faisceau électronique (qui peut atteindre quelques nanomètres). L'alignement de différents niveaux de lithographie les uns par rapport aux autres rend possible l'élaboration de dispositifs complets. En plus la lithographie électronique est une technique très versatile, et donc particulièrement adaptée aux besoins de la recherche.

La réalisation d'une microstructure est un processus délicat, en plusieurs étapes qui nécessitent toutes le plus grand soin. Toutefois, puisque la lithographie constitue la première d'entre elles, on comprend aisément qu'il faille y accorder une attention toute particulière. C'est au cours de cette étape qu'est défini le motif, et on imagine difficilement que le résultat final, obtenu après plusieurs traitements encore, puisse être plus fidèle que l'empreinte réalisée dans la résine.

### II.2.1.2. Principe

La lithographie par faisceau d'électrons est une des étapes clés dans une chaîne de production en microélectronique. L'histoire de la lithographie électronique est fortement liée à celle du microscope électronique à balayage. En effet, son principe de base consiste à irradier localement un matériau électrosensible à l'aide d'un faisceau d'électrons finement localisé. Ce matériau, généralement déposé en couche mince sur un substrat, désigné usuellement par le terme résine, constitue le support de l'écriture électronique.



**Figure II.1.** Principe de la lithographie électronique.

L'irradiation de la résine provoque des modifications chimiques au sein du matériau. Ces modifications sont à l'origine de l'apparition de différences de solubilité ou de vitesse d'attaque chimique entre les parties intactes et les parties irradiées de la résine. Cette "image latente" créée dans la résine peut donc être révélée par attaque ou dissolution des parties irradiées (Fig. II.1). On parle de résine positive dans les cas où les zones insolées sont solubilisées et de résine négative dans le cas inverse où les zones insolées sont durcies et donc conservées.

Donc, Le procédé de lithographie électronique se réalise en trois étapes :

- Dépôt de résine, une tournette permet d'étaler uniformément la résine sur la surface de substrat.
- Exposition du motif, où le faisceau d'électrons doit être piloté de manière à reproduire le motif dans la résine.
- Développement, qui révèle le motif dans l'épaisseur de la résine.

La résolution de cette technique dépend de nombreux paramètres tels que la forme du faisceau, l'énergie du faisceau d'électrons, le diamètre de la sonde, les interactions électrons-matière et la résine utilisée [8-12]. La taille de sonde, qui dépend de la qualité de la source d'électrons, peut être inférieure à 1 nm dans le meilleur des cas. La diffusion des électrons (faible angle) lors de leur pénétration dans la résine et leur rétrodiffusion à grand angle par le substrat (responsable des effets de proximité) élargissent la zone de résine insolée. La résine par sa sensibilité, son contraste, ses composants et son développement va aussi déterminer le plus petit motif réalisable.

### II.2.1.3. Dispositif expérimental

On distingue deux grandes catégories de systèmes de lithographie électronique :

- Les systèmes exclusivement dédiés à la lithographie : le faisceau d'électrons est généré et piloté intégralement par le masqueur.
- Les systèmes hybrides : lesquels utilisent un microscope électronique à balayage (MEB) ou à transmission (TEM) conventionnel associé à un système annexe de lithographie. Dans les systèmes hybrides, le faisceau d'électrons est généré par le microscope et son balayage est géré soit par le microscope, pour des observations, soit par le système annexe lors de la lithographie.

Dans les deux catégories citées, le faisceau d'électrons est généré à partir d'une source. Il est ensuite mis en forme à l'aide d'un système optique constitué de lentilles et de diaphragmes, puis balayé pour reproduire le motif sur l'échantillon [13]. Dans la plupart des cas, le spot que l'on projette sur l'échantillon est la réduction d'une source dont on présume qu'elle a un profil obéissant à une loi de Gauss, on parle alors d'un faisceau gaussien.

Le système de lithographie utilisé lors de cette étude est un système de la première catégorie, c'est le VB6 UHR EWF (Vector Beam 6 Ultra High Resolution Extended Wide Field) de la compagnie Raith (anciennement Vistec) disponible au Laboratoire de Micro- et Nanofabrication (LMN), ce système de lithographie électronique est unique en son genre dans le milieu universitaire canadien. Il s'agit d'un outil d'exposition à faisceau gaussien, qui dispose d'une

tension d'accélération pour extraire les électrons de 100 kV avec un diamètre du faisceau d'environ 5 nm. De par ses performances uniques en termes de taille de champ d'écriture (1.2 mm), résolution ultime ( $< 10\text{nm}$ ), alignement ( $< 25\text{ nm}$ ), vitesse d'écriture maximale de 50 MHz, et du contrôle très strict de l'environnement qui l'entoure, le VB6 UHR EWF est l'outil par excellence pour le développement ou la production de nanostructures et nanodispositifs sur une gamme très variée de substrats. La photo de l'équipement est présentée sur la Figure II. 2.

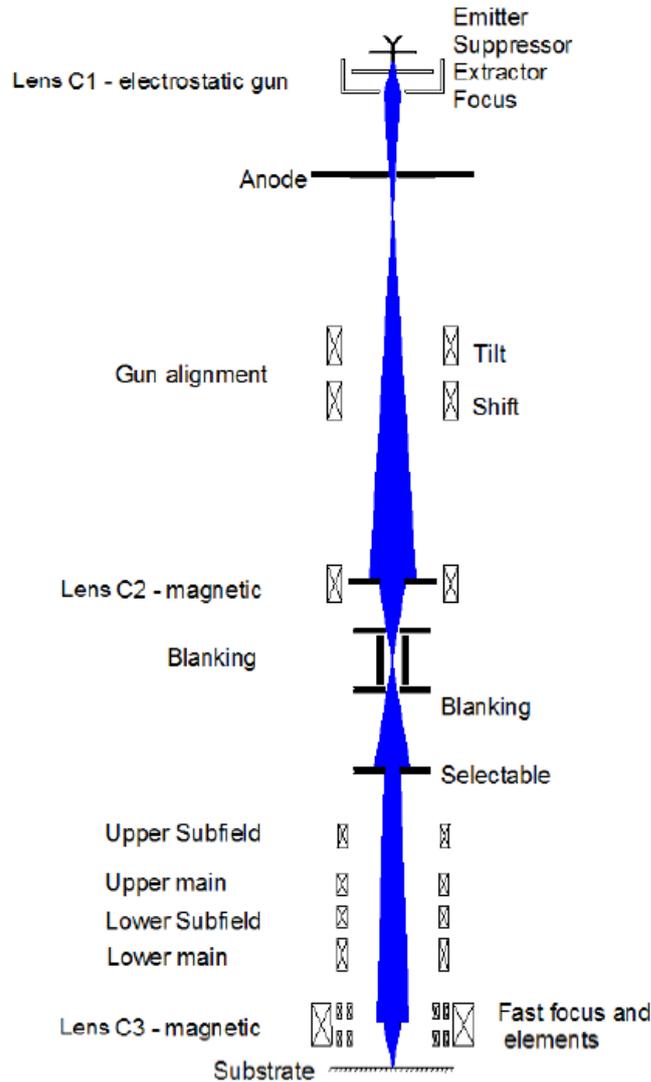


**Figure II. 2.** Photo de VB6 UHR EWF installée en zone lithographie de la salle blanche du LMN.

#### II.2.1.4. Les éléments principaux d'un système EBL

Il existe plusieurs types de système de lithographie électronique. Quels qu'ils soient, ils reposent tous sur un même principe de fonctionnement, une source d'électrons est associée à une colonne électronique qui contient plusieurs lentilles qui permettent de focaliser le faisceau d'électrons. Ce faisceau est balayé en surface du matériau à modifier aux endroits requis. L'extension spatiale de ce faisceau est liée aux capacités de résolution de l'équipement de lithographie. La capacité de résolution ultime d'un équipement est proportionnelle à la taille de faisceau d'électrons.

Le VB6 UHR EWF a été utilisé lors de cette étude. Dans cette sous-section, nous allons présenter le fonctionnement et l'architecture de ce système, en présentant la colonne puis la stratégie d'exposition, pour illustrer le fonctionnement d'un système EBL à faisceau gaussien. La colonne électronique est l'élément clef de cet outil. Le détail de l'architecture de la colonne électronique du VB6 UHR EWF est présenté sur la figure II. 3.



**Figure II. 3.** Colonne électronique du système d'exposition VB6 UHR-EWF.

Les électrons sont générés par une source à émission de champs assistée thermiquement. La source consiste en un filament de tungstène recouvert d'une couche d'oxyde de zirconium. Trois lentilles permettent de s'assurer que le faisceau est bien aligné sur l'axe optique de la colonne. La première lentille C1 est de type électrostatique et permet de concentrer les électrons en un faisceau bien défini. Les électrons sont alors accélérés par la cathode à la tension choisie par l'utilisateur. La deuxième lentille C2 est un condenseur magnétique. La combinaison de C1 et C2 forme une lentille de grossissement. Le faisceau doit être régulièrement interrompu par déflexion hors de la plaquette, pour ne pas insoler la résine lorsque l'on passe d'un champ d'écriture à un autre par exemple. Le système de coupure électrostatique du faisceau est nommé blanker. Il s'agit de défléchir le faisceau afin d'arrêter virtuellement le faisceau (puisque'il est en fait seulement défléchi hors de l'axe de la colonne) lors des mouvements du support. Enfin, une dernière lentille C3 focalise le faisceau sur le

substrat à exposer. Un ensemble de bobines magnétique situé entre les lentilles C2 et C3 permettent de régler et de corriger en tout temps l'astigmatisme du faisceau d'électrons lorsqu'il est défléchi. Le diaphragme (ou selectable sur la figure II. 3) est un dispositif permettant de limiter le diamètre du faisceau en éliminant les électrons qui sont trop en marge de l'axe optique de la colonne.

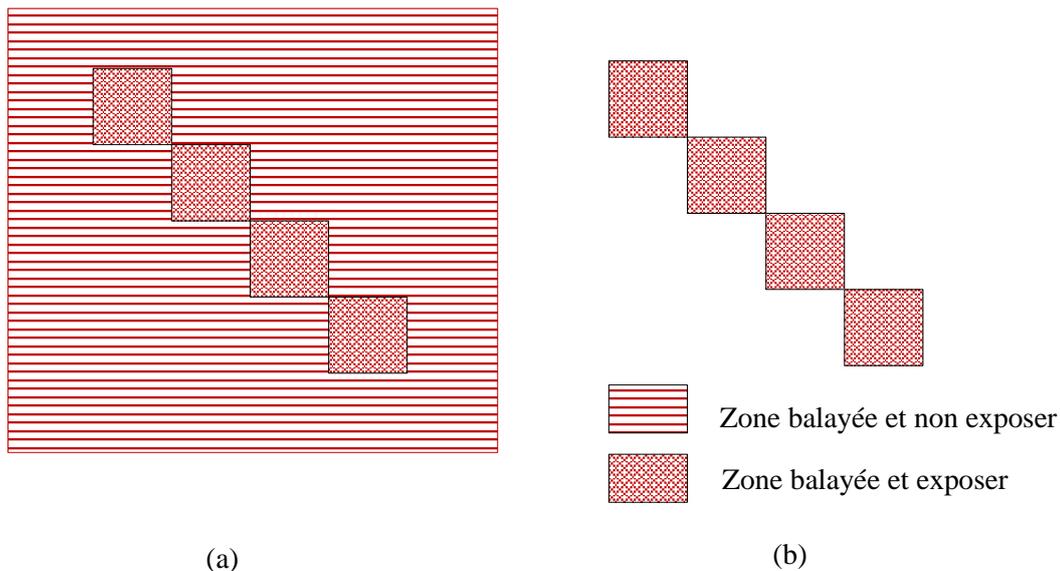
### II.2.1.5. Modes d'exposition

Les différents constructeurs de systèmes d'EBL proposent deux stratégies principales d'exposition distinctes en fonctions de l'application visée, et également du budget affecté à l'achat. On parle de mode «raster scan» et «vector scan».

Dans le mode d'écriture raster (Fig. II.4.a), toute la surface du champ est balayée par le système pixel par pixel, le faisceau électronique étant défléchi ou non afin d'exposer uniquement les zones d'intérêts. C'est une stratégie relativement simple à mettre en place, mais elle présente un inconvénient puisque le temps d'exposition est indépendant de la densité des motifs à réaliser [14].

Dans le mode d'écriture vector (Fig. II.4.b), seules les zones à exposer sont balayées [15]. Le faisceau étant dévié par le « beam blanker » lors du déplacement d'un motif à l'autre pour ne pas exposer la zone intermédiaire. Pour exposer des motifs de forme complexe, le logiciel les décompose automatiquement en polygones qu'il expose suivant leur plus grande longueur. Ce mode est plus rapide que le mode « raster scan ».

Dans le VB6 UHR EWF, l'exposition du champ par le faisceau gaussien s'effectue suivant le mode «vector scan».



**Figure II. 4.** Mode d'exposition utilisée. (a) raster et (b) vector.

### II.2.1.6. Conception des motifs et champ d'exposition

Un logiciel constituant l'interface avec l'utilisateur sert à préparer les motifs et à exécuter l'exposition. La partie CAO (Conception Assistée par Ordinateur) du logiciel permet la conception des motifs à exposer (format GDSII). Le dessin du motif doit être numérisé pour être transmis au masqueur via les CNA (digital analogic converter).

Le choix de la taille du champ d'exposition définit la taille d'un pixel et donc la précision avec laquelle le dessin va être exécuté. En effet, les déflecteurs ne permettent pas de dévier indéfiniment le faisceau pour exposer la totalité du motif sur plusieurs centimètres. Ainsi, le motif en question est découpé en plusieurs champs qui seront exposés les uns après les autres. Comme présenté sur la figure II. 5, chaque champ est alors divisé en sous-champs (de quelques microns jusqu'à quelques dizaines de microns), dans lequel le faisceau est dévié par des déflecteurs beaucoup plus rapides et plus précis que ceux utilisés pour la définition des champs principaux. Le passage d'un champ à un autre se fait par translation du support. La précision du déplacement est cruciale afin de respecter la continuité du motif. Pour ce faire, le support est contrôlé par interférométrie laser afin d'obtenir des mouvements de stage avec une précision de  $\pm 0.6$  nm. À noter que cette résolution s'applique sur le positionnement des champs d'écriture et n'affecte en rien la résolution de motifs définis par lithographie électronique. La limite de champ maximale utilisable avec le VB6 est établie à 1300  $\mu\text{m}$ . Afin de limiter les déformations liées au grand champ d'écriture, il est possible de diminuer la taille du champ, mais ceci implique plus de mouvement du support, ce qui rallonge la durée d'écriture. Par conséquent le choix de la taille du champ est un compromis entre la qualité de l'exposition et la durée d'écriture.

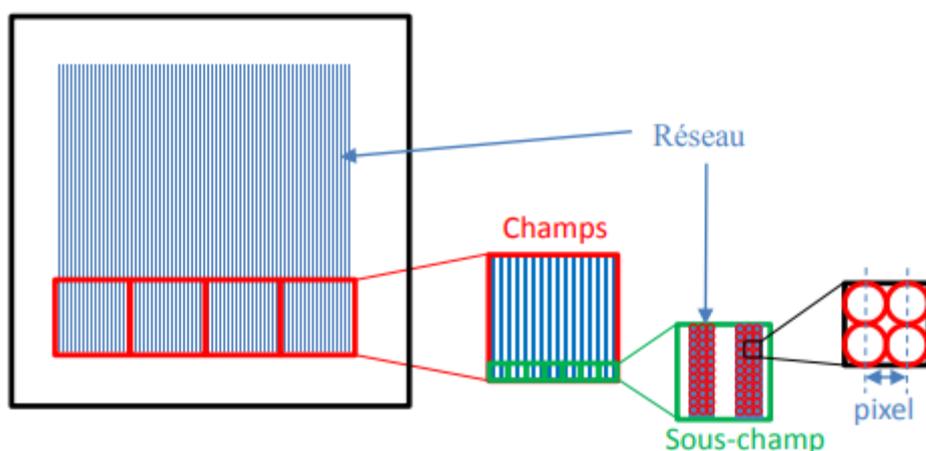


Figure II. 5. Découpage de champ d'exposition.

### II.2.1.7. Résines photosensibles

La résine représente le support sur lequel les nanostructures sont inscrites avec des électrons. Le contrôle précis des dimensions des motifs se joue à ce niveau de la fabrication. Les résines sont des matériaux polymères qui voient leurs propriétés physico-chimiques localement modifiées sous l'exposition à un flux d'électrons. L'exposition doit créer un contraste chimique pour permettre la révélation des motifs. La solubilité des zones irradiées est évoluée selon le type de résine. Dans le cas de résines positives, les électrons brisent les liaisons chimiques entre les molécules et rendent cette partie de la résine plus facile à dissoudre dans le développeur. Les résines négatives vont au contraire générer des liaisons entre les molécules ce qui va rendre cette partie plus résistante au développeur, alors que la partie non-exposée sera dissoute.

Il y a plusieurs critères permettant l'évaluation des performances d'une résine :

- **Contraste du couple résine-développeur** : C'est la variation du taux de développement de la résine dans le développeur. Un grand contraste permet au développeur de révéler un petit changement de la dose d'exposition.
- **Sensibilité de la résine** : c'est sa capacité à se changer sous l'effet d'un bombardement électronique. Plus la résine est sensible, plus la dose nécessaire pour transformer la résine est faible.
- **Résolution de la résine** : C'est la taille de motif le plus fin créée dans la résine après le développement. Elle a lié directement à la taille des macromolécules formant la résine. Il est possible d'obtenir une bonne résolution si la taille des macromolécules est faible.
- **Résistance au plasma** : Le choix de la résine doit satisfaire à une exigence intéressante qui est la résistance à la gravure. Cette résistance dépend de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur de la résine et la quantité de liaisons entre leur chaînes moléculaires. L'utilisation d'une résine de grande résistance permet d'éviter les déformations engendré dans la forme des motifs gravés.

Dans le contexte de ce travail de thèse, notre choix s'est porté sur trois types résines commerciales, la résine négative HSQ pour l'inscription des motifs de guides ruban à cristal photonique, la résine négative maN 240 pour l'exposition des nanostructures 1D (les lignes et les  $\mu$ -guides) et la résine positive ZEP520A de Zeons chemical pour l'exposition des nanostructures 2D (les réseaux de trous).

- **Résine HSQ**

La résine SilsesQuioxane d'Hydrogène ou HSQ est largement utilisée dans la communauté scientifique comme résine électronique négative. La structure typique de la HSQ est une structure en

cage formée par des liaisons H-Si-O. Elle est connue pour être une résine particulièrement résistante au plasma puisque sa particularité est sa faculté à se transformer sous le faisceau d'électrons en une structure qui ressemble à celle de la silice ( $\text{SiO}_x$ ). D'autre part, elle est également intéressante pour son excellente résolution, son fort contraste et sa haute résistance mécanique [16-19]. Cette résine permet d'obtenir de faibles fluctuations de largeur de lignes ( $<2$  nm), grâce à la faible dimension de la chaîne de ce polymérique [20].

- **Résine ma-N 2403**

La résine de la série ma-N 240x est principalement composée d'un liant polymère (résine phénolique) et d'un composé bisazide photoactif. Elle présente une haute résistance à la gravure sèche et humide et une bonne stabilité thermique [21,22]. Elle permet d'assurer une bonne verticalité des motifs de gravure ainsi que l'homogénéité des masques (pas de traces de résidus). Elle a l'avantage de réagir au même développeur que la résine HSQ. Enfin, c'est une résine qui, une fois la dose optimisée, permet de développer un procédé stable et reproductible [23].

- **Résine ZEP 520A**

C'est un copolymère constitué de  $\alpha$ -chlorométhacrylate et de  $\alpha$ -méthylstyrène et fait partie d'une famille de résines ZEP du fabricant qui exhibent une très grande résolution ainsi qu'une sensibilité élevée dépendamment de la méthode de développement [24,25]. Elle est réputée pour avoir une résistance à la gravure par plasma plus grande que la résine communément utilisée, le polyméthacrylate de méthyle ou PMMA ce qui les rend plus appropriées à notre application [26]. Il sera démontré que selon le procédé de développement de résine choisie, le contrôle des dimensions diffère et peut donc être optimisé pour mieux correspondre aux exigences recherchées.

### II.2.1.8. Effets de proximité

En général, les systèmes d'EBL sont capables de former des faisceaux électroniques très fins, dont la longueur d'onde théorique est de l'ordre de quelques pico-mètres, éliminant ainsi les problèmes liés à la diffraction. Toutefois, les choses deviennent plus complexes lorsque les électrons entrent en contact avec la résine. Ils sont alors sujets à deux phénomènes qui vont modifier leur trajectoire, la diffusion (angles faibles), et la rétrodiffusion (angles élevés). En effet, bien que le faisceau d'électrons focalisé forme une sonde très fine à la surface, lorsqu'il pénètre la résine, les électrons le constituant subissent des nombreux événements de dispersion aux petits angles (forward scattering), entraînant ainsi l'élargissement du diamètre initial du faisceau. Au fur et à mesure que les électrons parviennent au substrat, certains d'entre eux subissent des collisions à fort angle qui les renvoient dans la résine (backscattering) tout en les éloignant de leur point d'impact sur le substrat [27-29]. Lors de ces phénomènes de dispersion, les électrons vont ralentir, en perdant leur énergie et

produisant ainsi une cascade d'électrons de faible énergie : les électrons secondaires. Nous allons par la suite nous intéresser à chacune de ces interactions et à leur effet sur l'exposition de la résine.

- **Diffusion (forward scattering)**

Lorsque le faisceau pénètre la résine, une fraction des électrons subit des événements de diffusion aux petits angles. Ceci se traduit par élargissement du diamètre du faisceau d'électrons. Cet élargissement va déterminer la résolution la plus petite qui pourra être obtenue dans la pratique. La taille des motifs obtenus est plus grande que la taille nominale prévue lors du dessin initial. Cet élargissement peut donc être minimisé en utilisant de faibles épaisseurs de résine et une tension d'accélération élevée.

- **Rétrodiffusion (backscattering)**

Lorsque les électrons parviennent au substrat, certains d'entre eux subissent des collisions à fort angle qui les renvoient dans la résine tout en les éloignant de leur point d'impact sur le substrat. Lors de leur passage dans la résine, ces électrons rétrodiffusés, dont l'énergie est relativement élevée, sont susceptibles d'engendrer des électrons secondaires à la suite d'événements inélastiques. Ils provoquent ainsi une exposition dans des régions qui ne devraient pas être insolées et par conséquent par un élargissement de la zone insolée par rapport à la zone définie sur le schéma de conception. Ce phénomène est appelé l'effet de proximité [30-32].

La qualité de la lithographie passe donc par la prise en compte de ces effets de proximité. Certains logiciels de lithographie intègrent des algorithmes de correction, mais le choix du substrat ou de l'épaisseur de résine permet aussi de limiter les effets collectifs.

### II.3. Gravure plasma en microélectronique

En microélectronique, la gravure consiste en un transfert d'un motif défini par lithographie dans un matériau sous-jacent. Il s'agit ensuite de mettre en contact le matériau avec un réactif pour créer des espèces chimiques volatiles ou solubles selon le type de gravure et ainsi le graver peu à peu. Dans tous les cas, une partie du matériau est protégé par un masque qui ne se grave pas ou peu, avec les espèces utilisées.

À l'origine, les étapes de gravure des procédés de fabrication étaient réalisées dans des bains de produits chimiques. Mais, cette gravure humide attaque le matériau sous le masque et les profils obtenus ne sont pas verticaux. Ces propriétés sont évidemment nuisibles aux dimensions réduites et précises des structures. Par la suite, sont apparues les gravures sèches ou par plasma qui sont réalisées par un mélange d'espèces réactives d'un gaz excitées par un champ électromagnétique. Dans ce cas,

il est plus facile de contrôler les profils de gravure et d'obtenir une gravure unidirectionnelle (anisotrope).

Les dimensions des motifs diminuant au fil des ans, l'anisotropie est devenue une propriété de plus en plus recherchée. Ainsi la gravure par plasma s'est imposée naturellement. Elle est donc devenue incontournable en microfabrication, quels que soient les domaines d'application.

### II.3.1. Définition d'un plasma

Les plasmas sont des gaz partiellement ou totalement ionisés mais ne présentent pas de charge électrique dans leur globalité (on parle de quasi-neutralité). Ils sont constitués de différentes espèces chimiques, neutres (molécules, radicaux libres et atomes) ou chargées (ions), mais également d'électrons et de photons. Dans le cadre de la gravure plasma, les espèces en phase gazeuse sont soumises à champ électrique en fréquence à 13.56 MHz. C'est cette perturbation qui va générer les premiers électrons en les arrachant aux atomes ou molécules du plasma. Il s'en suit une cascade de phénomènes collisionnels élastiques et inélastiques avec le gaz en présence. Les collisions inélastiques produisent les espèces les plus importantes nécessaires au procédé de gravure. Les collisions élastiques quant à elles permettent la diffusion d'espèces neutres dans le plasma par marche aléatoire.

### II.3.2. Principe

La gravure plasma se distingue des autres types de gravure notamment par la nature de ses interactions avec la surface d'un solide qui peut être à la fois chimique et physique. Cette nature provient de la composition particulière du plasma et varie en fonction du système et des paramètres posés [33]. Cette liberté de modifier la nature de la gravure permet un contrôle directionnel qui peut mener à l'obtention de profils de gravure droits, même à l'échelle submicronique et constitue d'ailleurs l'avantage principal de la gravure au plasma par rapport à la gravure humide.

Le principe de base est de créer un plasma contenant des ions dans une chambre à vide où se trouve l'échantillon à graver. Ce plasma est créé dans l'enceinte, entre une anode et une cathode, par le champ magnétique résultant d'un couplage inductif. L'échantillon est préalablement recouvert d'un masque obtenu par lithographie. Les ions viennent bombarder le substrat et arrachent des atomes du matériau cible.

### II.3.3. Mécanisme de gravure

Le plasma généré contient des espèces très réactives qui vont réagir chimiquement avec la surface de l'échantillon, mais également des particules ionisées qui donneront lieu à une attaque physique de la surface par bombardement ionique. Donc, la gravure plasma peut être décrite par deux

processus : la gravure chimique (matériau attaqué par les neutres réactifs) et la gravure physique (matériau pulvérisé par bombardement ionique) [34-36]. Le réglage des différents paramètres (pression, puissance, température, polarisation, chimie) permet de donner plus ou moins d'importance à l'un ou l'autre des processus de gravure. La figure II. 6 illustre le Mécanisme de gravure plasma.

### II.3.3.1. Gravure chimique

Dans ce processus, les cinétiques de gravure des étapes élémentaires de la gravure chimique (adsorption, réaction, désorption) sont accélérées par les ions. La gravure chimique correspond à une interaction entre les espèces neutres réactives générées par le plasma et les atomes de la surface du matériau à graver [37,38]. Elle est en général isotrope et sélective.

Cette réaction de gravure spontanée n'est possible que si la réaction est thermodynamiquement réalisable. Le mécanisme de gravure chimique comporte ainsi plusieurs étapes [39] :

- Génération des espèces réactives dans le plasma ;
- Diffusion des espèces réactives jusqu'à la surface du matériau à graver ;
- Adsorption des espèces réactives à la surface du matériau ;
- Réaction chimique en surface avec formation de produits volatils ;
- Désorption des produits volatils ;
- Diffusion des produits désorbés dans le volume de l'enceinte de gravure et évacuation par pompage.

La gravure chimique ne peut se faire que si la réaction entre le matériau et les espèces réactives forment des produits volatils et stables [40]. Dans le cas contraire, les produits de réactions restent à la surface, ou se re-décomposent, et forment un dépôt sur la surface de l'échantillon et/ou les parois de l'enceinte, et bloquent, ou gênent, la poursuite de la gravure.

### II.3.3.2. Gravure physique

Lorsque les ions sont extraits du plasma et accélérés vers la surface, ils arrivent alors sur celle-ci avec une certaine énergie puis entrent en collision avec les atomes du substrat. Lors de l'interaction ion-surface, l'ion est alors neutralisé et peut se fragmenter s'il s'agit d'un ion moléculaire (l'énergie se répartit alors entre les différents fragments en fonction de leur masse). Deux principaux phénomènes peuvent alors se produire :

- **Pulvérisation physique**

Lorsque les ions bombardant la surface possèdent une énergie supérieure au seuil de pulvérisation du matériau (typiquement 20 à 50 eV), les atomes du substrat peuvent gagner assez

d'énergie sous l'impact ionique pour pouvoir quitter la surface de l'échantillon [41,42]. La pulvérisation est le résultat d'une cascade de collisions engendrées par les ions percutant la surface du matériau à graver. Le transfert d'énergie de l'ion vers le substrat n'est cependant efficace que si la masse de l'ion est voisine de celle des atomes du solide. Ce mécanisme correspond à la gravure purement physique du substrat par les ions inertes de plasma.

Afin d'éviter le re-dépôt de matériaux pulvérisés sur la surface, il est nécessaire d'opérer à très basse pression. Dans ces conditions, le flux d'ions est très directionnel, les ions ont une direction perpendiculaire à la surface et la gravure est anisotrope. La pulvérisation permet de graver tous les matériaux, notamment ceux pour lesquels il n'existe pas de procédé chimique. Sa sélectivité est donc médiocre, et le risque d'érosion du masque est élevé.

• Réaction chimique

Au voisinage de la surface, les ions peuvent capturer des électrons libres, se neutraliser et devenir des radicaux hautement énergétiques qui participent directement à la gravure chimique du matériau. Ce mécanisme se situe entre la gravure physique et la gravure chimique et correspond à la gravure ionique réactive. Pour que ce processus soit non négligeable, il faut que le flux d'ions sur la surface soit comparable au flux de neutres, ce qui requiert un plasma à basse pression (< 10 mT) et haute densité ( $10^{11}$  à  $10^{12}$  cm<sup>-3</sup>).

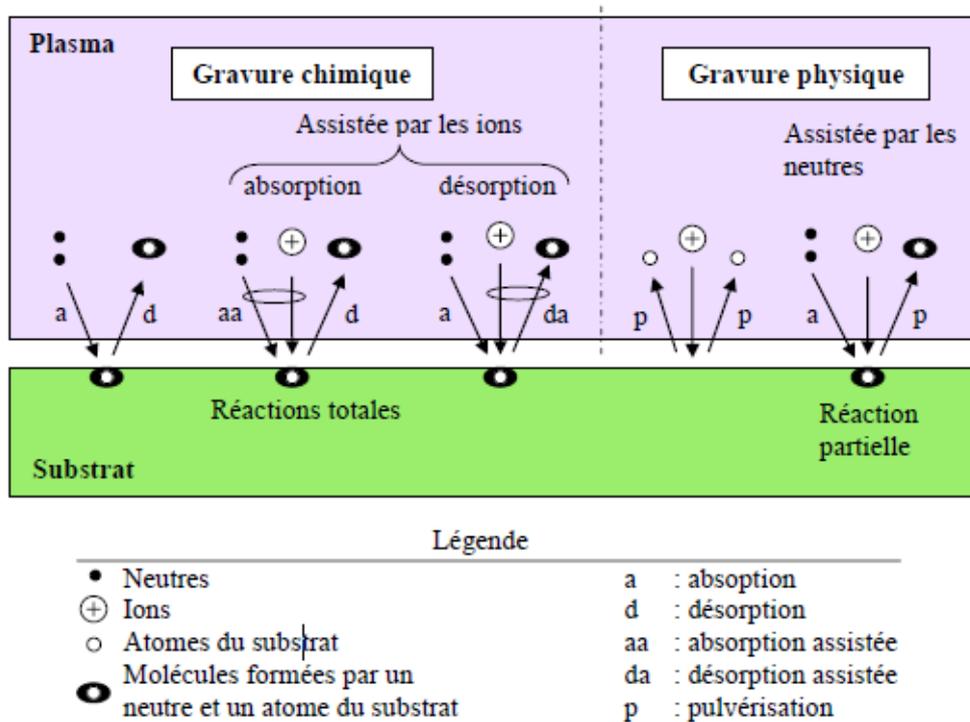


Figure II. 6. Mécanismes de gravure plasma.

### II.3.4. Caractéristiques d'une gravure

Afin de caractériser une gravure plasma, plusieurs critères sont à considérer permettant de juger la qualité de gravure.

- **Vitesse de gravure**

L'efficacité du procédé de gravure se juge en fonction de sa vitesse de gravure, c'est-à-dire à l'épaisseur de matériau abrasée par unité de temps. La vitesse de gravure est le rapport entre la profondeur du motif gravé et la durée de la gravure. Elle est exprimée en m/min.

$$V = \frac{\text{Profondeur du motif gravé}}{\text{Temps de gravure}}$$

La vitesse de gravure dépend de la nature et de la structure du matériau à graver et aussi de la direction. Il est important que cette vitesse soit la plus importante possible, cela permet d'obtenir un gain de productivité très intéressant pour l'industriel.

- **Sélectivité**

La sélectivité  $S$  de gravure est définie comme étant le rapport entre les vitesses de gravure du matériau à graver et du masque (ou de résine). Elle s'exprime donc sous la forme suivante :

$$S = \frac{\text{Vitesse de gravure du matériau}}{\text{Vitesse de gravure du masque}}$$

La sélectivité est un paramètre important car elle permet d'estimer l'épaisseur initiale du masque nécessaire. Pour une bonne sélectivité du masque par rapport à la couche sous-jacente, il faut que la structuration latérale du masque soit minimale afin de transférer aussi fidèlement que possible les motifs du masque. Une gravure très sélective sera donc telle que  $S \gg 1$ .

- **Degré d'anisotropie**

L'anisotropie de gravure  $A$  est correspond au rapport des vitesses de gravure latérale et verticale d'un même matériau. Elle est définie par la relation suivante :

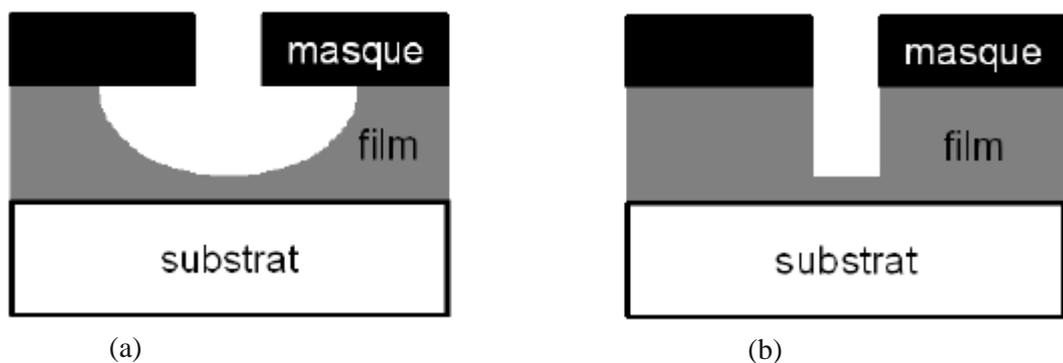
$$A = 1 - \frac{\text{Vitesse de gravure latérale du matériau}}{\text{Vitesse de gravure verticale du matériau}}$$

L'anisotropie de la gravure peut également être définie avec l'angle formé par la pente des flancs et l'obtention de flancs droit correspond alors à un angle de  $90^\circ$ . Une anisotropie parfaite correspond à une vitesse de gravure latérale nulle et donc l'anisotropie est de 1.

Il existe essentiellement deux types de profil suivant la direction dans laquelle s'effectue la gravure (Figure II. 7) :

**Isotrope** : les deux vitesses de gravure latérale et verticale sont équivalentes, alors le degré d'anisotropie sera égal à 0. Dans ce cas, le profil de la structure gravée présente une sous gravure. C'est généralement le cas d'une gravure chimique. La réduction ou l'élimination la gravure latérale est réalisable grâce à la formation de couche protectrice ou couche de passivation, sur les flancs des structures gravées.

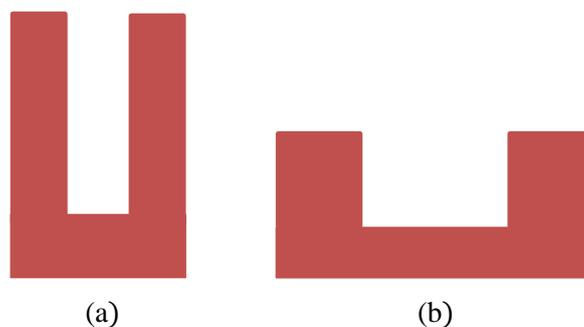
**Anisotrope** : la vitesse de gravure latérale est nulle et la gravure s'effectue suivant une direction privilégiée. On aurait donc une anisotropie unitaire idéale. C'est généralement le cas d'une gravure physique.



**Figure II. 7.** Profils de gravure. (a) Isotrope ; (b) Anisotrope.

- **Rapport d'aspect**

Le rapport d'aspect ou le facteur de forme est le rapport entre la profondeur du motif gravé et sa largeur. La vitesse de gravure est directement dépendante des dimensions de structure à graver et donc du rapport d'aspect. Cette vitesse diminue avec l'augmentation du facteur de forme du motif. Cela signifie qu'un motif étroit et profond sera gravé plus lentement qu'un motif plus large de même profondeur à cause de la difficulté du transport des radicaux et des ions jusqu'au fond des motifs.



**Figure II.8.** Schématisation de rapport d'aspect selon les dimensions des motifs. (a) Rapport d'aspect élevé ; (b) Rapport d'aspect faible.

### II.3.5. Principaux réacteurs plasmas

La majorité des réacteurs plasmas sont des réacteurs radiofréquences (figure II. 9) dont la fréquence est généralement de 13,56 MHz. Ils sont classés en deux catégories : les basses (densité électronique  $< 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) et hautes densités [43].

- **Réacteur basse densité**

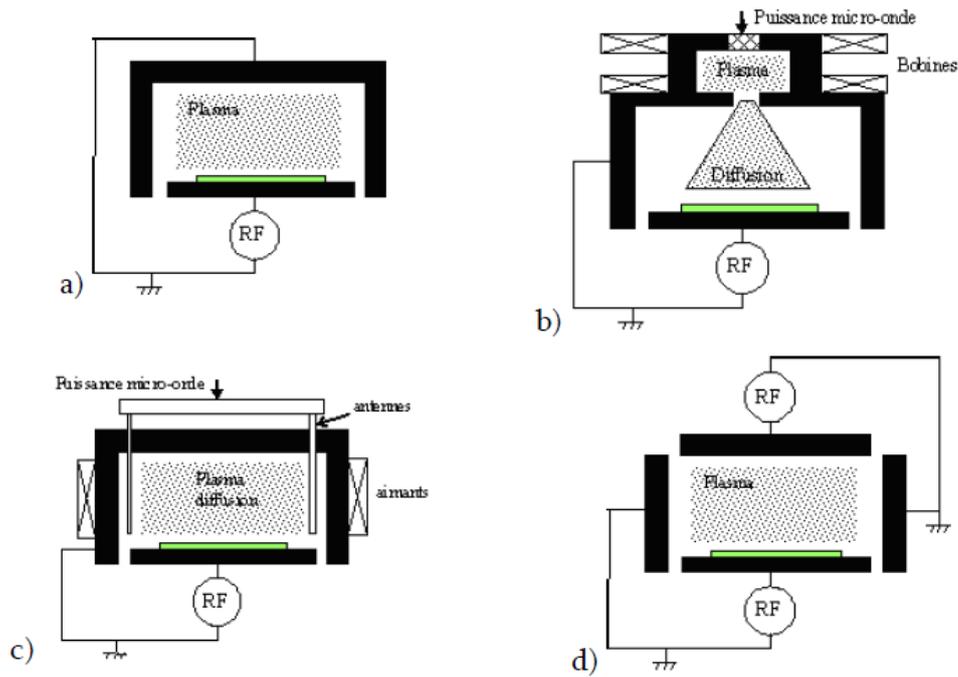
Le réacteur classique Reactive Ion Etching (RIE) est un réacteur basse densité. La pression varie de 10 mTorr à 500 mTorr. La fréquence du champ électrique est supérieure à la fréquence ionique du plasma. Ainsi les ions ne sont pas soumis au champ électrique. L'inconvénient de ce réacteur est que l'énergie des ions est directement liée à la puissance radiofréquence du bâti pour créer le plasma.

- **Réacteur haute densité**

Les réacteurs hautes densités sont nombreux et deviennent de plus en plus courants. Différentes techniques sont utilisées pour éviter les recombinaisons de charges qui réduisent la densité électronique. Parmi eux, les réacteurs Electron Cyclotron Resonance (ECR), Distributed Electron Cyclotron Resonance (DECR) ou Inductively Coupled Plasma (ICP) sont les plus répandus.

Les réacteurs ECR et DECR reposent sur le même principe qui utilise une source micro-onde à 2,45 GHz pour créer le plasma. Ainsi par la source micro-onde, il est possible de contrôler la densité du plasma et avec le générateur RF de pouvoir contrôler séparément l'énergie des ions. Le DECR a l'avantage d'avoir un plasma uniforme au niveau du substrat avec l'utilisation d'antennes de confinement dans la chambre.

Le réacteur ICP est le plus récent, il permet de générer un plasma avec une densité électronique plus élevée et de travailler à plus basse pression. L'intérêt principal de réacteur ICP par rapport à un réacteur RIE réside dans la possibilité d'agir indépendamment sur le flux et sur l'énergie des ions [44]. Ce réacteur est muni de deux générateurs radiofréquences. Le premier générateur est utilisé pour créer le plasma via un couplage inductif et permet de contrôler le degré d'ionisation par la puissance appliquée à la source (puissance source ou  $P_{ICP}$ ). Tandis que le deuxième générateur est couplé de manière capacitive au substrat et celui-ci permet de contrôler l'énergie des ions par la puissance appliquée à l'électrode du porte substrat (puissance de polarisation ou  $P_{RF}$ ). C'est par une réaction physico-chimique à la surface de l'échantillon que la gravure a lieu.



**Figure II. 9.** Différents types de réacteurs plasmas. (a) RIE ; (b) ECR ; (c) DECR ; (d) ICP.

La combinaison de cette technique avec la lithographie électronique permet le transfert de motifs nanométriques vers un substrat. La gravure ICP permet d'assurer des paramètres de gravure compatibles avec les exigences de la miniaturisation des circuits intégrés.

### II.3.6. Présentation du bâti ICP

L'ensemble des gravures effectuées lors de cette thèse a été réalisé dans un réacteur modèle Plasmalab 80 Plus au chlore du fabricant Oxford présenté sur la figure II. 10. Il a été conçu pour la gravure de GaAs, d'InP, de Cr de ZnO et de matériaux similaires utilisés dans la fabrication de micro et nano dispositifs. Il est particulièrement adapté aux nécessités des gravures de guides d'ondes et des cristaux photonique en terme d'anisotropie.

Une pompe à vide turbomoléculaire combinée à une pompe primaire permet d'atteindre de faibles pressions de l'ordre de quelques millitorr. Les gaz contenant les réactifs pour la gravure sont alors introduits dans la chambre. Un champ magnétique produit par les bobines enroulées autour de la chambre va fournir l'énergie nécessaire pour produire le plasma par induction électromagnétique. Il est possible de contrôler directement la densité des ions et leurs degrés de dissociation en fonction de la puissance ICP fournie et ainsi d'influencer directement la composante chimique de la gravure.



**Figure II. 10.** Photographie du bâti de plasma RIE model Plasmalab 80 Plus d'Oxford (LMN-INRS).

Le porte-substrat sert également d'électrode pour l'excitation RF, les parois du réacteur étant connectées à la terre. Ce signal RF fixé par convention à 13.56 MHz, est appliqué à l'électrode afin de générer un champ électrique qui va attirer les ions vers le substrat. L'énergie cinétique fournie aux ions du plasma est directement liée à la puissance fournie et permet de contrôler la composante physique de la gravure.

### **II.3.7. Influence des différents paramètres sur la gravure**

Les principaux paramètres de l'ICP qui permettent de contrôler la gravure sont :

- **La nature et les débits du gaz ou du mélange**

Le choix d'une chimie par rapport à une autre se justifie par la volatilité des produits de réaction. Donc, il faut choisir des gaz réactifs avec le matériau à graver, avec ou sans assistance ionique et la réaction doit produire un composant volatil. Il est possible d'ajouter des additifs neutres qui permettent d'optimiser le procédé. L'autre considération importante reliée à l'équipement est la facilité d'utilisation de ces gaz, leur toxicité et leur compatibilité avec les matériaux du réacteur. La proportion de chacun des gaz joue un rôle dans la prépondérance de l'action physique ou chimique.

- **La pression de la chambre**

La pression de la chambre est définie comme le rapport entre le débit des gaz injectés dans le réacteur et la vitesse de pompage de l'enceinte. Elle affecte la concentration des espèces présentes dans le plasma et a un impact sur la quantité de collisions subie par les ions donc sur le flux, l'énergie

et la dispersion angulaire des ions incidents. Ceci a une grande influence sur la vitesse de gravure, le degré d'anisotropie et le profil de surface [45,48].

Une faible pression permettra une plus grande liberté de mouvement aux espèces ionisées, ce qui se traduit par une grande vitesse d'accélération dans la chambre avec une faible dispersion angulaire. Le nombre d'espèces qui participent à la gravure est faible, il en résulte une gravure plus physique, anisotrope et non sélective.

À l'inverse, une augmentation de la pression augmente la concentration des constituants du plasma et favorise les collisions entre les espèces ce qui diminue leur énergie et donc leur vitesse. Le mécanisme de gravure dominant passe de physique à équilibre physique-chimique à chimique qui est isotrope et sélective.

À haute pression, l'évacuation des produits de gravure par diffusion est plus difficile dans les petites ouvertures comme des cristaux photoniques, les espèces se redéposent et la gravure est limitée [49].

- **La puissance RF**

Il s'agit de la puissance du deuxième générateur appliquée à l'électrode du porte-substrat. Elle permet de diriger les espèces réactives vers le substrat. Elle a une influence directe sur la tension d'accélération, communément appelée bias. C'est la différence de potentiel utilisée pour accélérer les espèces chargées vers l'échantillon à graver. Plus cette puissance est élevée, plus l'énergie des ions positifs est importante ce qui permet d'accélérer la vitesse de gravure [50]. La gravure devient davantage de nature physique et donc moins sélective au masque et plus anisotrope. Cette puissance a donc une incidence directe sur le profil de gravure [51].

- **La puissance ICP**

Il s'agit de la puissance du premier générateur relié à la bobine. Elle permet de contrôler la densité des ions dans le plasma indépendamment de leurs énergies. L'élévation de cette puissance permet d'augmenter le flux d'ions et la densité d'espèces réactives présentes dans le plasma et donc augmenter la vitesse de la gravure. Le mécanisme de gravure dominant est le bombardement ionique assisté chimiquement.

On peut atteindre un régime de saturation, voire de décroissance de la vitesse de gravure, alors que la densité ionique est maximale. Cela s'explique par une réduction de l'énergie des ions et/ou un bombardement ionique excessif qui engendre la désorption des radicaux qu'ils n'aient eu le temps de réagir avec la surface [52].

### II.3.8. Différents gaz de plasmas utilisés pour la gravure du ZnO

Le ZnO est connu comme étant un matériau très dur à graver avec les techniques classiques utilisées en microélectronique. Il y a très peu de travaux dans la littérature sur la gravure réactive par ions du ZnO. La plupart traite de la gravure aux dimensions micrométriques. Différents gaz de plasmas ont été utilisés dont :  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$ ,  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ ,  $\text{BCl}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$ ,  $\text{IBr}/\text{Ar}$ ,  $\text{HBr}/\text{Ar}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$  [53-62]. Les plasmas ont été densifiés par induction (ICP) afin d'augmenter la vitesse de gravure du ZnO. Néanmoins, chaque gaz joue un rôle particulier lors du procédé de gravure. Certains gaz halogénés, ceux contenant du fluor par exemple, permettent d'obtenir des vitesses de gravure importantes, au détriment des profils isotropes. D'autres permettent d'obtenir des gravures anisotropes en favorisant la formation d'une couche de passivation sur les flancs des structures pendant la gravure. Or un des plus importants critères à respecter pour le développement d'un procédé de gravure profonde est l'obtention de vitesses de gravure de ZnO élevées. Les mélanges gazeux utilisés dans le cadre de notre travail sont le  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  et le  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ . Nous avons choisi deux chimies différentes afin de tester leurs potentialités dans la gravure de nos motifs.

## II.4. Techniques expérimentales de caractérisation

Cette partie regroupe les principales techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude. Nous verrons à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons.

### II.4.1. Caractérisation morphologique et structurale

#### II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive couramment utilisée pour identifier la structure cristalline et les orientations cristallographiques des matériaux par comparaison avec des bases de données de plus de 69500 composés répertoriés (JCPDS). Elle permet aussi la détermination des paramètres de maille, la taille des cristallites et les contraintes qui s'exercent sur la couche lors de dépôt. Elle s'applique à des milieux cristallins possédant un arrangement périodique ordonné. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 nm et 5 nm environ). Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux.

- **Principe**

Le principe d'analyse par diffraction des rayons X est basé sur l'interaction corpusculaire (photon-électron) de ces derniers avec les plans atomiques d'un matériau cristallin à analyser (Fig. II. 11). L'interférence constructive des rayons X diffractés apparaît dès que la différence de marche entre ces rayonnements est égale à un nombre entier de la longueur d'onde selon la loi de Bragg [63] :

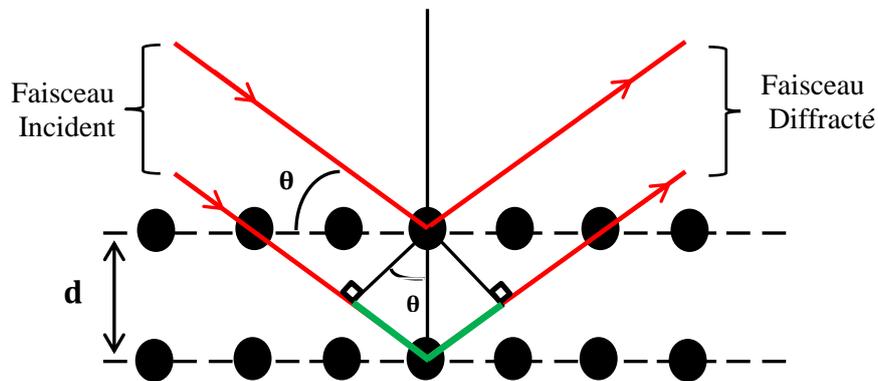
$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

$d_{hkl}$ : la distance inter-réticulaire (la distance entre deux plans cristallographiques), avec  $h$ ,  $k$  et  $l$ , les indices de Miller ;

$\theta$  : l'angle d'incidence des Rayons X ;

$n$  : l'ordre de diffraction (nombre entier);

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X.



**Figure II. 11.** Illustration de la diffraction des rayons X par des plans atomiques, la différence de chemin optique est représentée en vert.

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser, et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité des raies en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aux distances inter réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines.

- **Diffractomètre utilisé**

Pour les analyses structurales de nos échantillons lors de ce travail de thèse, nous avons utilisé un diffractomètre de type X'pert pro Pan-Analytical (Philips) utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration  $\theta$ - $2\theta$  (thêta deux thêta). La source de radiation en  $\text{Cu K}\alpha$  a une longueur d'onde de  $\lambda=1.5425 \text{ \AA}$  alimenté par une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Ce diffractomètre permet également d'effectuer des analyses en incidence faible c.-à-d. configuration en

incidence rasante, avec un angle d'incidence minimale de  $0.1^\circ$ . Dans ce cas, la position de l'échantillon et de la source sont fixes, et forment un angle très faible. La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (fiches ASTM). Cet équipement est disponible au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) (figure II. 12).



**Figure II. 12.** Diffractomètre X'pert pro Pan-Analytical.

#### **II.4.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de base dans le domaine des sciences des matériaux. C'est un moyen puissant de visualisation de topographie des surfaces et permet des observations superficielles avec une résolution très élevée (grossissement jusqu'à 100000 fois), et une profondeur de champ très importante. Elle peut aussi présenter des informations sur le mode de croissance de couches synthétisées. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micro jusqu'au nanomètre.

- **Principe**

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur les interactions électrons – matière [64]. Son fonctionnement est reposé sur l'émission d'électrons délivrés par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Il consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon placé dans une enceinte sous vide par un faisceau (dont l'énergie peut varier de 1 keV à 40 keV) très fin d'électrons accélérés émis par un canon.

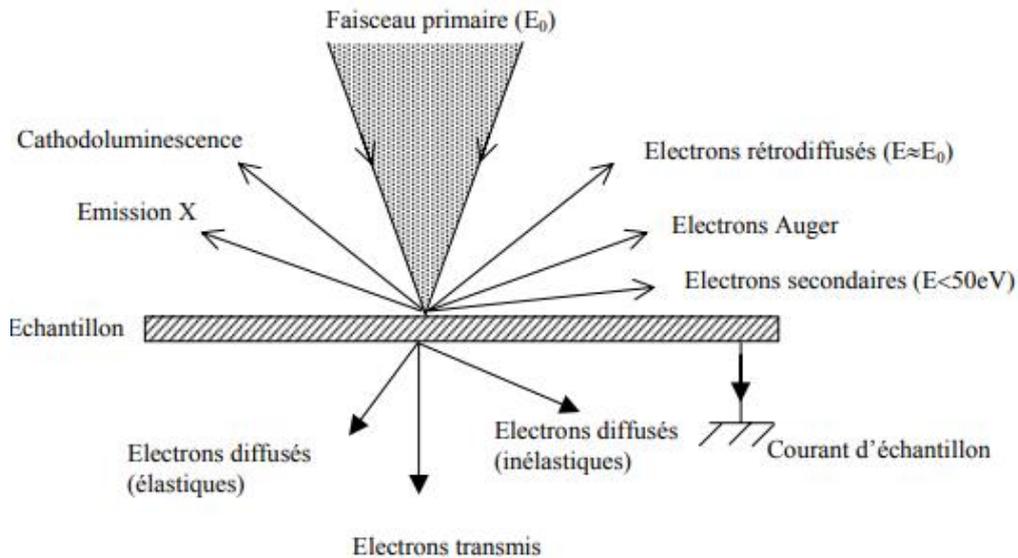
Les électrons en pénétrant dans la matière, perdent progressivement leur énergie cinétique au cours des interactions qu'ils subissent. Ils terminent leur trajectoire lorsque leur énergie devient de l'ordre de celle de l'agitation thermique.

L'interaction du faisceau avec la matière donne naissance à d'autres électrons d'énergies différentes [65], tels que les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires, les électrons Auger, les rayons X ... etc (figure II.13). Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé poire de diffusion (figure II.14), dont la taille dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique des éléments constituant l'échantillon. Les électrons secondaires et/ ou rétrodiffusés sont détectés et puis utilisés pour construire des images de la surface de l'échantillon.

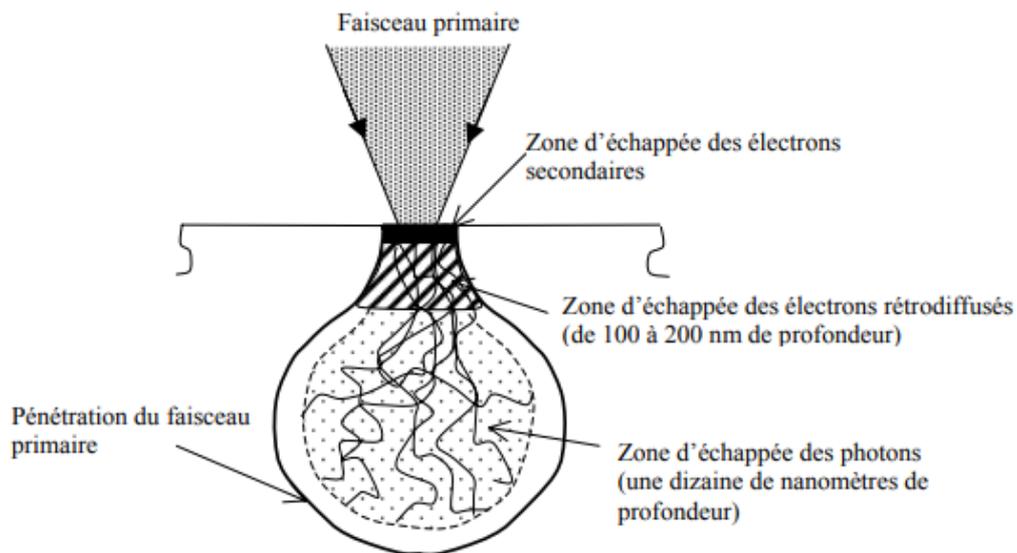
Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident transmet une partie de son énergie à un électron peu lié à la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. La moindre modification topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Ces électrons sont donc à l'origine de l'imagerie.

Les électrons rétrodiffusés ont pour origine la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie (de l'ordre de celle de l'électron incident), les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement moins importante : ils ont donc une faible contribution à l'imagerie, mais ils participent à la mise en évidence des contrastes atomiques.

Le signal du détecteur va être transmis à un écran cathodique où l'image est formée et dont le balayage est exactement synchronisé avec celui de l'échantillon. Les électrons secondaires permettent de visualiser le contraste topographique, les électrons rétrodiffusés permettent la visualisation d'un contraste chimique de l'échantillon tandis que les rayons X émis par les atomes portent une information de nature chimique de l'élément.



**Figure II. 13.** L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.



**Figure II. 14.** Poire de diffusion.

- **Microscope utilisé**

La caractérisation par microscopie électronique à balayage a été effectuée au sein de Laboratoire de Micro et Nanofabrication (LMN) de l'Institut National de la Recherche Scientifique, Centre énergie, Matériaux et Télécommunications (INRS-EMT) au Canada. Les échantillons ont été examinés à l'aide d'un microscope électronique de type (Jeol JSM-7401F) équipé d'un système de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS-X) (Oxford INCA 450 EDS) (figure II.15). Cet appareil peut fonctionner à des grossissements de 25x à 1000 000x et avec une tension d'accélération de 0,1 à 30 kV balayant la surface des échantillons. Les images de nos échantillons ont été réalisées sous une tension de 20 kV.



**Figure II. 15.** Microscope électronique à balayage modèle Jeol JSM-7401F (LMN).

L'observation s'est effectuée après une étape de métallisation en déposant une fine couche (10 nm) d'Or à la surface des échantillons afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique et donc l'obtention des images de bonne qualité.

#### **II.4.1.3. Microscopie à force atomique (AFM)**

La microscopie à force atomique (AFM) est une méthode d'observation topographique à haute résolution qui sert à obtenir des renseignements complémentaires à celles de MEB. Elle permet l'extraction des informations quantitatives des morphologies locales et dans le cas des couches minces, il est possible d'estimer avec précision la rugosité de la surface des échantillons.

- **Principe**

Le principe du microscope à force atomique consiste à faire balayer la surface d'un échantillon en utilisant une pointe très fine dont le rayon de courbure est d'environ 30 nm et détecter les forces atomiques (celles de Van Der Waals et les forces électrostatiques) qui s'exercent entre cette pointe et la surface. La pointe est placée au bout d'un levier flexible fixé sur un levier piézoélectrique, qui s'étend ou se rétracte dans le but de conserver le contact avec la surface de l'échantillon. La mesure de la déviation de la pointe s'effectue à l'aide d'un faisceau laser focalisé à l'extrémité du levier, à la verticale de la pointe, et réfléchi sur un photo-détecteur (Figure II.16).

Le microscope à force atomique est utilisé selon plusieurs modes de fonctionnement :

- Le mode contact : la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon, où la caractérisation sera d'une grande résolution.
- Le mode non-contact : la pointe est à une distance fixe de l'échantillon.

- Le mode tapping (intermittent) : la pointe vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance propre et ne vient en contact de la surface de l'échantillon que périodiquement afin de limiter les frictions et donc l'endommagement de celui-ci.

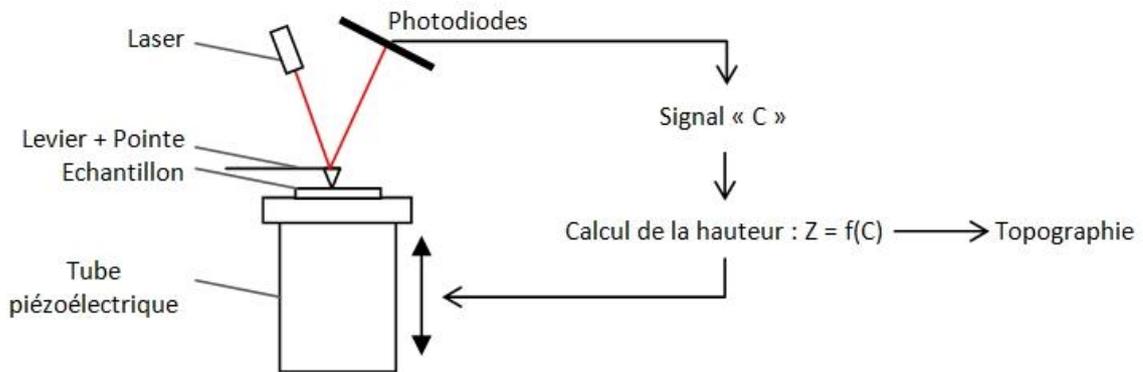


Figure II. 16. Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

- **Microscopie utilisée**

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé trois types de microscopes AFM. Le premier est un microscope à force atomique model (D3100 Bruker) en mode contact de Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM, Université Paris 13, France) (figure II.17-a). Il est utilisé pour observer la morphologie de surface des nanostructures 1D. Le deuxième est un microscope de marque (Digital Nanoscope Dimension 3100) en mode contact de l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique-Laboratoire Hyperfréquences et caractérisation (IMEP-LAHC, France) (figure II.17-b). Il est utilisé pour caractériser la morphologie de surface des nanostructures 2D. Le dernier est utilisé pour caractériser la topographie de nos couches minces ZnO, c'est un microscope de marque (Nanosurf easyScan 2) en mode contact de Laboratoire de Physique des Lasers (LPL, Université Paris 13, France) (figure II.17-c).



Figure II. 17. Microscopie à force atomique. (a) D3100 Bruker ; (b) Digital Nanoscope Dimension 3100 ; (c) Nanosurf easyScan 2.

## II.4.2. Caractérisation optique

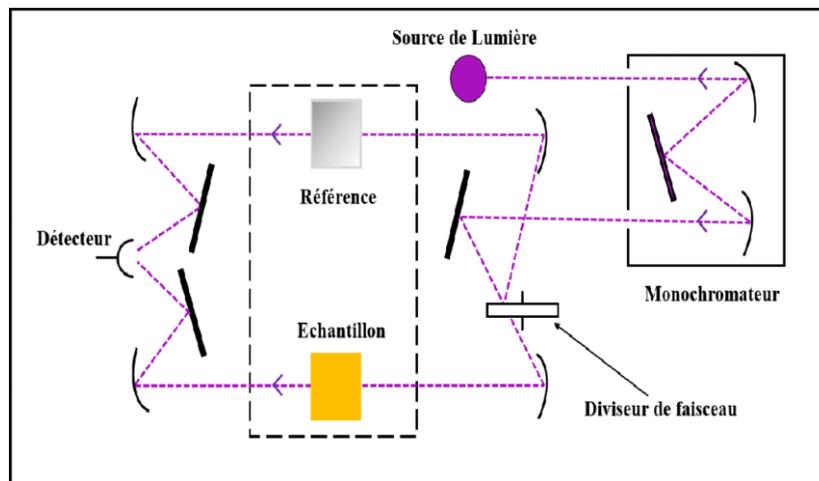
L'oxyde de zinc présente des propriétés optiques intéressantes pour différentes applications, en particulier pour le guidage de la lumière au moyen des guides d'ondes et la fabrication des cristaux photoniques, ce qui fait l'objet de notre thèse.

### II.4.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible- IR

La spectrophotométrie ultraviolette (UV)-visible est une technique de caractérisation employée pour étudier les propriétés optiques d'un matériau. Elle permet de mesurer la transmission et l'absorption de la lumière de l'échantillon à analyser. L'exploitation des courbes de transmission a permis de déterminer plusieurs paramètres optiques comme le gap optique, l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction... etc.

- **Principe**

La spectrophotométrie UV-visible est basée sur l'interaction de la lumière émise et la matière. Le principe repose sur l'émission d'un rayonnement dans le domaine de longueur d'onde de la lumière visible et du proche UV, qui induit l'absorption de photons par le matériau en fonction de la longueur d'onde émise. Cette absorption est caractéristique d'une transition électronique entre deux niveaux énergétiques différents. Le principe de la spectroscopie d'UV-visible est schématisé sur la figure II. 18.



**Figure II.18.** Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.

- **Spectromètre utilisé**

La transmission de nos couches minces ZnO a été mesurée avec un spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu travaillant dans l'ultraviolet et le visible (300 nm à 900 nm) au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) (figure II.19). Il est constitué d'une source du rayonnement, un échantillon et une référence, et un système de mesure. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission  $T$  (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm).



**Figure II. 19.** Microscopie à force atomique modèle UV 3101 PC type Shimadzu.

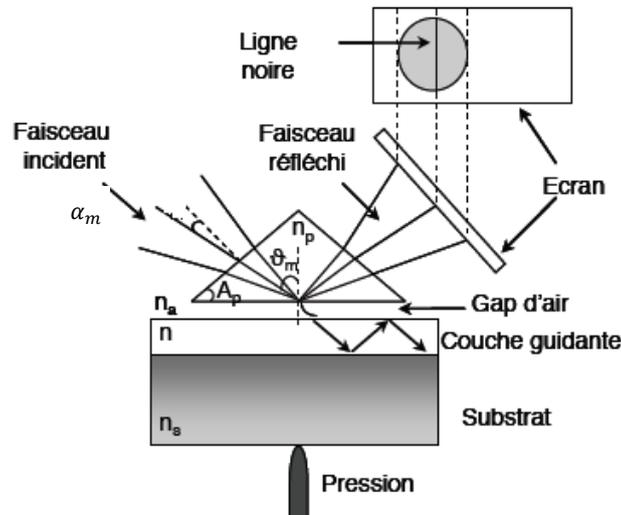
#### II.4.2.2. Spectroscopie des lignes noires (m-Lines)

La spectroscopie des lignes noires (m-lines) est la technique la plus utilisée pour caractériser les guides d'ondes optiques et extraire ces paramètres opto-géométriques à savoir l'épaisseur et l'indice de réfraction. Elle est basée principalement sur couplage par prisme pour exciter les modes guidés [66].

Cette méthode permet de déterminer les indices effectifs des modes se propageant à l'intérieure du guide. La détermination des valeurs des indices effectifs permet de reconstruire le profil d'indice des guides.

- **Principe**

Le principe de la spectroscopie m-lines est de réaliser une excitation sélective des modes guidés par couplage par champ évanescent. Le couplage est fait par pression avec une vis micrométrique et en principe il devrait limiter l'épaisseur d'air (la valeur inférieure à la longueur d'onde) entre le prisme et le guide. Le prisme utilisé doit avoir un indice  $n_p$  supérieur à l'indice de la structure guidante [67].



**Figure II.20.** Schéma du couplage par prisme utilisé en spectroscopie m-lines.

Le faisceau incident à la base du prisme subit des réflexions totales produisant des ondes évanescentes. L'onde stationnaire qui est créée dans le gap d'air situé entre le prisme et la couche guidante peut pénétrer dans celle-ci par effet tunnel optique. Il y a transfert d'énergie lumineuse dans le guide par excitation des modes si les conditions d'accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde de l'onde incidente et du mode guidé d'ordre  $m$  est satisfait, et cela pour certains angles  $\theta_m$  dits « Angles synchrones », soit  $N_m = n_p \sin \theta_m$ . En faisant varier l'angle d'incidence on obtient les différentes conditions d'accord de phase pour chaque mode de propagation guidé de la couche mince. Ensuite l'intensité réfléchie peut être récupérée sur un écran et des raies noires correspondantes au transfert d'énergie dans le guide sont mises en évidence [68].

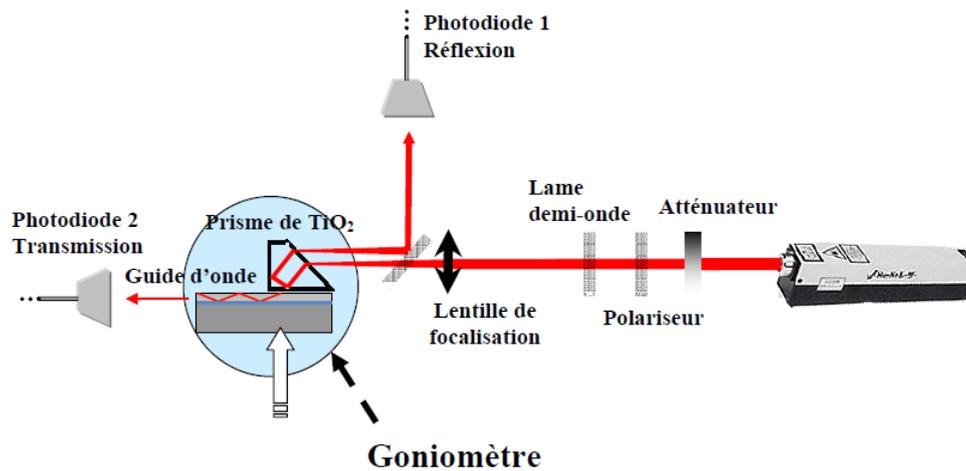
En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces, on obtient l'équation qui relie l'indice effectif  $N_m$  à l'angle  $\alpha_m$ :

$$N_m = n_p \sin \left[ A_p + \arcsin \left( \frac{\sin(\alpha_m)}{n_p} \right) \right]$$

Où  $\alpha_m$  est l'angle d'incidence,  $n_p$  l'indice du prisme et  $A_p$  l'angle utile du prisme.

A partir de cette relation on peut déterminer les indices effectifs des modes guidés par simple connaissance des angles d'incidence  $\alpha_m$  qui sont facilement mesurables.

Le schéma du montage expérimental est présenté sur la figure suivante (figure II.21).



**Figure II.21.** Dispositif expérimental de la spectroscopie m-Lines.

Ce banc optique comprend :

- Un laser He-Ne (@ 632.8 nm) ;
- Un atténuateur pour régler l'intensité du laser ;
- Une lame  $\lambda/2$  pour pouvoir sélectionner les modes TE et TM ;
- Une fente de faible diamètre ;
- Une lame séparatrice semi-réfléchissante qui permet de réfléchir le faisceau réfléchi vers une photodiode ;
- Une lentille pour focaliser le faisceau laser sur la base du prisme ;
- Un prisme de couplage de rutile ( $n_0=2.588$ ,  $n_e=2.865$  à 632.8 et  $A_p=45^0$ ) ;
- Un porte échantillon comprenant un montage à 3 translations xyz, un goniomètre avec deux moteurs pas à pas, un support à prisme et une vis micrométrique qui sert à plaquer l'échantillon contre le prisme ;
- Une photodiode.

Ce dispositif expérimental est entièrement automatisé. Il permet l'enregistrement en temps réel de l'intensité réfléchi en fonction de l'angle d'incidence.

- **Spectroscopie utilisée**

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un coupleur à prisme de marque Metricon-Modèle 2010/M disponible dans le Laboratoire de Physique des Pasers (LPL, Université Paris 13, France). Il comprend essentiellement une source laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm, un polariseur du faisceau laser (lame  $\lambda/2$ ) permettant d'opérer dans les deux modes optiques TE et TM, et un prisme de couplage ( $n_p=2.8639$  (TE) et 2.5822 (TM) à 632.8 nm, et  $A_p=44.60^\circ$ ). Un goniomètre supporte la photodiode et le prisme à la base duquel est plaqué l'échantillon à l'aide d'un piston pneumatique.



**Figure II. 22.** Metricon-Modèle 2010/M.

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes de fabrication de micro/nanostructures, dans une approche « top-down » et les différentes techniques de caractérisation expérimentales employés au cours de ce travail de thèse. Dans le but de créer les motifs dans la couche de résine, nous avons choisi la lithographie électronique pour sa résolution et sa souplesse dans cette phase de développement du procédé. Nous avons donné une explication approfondie au principe de fonctionnement du système EBL et à l'architecture du dispositif utilisé dans notre travail. Pour les techniques de transfert du motif, notre choix s'est orienté vers la gravure ionique réactive à couplage inductif ICP/RIE. Cette technique regroupe les avantages de la gravure chimique et de la gravure physique inerte. Les techniques de caractérisation (DRX, MEB, AFM, UV-Visible, m-lines) sont utilisées pour caractériser les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces ZnO synthétisés et les techniques (MEB, AFM) pour la caractérisation des nanostructures. L'étude de la nanofabrication dans les couches ZnO par la lithographie électronique et la gravure plasma (PCP/RIE) est l'objet des deux chapitres suivants.

## Bibliographie

- [1] H. Kawata, I. Matsumura, H. Yoshida, K. Murata, Fabrication of 0.2  $\mu\text{m}$  fine patterns using optical Projection lithography with an oil immersion lens, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 4174 (1992).
- [2] A. Pinna, B. Lasio, M. Piccinini, B. Marmiroli, H. Amenitsch, Falcaro, Y. Tokudome, L. Malfatti, P. Innocenz, Combining top-down and bottom-up routes for fabrication of mesoporous titania films containing ceria nanoparticles for free radical scavenging, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5, 3168-3175 (2013).
- [3] W. Chen, H. Ahmed, Fabrication of 5–7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist. *Appl. Phys. Lett.* 62, 1499–1501 (1993).
- [4] J. Fujita, Y. Ohnishi, Y. Ochiai, S. Matsui, Ultrahigh resolution of calixarene negative resist in electron beam lithography. *Appl. Phys. Lett.* 68, 1297–1299 (1996).
- [5] K. Liu, Ph. Avouris, J. Bucchignano, R. Martel, S. Sun, Simple fabrication scheme for sub-10nm electrode gaps using electron-beam lithography. *Appl. Phys. Lett.* 8, 865–867 (2002).
- [6] A.E. Grigorescu, C.W. Hagen, Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ : state of the art, *Nanotechnology* 20, 292001 (2009).
- [7] C. Con, J. Zhang, B. Cui, Nanofabrication of high aspect ratio structures using an evaporated resist containing metal, *Nanotechnology* 25, 175301 (2014).
- [8] B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, G.M. Whitesides, New Approaches to nanofabrication: molding, printing, and other techniques, *Chem. Rev.* 105, 1171–1196 (2005).
- [9] A. N. Broers, Resolution limits for electron-beam lithography, *J. IBM J. RES. DEVELOP.* 32, 502-513 (1988).
- [10] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois, Electron beam lithography: resolution limits and applications, *Appl. Surf. Sci.* 164, 111–117 (2000).
- [11] D.M. Tennant, Progress and issues in e-beam and other top down nanolithography, *J. Vac. Sci. Technol. A* 31, 050813 (2013).
- [12] V.R. Manfrinato, L. Zhang, D. Su, H. Duan, R.G. Hobbs, E.A. Stach, K.K. Berggren, Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale, *J. Nano Lett.* 13, 1555–1558 (2013).

- [13] T. H. P. Chang, M. Hatzakis, A. D. Wilson, A. J. Speth, A. Kern, H. Luhn, Scanning electron beam lithography for fabrication of magnetic bubble circuits, *IBM J. Res. Develop.* 20, 376-388 (1976).
- [14] L. Pain, S. Tedesco, C. Constancias, Direct write lithography: the global solution for R&D and manufacturing, *C. R. Physique* 7, 910-923 (2006).
- [15] M. A. Gesley, F. J. Hohn, R. G. Viswanathan, A. D. Wilson, A vector scan thermal field emission nanolithography system, *J. Vac. Sci. Technol. B* 6, 2014-2018 (1988).
- [16] F.C.M.J.M. van Delft, J.P. Weterings, A.K.v. Langen-Suurling, H. Romijn, Hydrogen silsesquioxane/novolac bilayer resist for high aspect ratio nanoscale electron-beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 3419- 3423 (2000).
- [17] W. Henschel, Y.M. Georgiev, H. Kurz, Study of a high contrast process for hydrogen silsesquioxane as a negative tone electron beam resist, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2018- 2025 (2003).
- [18] J.K.W. Yang, B. Cord, H. Duan, K.K. Berggren, J. Klingfus, S.W. Nam, K.B. Kim, M.J. Rooks, Understanding of hydrogen silsesquioxane electron resist for sub-5-nm-half-pitch lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27, 2622–2627 (2009).
- [19] M. Rommel, J. Weis, Hydrogen silsesquioxane bilayer resists-Combining high resolution electron beam lithography and gentle resist removal, *J. Vac. Sci. Technol. B* 31, 06F102 (2013).
- [20] H.Namatsu, Y.Takahashi, K.Yamazaki, T.Yamaguchi, M.Nagase, K.Kurihara, Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuation, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 69-76 (1998).
- [21] H. Elsner, H. G. Meyer, A. Voigt, G. Griitzner, Evaluation of ma-N 2400 series DUV photoresist for electron beam exposure, *Microelectronic Engineering* 46, 389-392 (1999).
- [22] E. Toomey, M. Colangelo, K. K. Berggren, Investigation of ma-N 2400 series photoresist as an electron-beam resist for superconducting nanoscale devices, *J. Vac. Sci. Technol. B* 37, 051207 (2019).
- [23] B. Bilenberg, M. Schøler, P. Shi, M. S. Schmidt, P. Bøggild, M. Fink, C. Schuster, F. Reuther, C. Gruetzner, A. Kristensen, Comparison of high resolution negative electron beam resists, *J. Vac. Sci. Technol. B* 24, 1776-1779 (2006).

- [24] M. G. Moharam, E. B. Grann, D. A. Pommet, and T. K. Gaylord, Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings, *J. Opt. Soc. Am. A*, 12, 1068–1076 (1995).
- [25] D. M. Tanenbaum, C.W. Lo, M. Isaacson, H.G. Craighead, M.J. Rooks, K.Y. Lee, W.S. Huang, T. H. P. Chang, High resolution electron beam lithography using ZEP-520 and KRS resists at low voltage, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 3829–3833 (1996).
- [26] R.J. Shul, S.J. Pearton, *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*, 1<sup>st</sup> edition, Springer, Berlin (2000).
- [27] E.H. Anderson, D.L. Olynick, W. Chao, B. Harteneck, E. Veklerov, Influence of sub-100 nm scattering on high-energy electron beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 2504– 2507 (2001).
- [28] M. Rooks, N. Belic, E. Kratschmer, R. Viswanathan, Experimental optimization of the electron-beam proximity effect forward scattering parameter, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, 2769– 2774 (2005).
- [29] S. Bühlmann, P. Muralt, P.A. Kuenzi, U. Staufer, Electron beam lithography with negative Calixarene resists on dense materials: Taking advantage of proximity effects to increase pattern density, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, 1895– 1900 (2005).
- [30] T.H.P. Chang, Proximity effect in electron-beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 1271–1275 (1975).
- [31] F. Nikolajeff, J. Bengtsson, M. Larsson, M. Ekberg, S. Hard, Measuring and modeling the proximity effect in direct-write electron-beam lithography kinoforms, *Appl. Opt.* 34, 897–903 (1995).
- [32] W.F. van Dorp, S. Lazar, C.W. Hagen, P. Kruit, Solutions to a proximity effect in high resolution electron beam induced deposition, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, 1603– 1608 (2007).
- [33] D. L. Flamm, Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas, *Pure & Appl. Chem.* 62, 170-1720 (1990).
- [34] S.J. Pearton, D.P. Norton, *Dry Etching of Electronic Oxides, Polymers, and Semiconductors*, *J. Plasma Process. Polym.* 2, 16-37 (2005).
- [35] C. Cardinaud, M-C. Peignon, P-Y. Tessier, Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies, *Applied Surface Science* 164, 72-83 (2000).

- [36] B. He, Y. Yang, M.F. Yuen, X.F. Chen, C.S. Lee, W.J. Zhang, Vertical nanostructure arrays by plasma etching for applications in biology, energy, and electronics. *Nano Today*. 8, 265–289 (2013).
- [37] J.W. Coburn, H.F. Winters, Ion-and electron-assisted gas phase surface chemistry. An important effect in plasma etching, *J. Appl. Phys.* 50, 3189-3196 (1979).
- [38] H.F. Winters, J.W. Coburn, T.J. Chuang, Surface processes in plasma-assisted etching environments, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1, 469-480 (1983).
- [39] C. D. W. Wilkinson, M. Rahman, Dry etching and sputtering, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, 125–138 (2004).
- [40] H. Jansen, H. Gardeniers, M. de Boer, M. Elwenspoek, J. Fluitman, A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology, *J. Micromech. Microeng.* 6, 14-28 (1996).
- [41] S. Somekh, Introduction to ion and plasma etching, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 1003-1007 (1976).
- [42] J.W. Coburn, H.F. Winters, Plasma etching—A discussion of mechanisms, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 391-403 (1979).
- [43] Z. Cui, *Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits*, ed. By Springer Science+Business Media, New York, NY 10013, USA, (2008).
- [44] J. W. Coburn, Some fundamental aspects of plasma-assisted etching, in *Handbook Advanced Processing Techniques*, R. J. Shul and S. J. Pearton, Springer, 1-32 (2000).
- [45] H.K. Kim, J.W. Bae, T.K. Kim, K.K. Kim, T.Y. Seong, I. Adesida, Inductively coupled plasma reactive ion etching of ZnO using BCl<sub>3</sub>-based plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 1273- 1277 (2003).
- [46] K. Richter, K. Viehweger, J. He, J.W. Bartha, Creation of vias with optimized profile for 3-d through silicon interconnects (TSV), *Plasma Process. Polym.* 6, S193–S197 (2009).
- [47] K.P. Hsueh, R.Ji. Hou, C.J. Tun, Evolution of surface morphology of dry-etched ZnO with Cl<sub>2</sub>/Ar plasma, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27, 2187- 2191 (2009).
- [48] H. Ekinici, V.V. Kuryatkov, D.L. Mauch, J.C. Dickens, S.A. Nikishin, Effect of BCl<sub>3</sub> in chlorine-based plasma on etching 4H-SiC for photoconductive semiconductor switch applications, *J. Vac. Sci. Technol. B* 32, 051205 (2014).

- [49] R. Braive, L. Le Gratiet, S. Guilet, G. Patriarche, A. Lemaître, A. Beveratos, I. Robert-Philip, I. Sagnes, Inductively coupled plasma etching of GaAs suspended photonic crystal cavities, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27, 1909-1914 (2009).
- [50] M. Mehta, M. Ruth, K. A. Piegdon, D. Krix, H. Nienhaus, C. Meier, Inductively coupled plasma reactive ion etching of bulk ZnO single crystal and molecular beam epitaxy grown ZnO films, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27, 2097-2101 (2009).
- [51] S.R. Min, H.N. Cho, Y.L. Li, C.W. Chung, Inductively coupled plasma reactive ion etching of ZnO films in HBr/Ar plasma, *Thin Solid Films* 516, 3521–3529 (2008).
- [52] Y.B. Hahn, D.C. Hays, H. Cho, K.B. Jung, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.J. Shul, Effect of inert gas additive species on Cl high density plasma 2 etching of compound semiconductors, *Appl. Surf. Sci.* 147, 215–221 (1999).
- [53] W.T. Lim, I.K. Baek, J.W. Lee, E.S. Lee, M.H. Jeon, G.S. Cho, Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, Temperature-dependent Cl<sub>2</sub>/Ar plasma etching of bulk single-crystal ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 83, 3105-3107 (2003).
- [54] D.Y. Lee, C.W. Chung, Etch characteristics of indium zinc oxide thin films using inductively coupled plasma of a Cl<sub>2</sub>/Ar gas, *Thin Solid Films* 517, 4047–4051 (2009).
- [55] H.K. Kim, J.W. Bae, T.K. Kim, K.K. Kim, T.Y. Seong, I. Adesida, Inductively coupled plasma reactive ion etching of ZnO using BCl<sub>3</sub> -based plasmas, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 1273-1277 (2003).
- [56] J.C. Woo, C.I. Kim, The dry etching properties of ZnO thin film in Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar plasma, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11, 116-119 (2010).
- [57] K. Ip, K.H. Baik, M.E. Overberg, E.S. Lambers, Y.W. Heo, D.P. Norton, S.J. Pearton, F. Ren, J. M. Zavada, Effect of high-density plasma etching on the optical properties and surface stoichiometry of ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3546-3548 (2002).
- [58] J.S. Park, H.J. Park, Y.B. Hahn, G.C. Yi, A. Yoshikawa, Dry etching of ZnO films and plasma-induced damage to optical properties, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 800-803 (2003).
- [59] J.W. Bae, C.H. Jeong, H.K. Kim, K.K. Kim, N.G. Cho, T.Y. Seong, S.J. Park, I. Adesida, G.Y. Yeom, High-Rate Dry Etching of ZnO in BCl<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Plasmas, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L 535–L 537 (2003).

- [60] W.T. Lim, L. Stafford, J.I. Song, J.S. Park, Y.W. Heo, J.H. Lee, J.J. Kim, S.J. Pearton, Dry etching of zinc-oxide and indium-zinc-oxide in IBr and BI<sub>3</sub> plasma chemistries, *Appl. Surf. Science.* 253, 3773–3778 (2007).
- [61] G.K. Lee, J.H. Moon, B.T. Lee, Inductively coupled plasma reactive ion etching of ZnO using C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and NF<sub>3</sub>-based gas mixtures, *Semicond. Sci. Technol.* 21, 971-974 (2006).
- [62] J.M. Lee, K.M. Chang, K.K. Kim, W.K. Choi, S.J. Park, Dry etching of ZnO using an inductively coupled plasma, *J. Electrochem. Soc.* 148, G1–G3 (2001).
- [63] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proc. R. Soc. Lond. A.* 88, 428-438 (1913).
- [64] D.C. Joy and C.S. Joy, Scanning electron microscope imaging in liquids—some data on electron interactions in water, *J. Microsc.* 221, 84-88 (2006).
- [65] J.I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, 2nd édition, (1992).
- [66] P.K. Tien, R. Ulrich, Theory of prism-film coupler and thin film light guides, *J. Opt. Soc. Am.* 60, 1325–1337 (1970).
- [67] R. Ulrich, R. Torge, Measurement of thin film parameters with a prism coupler, *Appl. Opt.* 12, 2901 (1973).
- [68] M.L. Dakss, L. Kuhn, P.F. Heidrich and B.A. Scott, Grating couplers for efficient excitation of optical guided waves in thin films, *Appl. Phys. Lett.* 16, 523-525 (1970).

# *Chapitre III*

*Elaboration et structuration  
des couches minces ZnO  
déposées par voie sol gel*

## Chapitre III

### Elaboration et structuration des couches minces ZnO déposées par voie sol gel

L'amélioration des propriétés des couches minces de ZnO, s'effectue couramment à travers le dopage et le co-dopage avec divers éléments du tableau périodique comme les éléments du groupe III (In, Ga, B, Al) [1–4], les métaux de transition (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au) [5, 6], les éléments terres rares (Gd, Eu, Tb, Nd, Yb, Dy, Sm), etc. [7–9]. Le choix de l'aluminium comme dopant présente de grands avantages tels que la conductivité élevée, la transparence élevée, la stabilité chimique, la non-toxicité et il convient au revêtement à grande échelle et à faible coût [10–14]. En raison de ces caractéristiques utiles, les couches minces de ZnO dopé Al sont un bon candidat pour la fabrication de divers dispositifs optoélectroniques.

Dans la première section de ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces ZnO dopées Aluminium déposées par la technique sol-gel « spin coating ». La seconde partie concerne le procédé de fabrication mis en place pour la réalisation des structures photoniques sur les couches minces de ZnO élaborées et la présentation des résultats obtenus. Le but principal étant de montrer la faisabilité de réseaux de trous et de micro guides dans les couches ZnO dopées aluminium en utilisant la lithographie électronique combinée avec la gravure ICP/RIE.

#### III.1. Préparation des couches et conditions de dépôt

L'objectif de cette étape est d'obtenir des couches minces de ZnO pures et dopées Aluminium de bonnes propriétés optiques guidantes, bien texturées et bien orientés. Le dopage des couches avec Al est effectué avec deux taux de dopage 2% et 4% par la méthode sol gel spin-coating.

L'obtention des films de haute qualité avec les caractéristiques souhaitées dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux : type du substrat, nature du précurseur et sa concentration, type du solvant, températures des traitements thermiques, type du dopant... Le choix optimal des paramètres de dépôt dans notre travail a été pris sur la base des travaux antérieurs trouvés dans la littérature.

### III.1.1. Nettoyage des substrats

Dans ce travail, on a utilisé comme substrats des lames de verre. Le choix du verre comme substrat a été adopté en raison de sa valeur du coefficient de dilatation thermique qui est assez proche de celle de l'oxyde ZnO ( $\lambda_{\text{verre}} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ZnO}} = 7,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Ces valeurs proches permettent de minimiser les contraintes à l'interface couche/substrat. Aussi, pour sa transparence dans le domaine visible et son indice de réfraction inférieur à celui du ZnO massif, le substrat de verre s'adapte bien pour la caractérisation optique des couches minces de ZnO.

La qualité du dépôt des échantillons dépend de la propreté et l'état de surface des substrats. Pour cela, les substrats doivent être dépourvus de graisses, de poussières et de rayures. Le procédé du nettoyage de la surface des substrats sont faits selon le protocole suivant :

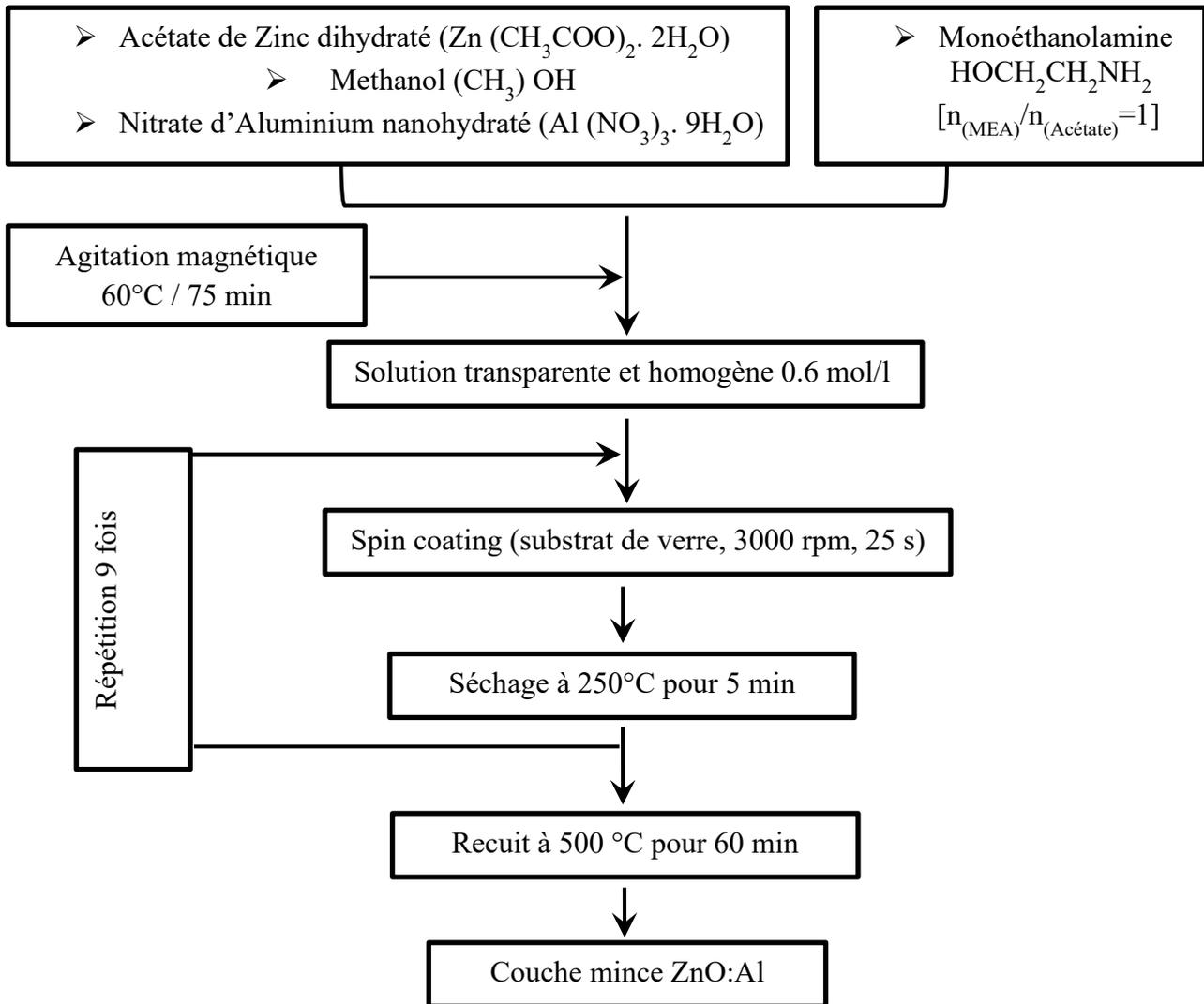
- Un bain d'éthanol pendant 5 minutes pour éliminer le plus gros des impuretés se trouvant à la surface de l'échantillon suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
- Un bain d'acétone pendant 5 minutes afin de dégraisser la surface de l'échantillon suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

### III.1.2. Préparation des solutions pures et dopées

Dans le but d'étudier l'effet de l'addition de l'aluminium sur les propriétés des couches minces ZnO, nous avons réalisé une série de trois échantillons ZnO pur (0 at. %) et dopé en aluminium avec des teneurs 2 et 4 at. %. Ces couches minces ont été déposées avec la méthode sol gel spin-coating sur les lames de verre, ensuite recuits pendant 1 heure à 500°C. La procédure expérimentale utilisée pour la synthèse des couches minces d'oxyde de zinc est illustrée sur la figure III.1.

Des solutions de concentration molaire de 0.6 mol/l ont été préparée par la dissolution de l'acétate de zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans le méthanol et le monoéthanolamine. Ce dernier est ajouté pour augmenter la solubilité des précurseurs et pour éviter la précipitation de l'oxyde de zinc. Le mélange est agité à 60°C pendant 1h 15 mn, on obtient ainsi une solution transparente. Les couches minces sont obtenues par étalement d'un volume de 0.4 ml de la solution sur le substrat, placée sur le plateau de l'appareil du spin-coater à une vitesse de 3000 tour/mn pendant 25 secondes. Chaque couche déposée est séchée 5 minutes à 250°C pour évaporer le solvant et éliminer les résidus organiques. Cette procédure est répétée plusieurs fois selon le nombre de couches qu'on désire déposées, dans notre cas nous avons réalisé 9 cycles. A la fin, les couches obtenues sont traitées à 500°C pendant 1h dans un creuset en céramique. Les traitements thermiques sont effectués sous air dans un four à moufle programmable.

Pour la préparation des solutions dopées, nous avons suivi le même protocole, on a ajouté le nitrate d'aluminium nanohydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) comme un précurseur du dopant d'aluminium.



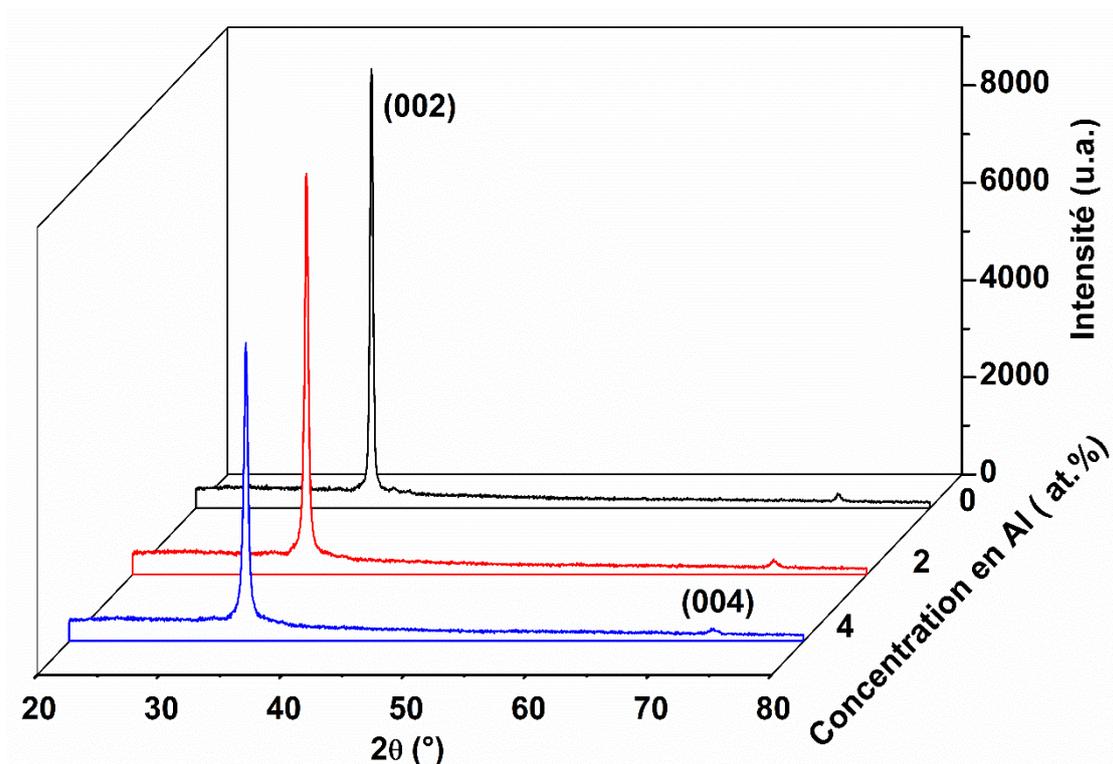
**Figure III.1.** Organigramme du procédé de dépôt des couches minces ZnO pures et dopées en Al.

### III.2. Caractérisation des couches minces

Les propriétés structurales (structure cristalline, orientation préférentielle ou texture, paramètre de maille, taille des cristallites...) sont d'une importance capitale dans l'étude des couches minces. D'une part, ces propriétés donnent des informations sur le mode de croissance des films, d'autre part, elles influent sur les autres propriétés physiques (électrique, morphologique et optique) de ces films.

### III.2.1. Caractérisation structurale

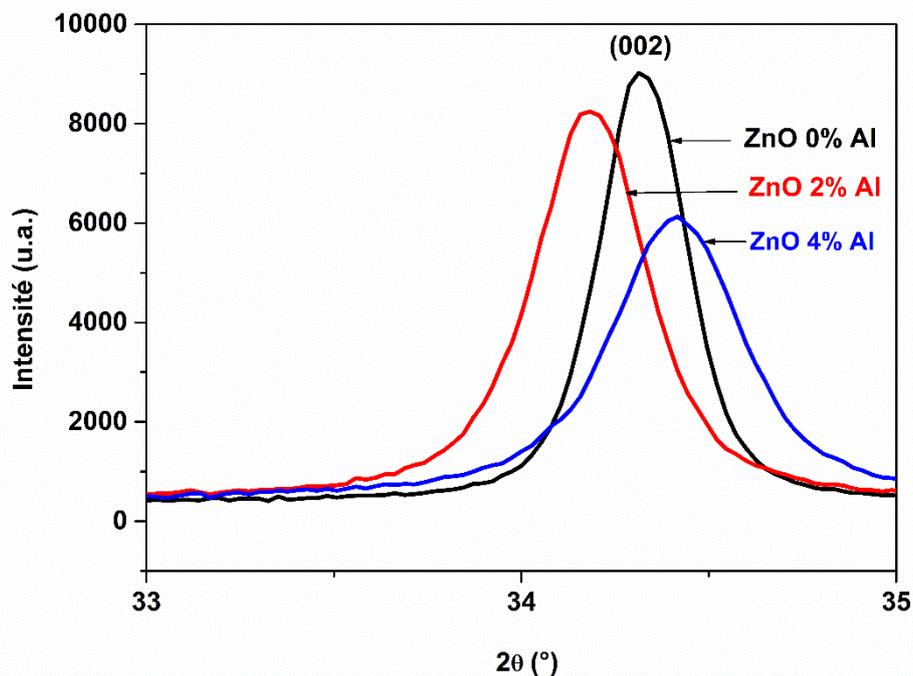
Afin d'obtenir des informations sur la structure cristalline de nos couches, de déterminer l'orientation préférentielle et de mesurer la taille des cristallites, nous avons procédé à l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) pour ces couches. Cette analyse a été effectuée au moyen d'un diffractomètre de marque X'pert pro Pan-Analytical (Philips), piloté par le logiciel High Score Plus. Le balayage a été fait pas par pas entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ . La Figure III.2 illustre les diffractogrammes DRX, obtenus en géométrie  $\theta$ - $\theta$ , des films minces de ZnO purs et dopés Al avec les concentrations 2 et 4 at. %.



**Figure III. 2.** Diffractogrammes DRX des couches minces ZnO pures et dopées 2 et 4 at. % Al.

Les résultats montrent l'apparition de deux pics de diffraction qui correspondent aux plans (002) et (004) de la structure hexagonale wurtzite de ZnO (Carte JCPDS N° 36-1451) [15]. Le pic le plus important contenu dans le diffractogramme est fin et intense indiquant une bonne qualité cristalline des couches minces ZnO élaborées. La forte intensité du pic (002) confirme que les cristallites sont orientées préférentiellement suivant l'axe cristallographique C perpendiculaire à la surface du substrat [16]. Aucun pic associé à des phases parasites, tels que l'aluminium métallique ou l'oxyde d'aluminium, n'a été détecté dans les spectres de tous les films. Ceci indique que les ions d'aluminium s'incorporent parfaitement dans le réseau cristallin du ZnO [17].

La figure III.3 présente l'évolution du pic de diffraction le plus intense (002) des films déposés en fonction de la concentration en aluminium. On remarque que l'intensité de ce pic diminue progressivement avec l'augmentation du taux de dopage. Cette décroissance s'accompagne d'un élargissement de leur largeur à mi-hauteur (FWHM), ce qui indique une dégradation de la qualité cristalline de nos films. Cela peut s'expliquer par la distorsion du réseau cristallin en raison des contraintes internes résultant de la différence du rayon ionique entre  $\text{Al}^{3+}$  ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Zn}^{2+}$  ( $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ ) [18-20]. Des résultats semblables ont été remarqués par d'autres travaux [21,22].



**Figure III.3.** Evolution du pic de diffraction (002) des films ZnO en fonction du taux de dopage en Al.

De plus, nous observons un faible décalage du pic (002) vers les angles inférieurs pour la couche dopée 2 at. % Al et vers les angles supérieurs pour la couche dopée 4 at. %. La position du pic est essentiellement liée aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO.

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  des films de ZnO purs et dopés Al sont calculés en utilisant le logiciel d'affinement JANA 2006 [23]. Les valeurs obtenues pour ces paramètres sont regroupées dans le tableau III.1.

Les tailles des cristallites peuvent être estimées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (002) en utilisant la formule de Scherrer donnée par l'équation ci-dessous [24] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{III. 1}$$

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau des rayons X incidents ;

$\beta$  : La largeur à mi-hauteur du pic (002) exprimée en radian ;

$\theta$  : La position angulaire du pic de diffraction considéré ;

En exploitant plus finement les diagrammes de diffraction des rayons X et surtout le déplacement des pics enregistrés par rapport à la base de données, on peut remonter aux déformations et contraintes résiduelles des films. L'existence des contraintes dans les couches minces peut être causée par :

- Le procédé de croissance ;
- La différence entre le coefficient de dilatation de la couche et du substrat ;
- La différence de structure ou de la maille entre la couche et le substrat ;
- Le dopage, les impuretés et tous les défauts structuraux.

Les déformations  $\varepsilon_{ZZ}$  le long de l'axe C perpendiculaire au plan du substrat sont calculées en utilisant le modèle de déformation biaxiale, ils sont donnés par la formule suivante [25, 26] :

$$\varepsilon_{ZZ} (\%) = \frac{C_{film} - C_0}{C_0} \times 100 \quad \text{III. 2}$$

$C_0$  : Paramètre de maille pour un cristal de ZnO sans contraintes,  $C_0 = 5.205 \text{ \AA}$  (JCPDS-Carte N° 36-1451) ;

$C_{film}$  : Paramètre de maille C de la couche mince.

Les contraintes résiduelles  $\sigma$  parallèles à la surface des couches minces sont exprimées comme suit [27, 28] :

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \times \frac{C_{film} - C_0}{C_0} \text{ (GPa)} \quad \text{III. 3}$$

Avec  $C_{ij}$  est la constante élastique pour une structure monocristalline du ZnO ( $C_{13} = 104,2 \text{ GPa}$ ,  $C_{33} = 213,8 \text{ GPa}$ ,  $C_{11} = 208,8 \text{ GPa}$  et  $C_{12} = 119,7 \text{ GPa}$ ). La relation (III.3) devient:

$$\sigma = -233 \times \frac{C_{film} - C_0}{C_0} \text{ (GPa)} \quad \text{III. 4}$$

Les différents résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.1.

Echantillon dopé	a = b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	D (nm)	$\epsilon_{ZZ}$ (%)	$\sigma$ (GPa)
0 at. % Al	3.264486	5.227421	48.24448	32.53	0.399	- 0.929
2 at. % Al	3.289737	5.245988	49.16775	29.39	0.756	- 1.761
4 at. % Al	3.282291	5.216424	48.66960	20.31	0.188	- 0.438

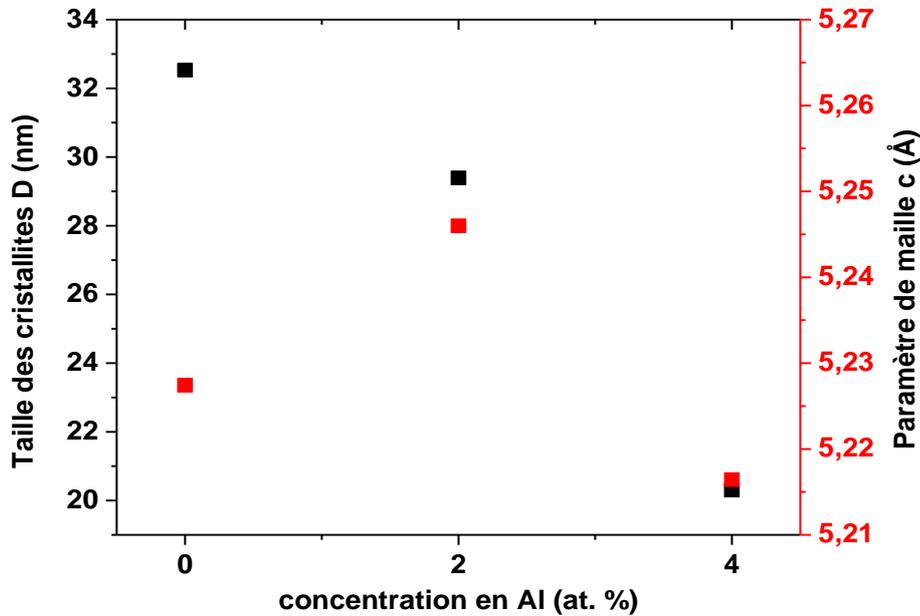
**Tableau III. 1.** Paramètres structuraux des couches minces de ZnO.

D'après ce tableau, nous remarquons que le paramètre de maille c augmente avec l'ajout de 2 at.% d'aluminium à la matrice ZnO, au-delà de cette valeur, ce paramètre diminue. Comme il est prédit par la loi de Vegard [29] et puisque le rayon ionique de l'aluminium ( $r_{Al^{3+}} = 0.535 \text{ \AA}$ ) est plus petit que le rayon ionique du zinc ( $r_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$ ) [30], le mode d'incorporation d'Al au sein du réseau de ZnO dans nos échantillons est régi par deux processus : (i) en dessous de 2 at.%, la diffusion des atomes d'Al a eu lieu via les sites interstitiels entre les atomes du zinc et de l'oxygène ce qui conduit à un élargissement de la maille primitive du ZnO et une augmentation du paramètre de réseau c. (ii) au-delà de 2 at.%, l'addition des atomes impurés Al rétrécit la maille de ZnO conduisant à la réduction du paramètre de maille c par l'incorporation substitutionnelle des ions  $Al^{+3}$  dans les sites de  $Zn^{+2}$  après la saturation des sites interstitiels [18, 31, 32]. Les valeurs du paramètre de maille c des films ZnO dopés et non dopé varient entre 5.216 et 5.245 Å (Tableau III.1). Elles sont supérieures à la valeur donnée par la fiche JCPDS N° 36-1451 du ZnO massif (5.205 Å) ceci prouve que nos couches sont sous contraintes.

La variation de la taille des cristallites en fonction de la concentration du dopant aluminium est montrée dans la figure III. 4. On constate une réduction de la taille des cristallites des couches minces ZnO de 32.53 nm à 20.31 nm. Ce décroissement peut être expliqué par le fait que le rayon ionique du dopant Al est plus petit que le rayon ionique du Zn, ceci provoque un rétrécissement dans le réseau du ZnO et réduit la taille des cristallites des couches minces dopées [19, 20, 33]. Une autre explication serait l'augmentation de la densité des centres de nucléation à la suite d'une augmentation du nombre d'atomes d'Al. Ces atomes exercent des forces de drainage sur le mouvement des joints et sur la croissance des cristallites [34].

Les contraintes résiduelles  $\sigma$  dans les films ZnO ont été estimées à partir de l'exploitation du décalage de la position du pic (002) des spectres de diffraction X par rapport à  $34.42^\circ$ . Ces valeurs

sont situées entre (-1.761) et (-0.438) GPa (tableau III.1). Le signe des contraintes et des déformations indique la présence des déformations de traction selon l'axe C et des contraintes de compression planes dans les films. Ceci est à l'origine des paramètres de maille relativement larges comparés aux paramètres du matériau ZnO non-contraint.

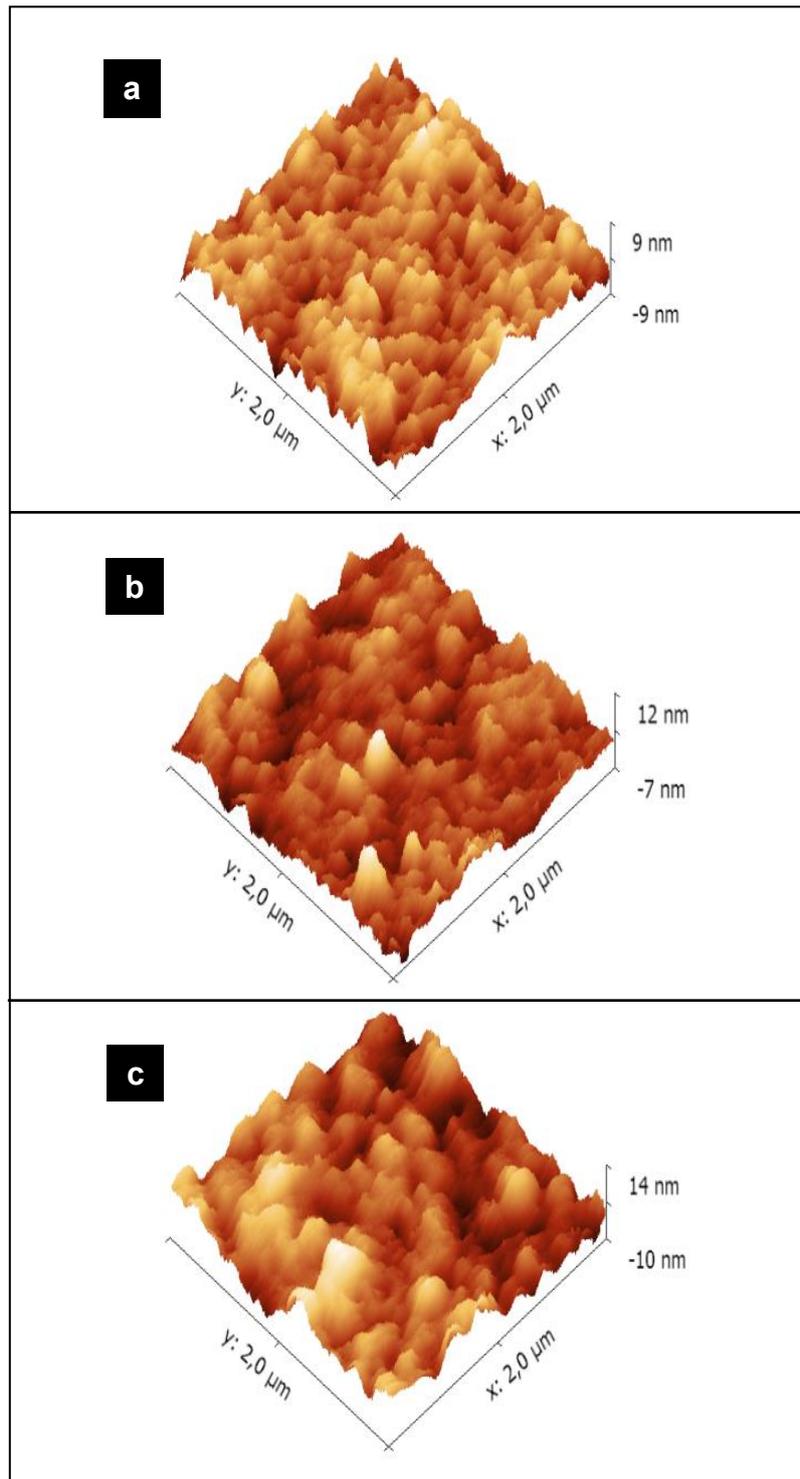


**Figure III. 4.** Evolution de la taille des cristallites et du paramètre de maille c en fonction du taux de dopage.

### III.2.2. Caractérisation morphologique

La rugosité de surface des couches minces est l'une des propriétés les plus importantes dans le domaine optique. En effet, une faible rugosité permet de réduire la dispersion de la lumière incidente, ce qui réduit les pertes de propagation. Donc, la détermination de la rugosité nous permet de juger la qualité des couches élaborées. L'influence de l'incorporation de l'aluminium sur la morphologie et l'état de surface de nos films a été observé à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) Nanosurf Easy scan 2 au Laboratoire de physique des lasers (LPL) en France.

La figure III.5 présente les images AFM à trois dimensions (3D) des couches minces ZnO pures et dopées Al déposées sur des substrats en verre effectuées sur une zone de balayage ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) en mode contact. Il est clair que la microstructure de surface des couches ZnO est influencée par l'augmentation de la concentration de dopage en Al.



**Figure III. 5.** Images AFM 3D des couches ZnO non dopées et dopées aluminium : (a) 0 at.%; (b) 2 at. % et (c) 4 at.%.

Les images observées nous indiquent que toutes les couches sont homogènes denses et uniformes formées de grains plus ou moins réguliers et orienté avec une orientation préférentielle.

Les valeurs de la rugosité de surface (RMS) des différents échantillons ont été calculées à partir des images AFM en utilisant le logiciel Gwyddion. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau III.2.

Echantillon	Rugosité $R_{rms}$ (nm)
ZnO non dopé	2.03
ZnO dopé 2 at. % Al	1.98
ZnO dopé 4 at. % Al	2.75

**Tableau III.2.** Valeurs de la rugosité de surface des couches ZnO non dopées et dopées aluminium.

Comme on peut voir sur le tableau III.2, les valeurs de la rugosité des différents films ne sont pas élevées et sont globalement comparables. La rugosité de surface augmente pour l'échantillon dopé 4 at. % Al. Cette augmentation peut être liée à la cinétique de nucléation et de croissance dans les films minces AZO où le dopage avec l'aluminium réduit la barrière de nucléation de ZnO donnant lieu à des grains plus larges. Ce résultat est en concordance avec d'autres travaux antérieurs [35, 36]. Cependant, dans ce travail, la couche mince de ZnO dopée 2 at. % Al montre la rugosité de surface (Rms) la plus faible avec une valeur égale à 1.98 nm. Cette morphologie de surface présente un grand intérêt pour l'optoélectronique et plus particulièrement le domaine de l'optique guidée.

### III.2.3. Caractérisation optique

#### III.2.3.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques des couches minces ZnO ont un fort impact sur le rendement des dispositifs optoélectroniques. La transmission optique dans le domaine UV-visible constitue une caractéristique importante permettant d'évaluer la qualité des couches déposées. Afin de comprendre l'effet du dopage avec Al sur les propriétés optiques des films de ZnO, des analyses par spectrométrie UV-Visible ont été menées. Ces mesures ont été effectuées au moyen d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV-3101 PC appartenant au centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

La figure III.6 reporte les spectres de transmission des couches minces de ZnO et de ZnO: Al déposées sur des substrats de verre avec différentes concentration atomique en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 à 900 nm. On remarque que tous les films présentent une forte transparence dans le domaine visible (400 nm – 800 nm) avec une valeur de transmission plus de 95%. Ce qui indique une meilleure qualité des couches minces élaborées. En outre, on observe des

franges d'interférences dans la région du visible. Ces franges sont dues aux réflexions multiples sur les deux interfaces des films et indiquent la bonne homogénéité et l'uniformité des épaisseurs des films préparés.

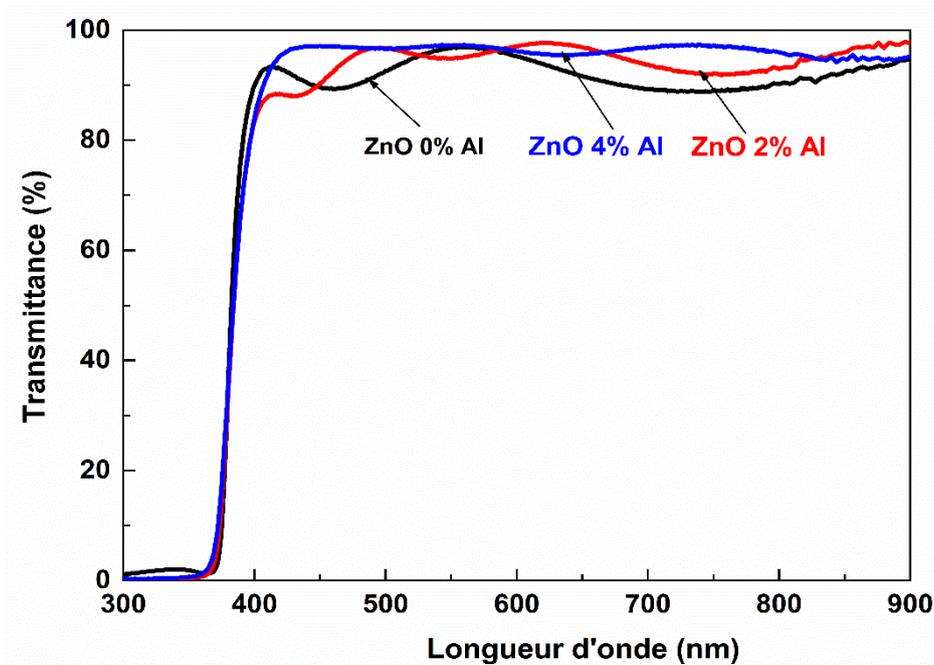


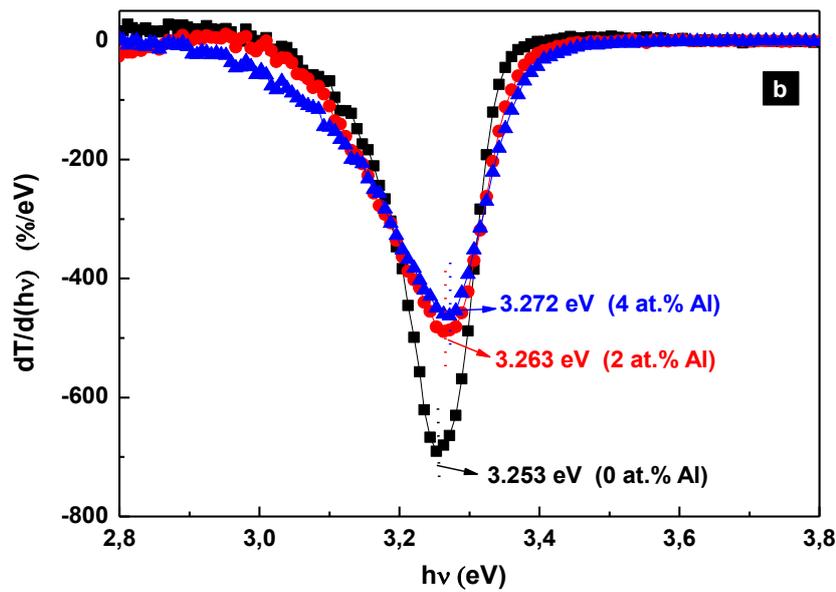
Figure III. 6. Spectres de transmittance des couches minces AZO.

De plus, dans la gamme des longueurs d'ondes ultraviolet (UV), tous les échantillons montrent une chute abrupte près de la longueur d'onde 350 nm, qui correspond à l'absorption fondamentale dans le ZnO due à la transition électronique interbandes. Avec l'augmentation du taux de dopage en Al, il y a eu un déplacement du seuil d'absorption vers les longueurs d'onde les plus courtes. Ce comportement est directement lié à l'augmentation de la valeur de l'énergie du gap.

- **Calcul du gap optique**

Les valeurs du gap optique des couches minces de ZnO non dopées et dopées sont calculées par la méthode de la première dérivée de la transmittance en fonction de l'énergie ( $dT/d(hv)$ ) [37-39].

La figure III. 7 illustre la variation de la première dérivée de la transmittance (T) en fonction de l'énergie ( $hv$ ) pour toutes les couches de ZnO. Les valeurs du gap sont données par les minima de la courbe.



**Figure III. 7.** Calcul du gap optique par la méthode de la dérivée de la transmittance des films minces de ZnO pour différents taux de dopage en Al.

Le tableau III.3 montre les valeurs du gap optique pour des différents films de ZnO.

Echantillon	Gap optique $E_g$ (eV)
ZnO non dopé	3.253
ZnO dopé 2% Al	3.263
ZnO dopé 4% Al	3.272

**Tableau III. 3.** Valeurs du gap pour les couches minces AZO.

Nous remarquons que les valeurs du gap optique obtenues pour toutes les couches sont inférieures à la valeur du gap de ZnO intrinsèque qui est 3.37 eV à la température ambiante [40,41]. De plus, les couches minces de ZnO présentent des valeurs du gap différentes qui semble être dépendante de la concentration du dopage en Al. En effet, plus le dopage augmente, plus le gap optique augmente de 3,253 eV pour ZnO non dopé à 3,272 eV pour ZnO dopé 4 at. % Al. L'élargissement du gap optique avec le taux  $\Gamma$  du dopage en Al est expliquée par l'effet Burstein Moss qui est lié à l'accroissement de la concentration des porteurs de charge dans le matériau qui bloquent les plus bas états de la bande de conduction [42,43]. L'accumulation des électrons supplémentaires dans la bande de conduction provoque le décalage du niveau de fermi vers le haut de cette bande et conduit ainsi à l'élargissement de la bande interdite. Ce comportement a été rapporté par plusieurs auteurs [19,31, 44-46].

### III.2.3.2. Caractérisation optique guidée

L'étude des potentialités de guidage de la lumière dans nos couches AZO et la détermination de leurs paramètres opto-géométriques a été réalisée en utilisant la spectroscopie m-Lines décrite dans le deuxième chapitre. Lorsqu'on souhaite réaliser des guides d'ondes optiques plans à partir de films minces, les paramètres fondamentaux à connaître sont l'indice de réfraction et l'épaisseur. En effet, une faible variation de l'indice de réfraction du film ou de l'épaisseur des milieux constituants du guide d'ondes influençait de manière importante le guidage optique et notamment la transition entre un guide monomode et multimode. Il est donc primordial de mesurer avec précision ces deux paramètres.

Les mesures optiques par la spectroscopie m-Lines ont été effectuées en utilisant le système commercial Metricon-Modèle 2010/M constitué d'une source laser He-Ne (632,8 nm), des optiques de focalisation, des vis de pression et un détecteur. Le tout est monté sur une platine rotative contrôlée par une interface externe reliée à un ordinateur. Cet appareil a l'avantage d'être un appareil modulable et adaptable en fonction du matériau à analyser.

Les spectres angulaires des modes guidés pour les deux polarisations TE et TM, obtenus par la spectroscopie m-lines sont représentés sur les figures III.8 et III.9 respectivement. Ces spectres donnent la variation de l'intensité réfléchiée en fonction de l'angle du faisceau incident. On constate l'excitation d'un seul mode guidé pour les deux polarisations avec des creux de réflectivité très fins et profonds. Ceci prouve un bon confinement de la lumière à l'intérieur de nos guides et une bonne qualité de dépôt du matériau notamment dans le cas du mode guidé TE qui présente un creux de réflectivité avec une plus petite largeur à mi-hauteur (FWHM) par rapport au mode guidé TM et par conséquent on peut s'attendre à avoir des pertes optiques faibles pour le mode TE.

De nombreux travaux ont rapporté un comportement similaire et ont montré que la largeur à mi-hauteur des modes guidés est directement liée aux pertes optiques et que les modes les plus fins indiquent que les guides d'onde ont une très faible atténuation [47,48]. La rugosité de surface des films est faible comme il a été montré précédemment dans la partie AFM ; ceci est une autre indication que les pertes optiques dans les guides sont faibles.

A partir des positions angulaires des modes guidés, nous pouvons calculer les indices effectifs ordinaires et extraordinaires correspondants. Les valeurs obtenues sont introduites dans les équations de dispersion de la structure guidante pour déterminer l'épaisseur et les indices de réfraction. En effet, la détermination des indices de réfraction ordinaires et extraordinaires et l'épaisseur de la couche nécessite la présence d'au moins deux modes guidés (deux valeurs de l'indice effectif). Pour remédier à ce problème dans le cas d'un guide monomode, il est obligatoire de connaître l'épaisseur de la

couche guidante par une autre technique de mesures. Dans notre cas, l'épaisseur de la couche ( $d = 300$  nm) a été mesurée à l'aide d'un profilomètre model Alpha-step IQ surface. Cette valeur a été utilisée dans les équations de dispersion pour déterminer les indices de réfraction pour les deux polarisations. Les calculs sont basés sur la méthode des moindres carrés proposée par Kersten [49].

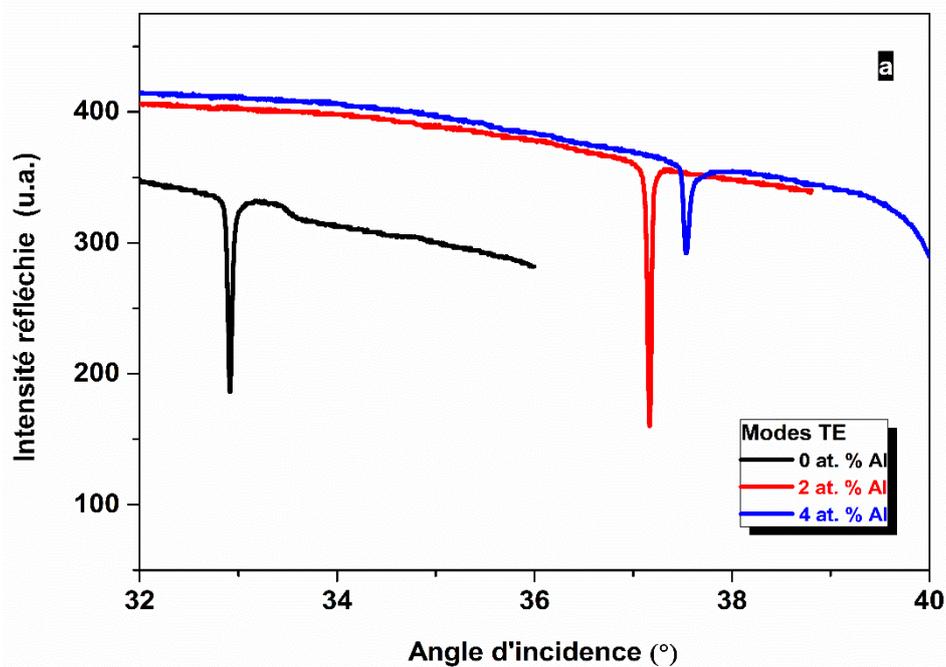


Figure III.8. Spectres des modes guidés en en polarisation TE ( $\lambda = 632.8$  nm) des couches minces AZO.

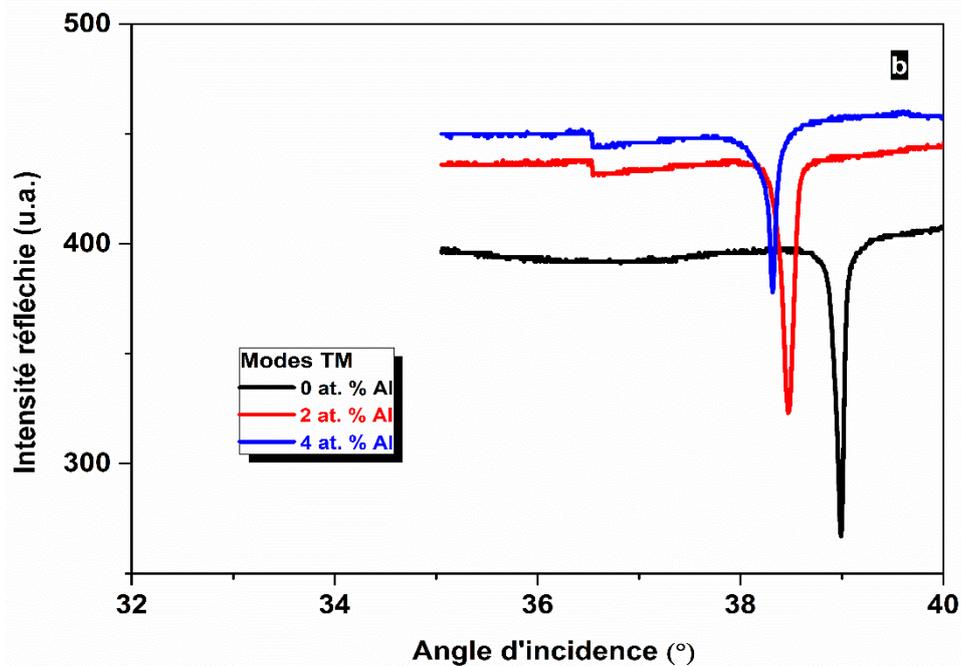


Figure III.9. Spectres des modes guidés en polarisation TM ( $\lambda = 632.8$  nm) des couches minces AZO.

Les paramètres optogéométriques des films, les indices effectifs ainsi que leurs erreurs sont rapportés dans le tableau III. 4.

D'après les valeurs des indices de réfraction calculés, nous concluons que les couches minces AZO déposées sont uniaxe. La variation significative entre les valeurs d'indices de réfraction ordinaire ( $n_{TE}$ ) et extraordinaire ( $n_{TM}$ ) pour le même ordre de mode et le même échantillon indique la grande biréfringence des guides d'onde planaires synthétisés. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs des indices du ZnO massif [50]. Cette différence peut être due à l'existence des joints de grains dans le cas des couches minces.

De plus, il ressort clairement du tableau III. 4 que les indices de réfraction  $n_{TE}$  et  $n_{TM}$  pour tous les échantillons diminuent avec le taux de dopage en Al, à cause de l'augmentation de la densité des porteurs [51-53]. La diminution de l'indice de réfraction peut également être associée à la dégradation de la qualité cristalline des films minces de ZnO dopés Al, comme il a été indiqué précédemment dans la partie DRX.

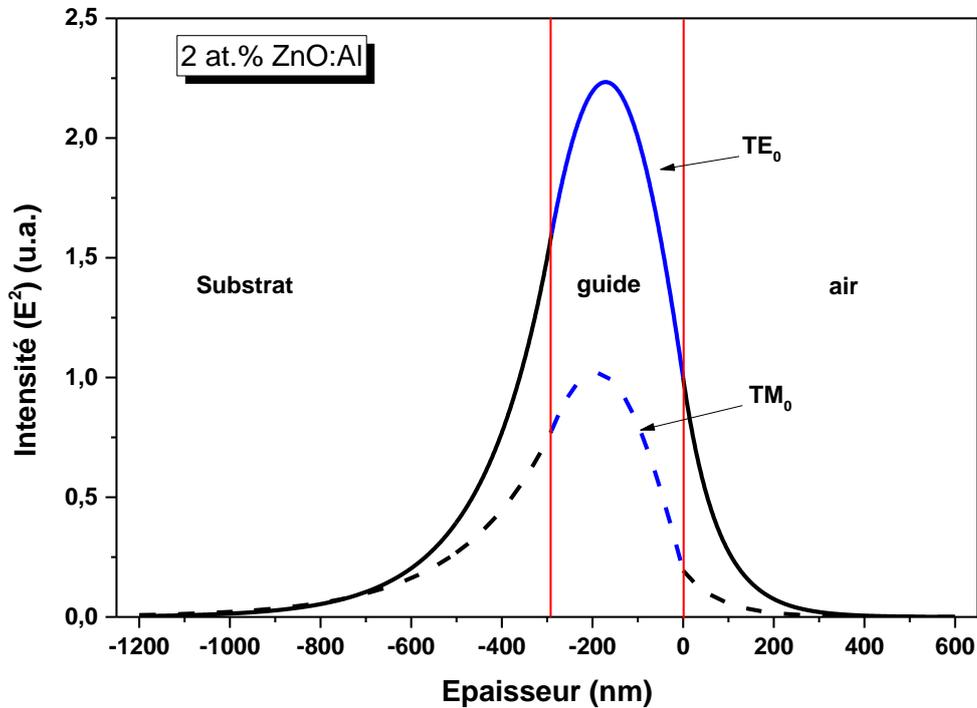
Echantillon	Mode	Indice effective, $N_m$	Indice de refractive, $n$	Epaisseur, $d$ (nm)
ZnO non dopé	TE <sub>0</sub>	1.6603	1.7718	320
	TM <sub>0</sub>	1.6361	1.7859	
ZnO dopé 2 at. % Al	TE <sub>0</sub>	1.6432	1.7681	290
	TM <sub>0</sub>	1.5842	1.7413	
ZnO dopé 4 at. % Al	TE <sub>0</sub>	1.6286	1.7664	265
	TM <sub>0</sub>	1.5894	1.7732	

**Tableau III. 4.** Indices et épaisseurs des différentes couches minces AZO.

- **Distribution des champs électromagnétiques dans la structure guidante air/ZnO/verre**

En se basant sur les paramètres optogéométriques obtenus par les mesures m-Lines pour le guide d'onde ZnO dopé Al à 2 at. %, on a calculé les profils d'intensité des champs électriques et magnétiques  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  pour les modes guidés TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> dans les 3 milieux constituants de la structure guidante air/ZnO/verre. Il est clair d'après la figure III. 10, que l'amplitude du champ électrique pour le mode TE<sub>0</sub> est supérieure à celle du mode TM<sub>0</sub> et la majorité de l'énergie du mode TM<sub>0</sub> se propage

dans le substrat et très peu dans la couche guidante ZnO. Autrement dit, le mode fondamental  $TM_0$  est mal confiné par rapport au mode  $TE_0$ . Ceci signifie que l'utilisation de la polarisation TE pour le guidage de la lumière est plus intéressant avec ces couches.



**Figure III. 10.** Puissance électromagnétique dans un guide d'onde air/ZnO/verre pour les modes  $TE_0$  et  $TM_0$ .

### III.3. Fabrication des structures photoniques

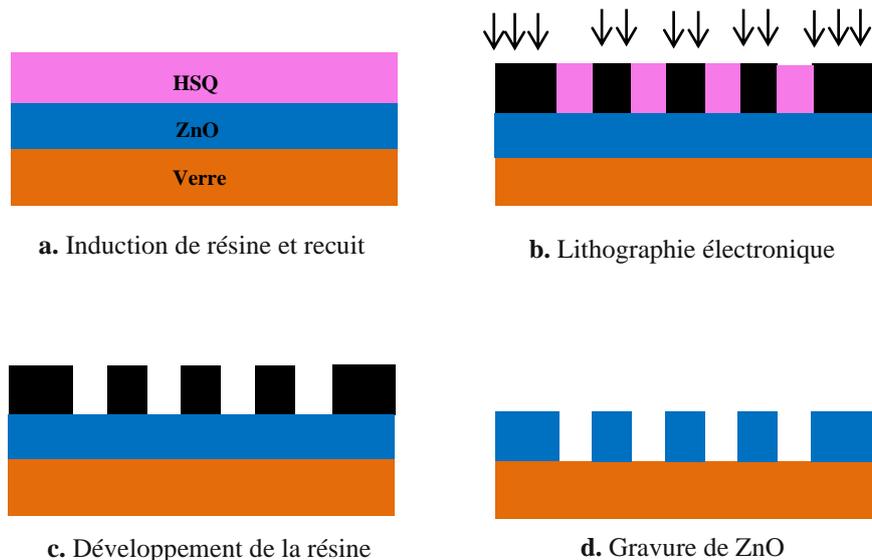
La réalisation de micro et nano-structures photoniques dans les couches minces ZnO s'effectue par l'approche top-down. Cette approche s'organise suivant un processus en deux étapes. Dans un premier temps, on dessine les motifs que l'on cherche à réaliser sur une couche de résine, pour les transférer sur le substrat désiré dans un deuxième temps. Il existe de nombreuses techniques pour chacune de ces deux étapes, toutes s'articulent selon ce schéma : lithographie puis transfert du motif. Dans ce travail notre choix s'est porté sur le procédé de lithographie électronique combiné avec la gravure sèche par plasma (ICP/RIE) pour réaliser des motifs de dimensions micro et nanométriques. Nous allons présenter, dans cette partie, les résultats d'une étude préliminaire sur la faisabilité des structures photoniques dans les films AZO en utilisant la technique de lithographie électronique et la gravure ICP/RIE qui est disponible au niveau du laboratoire LPL, Université Paris 13, France.

Les résultats obtenus précédemment (Partie - Elaboration et caractérisation) ont démontré des caractéristiques très intéressantes pour la couche mince de ZnO dopé Al à 2 at. % ; qualité cristalline élevée, faible rugosité de surface, transmission optique élevée (97 %) et guidage de lumière efficace

avec faible pertes ce qui la rend appropriée pour la fabrication des dispositifs optoélectroniques pour l'optique intégrée. C'est pourquoi nous avons choisi cet échantillon dans la suite de notre travail.

### III.3.1. Procédure de fabrication

La fabrication de la majorité des composants photoniques suit une succession de procédés technologiques définie dans une recette. La figure III. 11 résume de façon graphique les étapes suivies pour structurer les films AZO en vue de réaliser des micro-guides et des réseaux de trous.



**Figure III. 11.** Illustration du processus de fabrication des structures photoniques.

La première étape consiste à nettoyer les couches AZO afin que toute contamination, résidu organique ou particule, soit éliminé. Ce nettoyage est une étape essentielle dans la mesure où la qualité de l'enrésinement dépendra directement de la présence de poussières à la surface des couches. Ces poussières se retrouvent bloquées par la résine et forment ainsi un micro-masquage lors de la gravure. Cela se traduit par la présence de trous à la surface des films AZO qui affecteraient les performances des composants photoniques. Le nettoyage consiste à plonger l'échantillon successivement dans les solvants suivants : acétone, éthanol, et eau déionisée pendant 5 minutes et sous ultrason pour ajouter un nettoyage mécanique. L'échantillon est ensuite plongé pendant 5 minutes dans un bain aux ultrasons qui contient l'isopropanol et enfin il est rincé avec l'eau déionisée et il est séché à l'aide d'un pistolet à azote.

La deuxième étape consiste à recouvrir la couche de ZnO d'une résine électro-sensible. La résine utilisée dans notre cas est une résine négative HSQ dissout dans un solvant organique méthyl isobutyl cétone (MIBK). Le dépôt se fait par spin-coating dont la vitesse de rotation a été fixée à 6600

tours/min pendant une minute. La résine visqueuse après son étalement sur l'échantillon, est alors durcie par un recuit de 10 minutes à 85°C sur une plaque chauffante de façon à éliminer toutes traces de solvant avant son exposition. Cette étape est importante car elle permet non seulement d'évacuer le solvant de la résine et d'améliorer son adhésion au substrat mais aussi de donner le contraste de la résine. On obtient au final une épaisseur de résine de 300 nm après recuit. L'inscription directe des structures dans la résine HSQ est réalisée point par point par lithographie électronique avec une tension d'accélération de 30 KV. Après exposition, la résine est développée par immersion dans une solution TMAH (hydroxide d'ammonium tetramethyl) pendant une minute. Enfin, l'échantillon est rincé pendant 20 secondes à l'eau déionisée et séché pendant quelques secondes sous flux d'azote.

La troisième étape consiste à transférer les motifs définis dans la résine HSQ sur la couche ZnO par la gravure plasma ICP/RIE.

Les structures fabriquées ici sont des cristaux photoniques possédant une structure triangulaire gravés dans un guide d'onde ruban. La largeur du guide d'onde est 10  $\mu\text{m}$ . L'intérêt de cette structure hybride réside dans le fait que le confinement de la lumière est effectué dans les trois dimensions de l'espace à partir d'un cristal photonique 2D. Et par conséquent, on peut exploiter les propriétés originales des cristaux photoniques dans le domaine de l'optique guidée planaire classique.

### III.3.2. Résultats de fabrication

La gravure est une étape critique dans le procédé de fabrication. Elle doit être anisotrope c'est-à-dire présente une vitesse de gravure verticale largement supérieure à la vitesse de gravure horizontale afin de conserver les dimensions définies par l'étape de lithographie mais également sélective c'est-à-dire que le masque ne doit pas être attaqué trop rapidement pour permettre la gravure de la totalité de l'épaisseur du matériau.

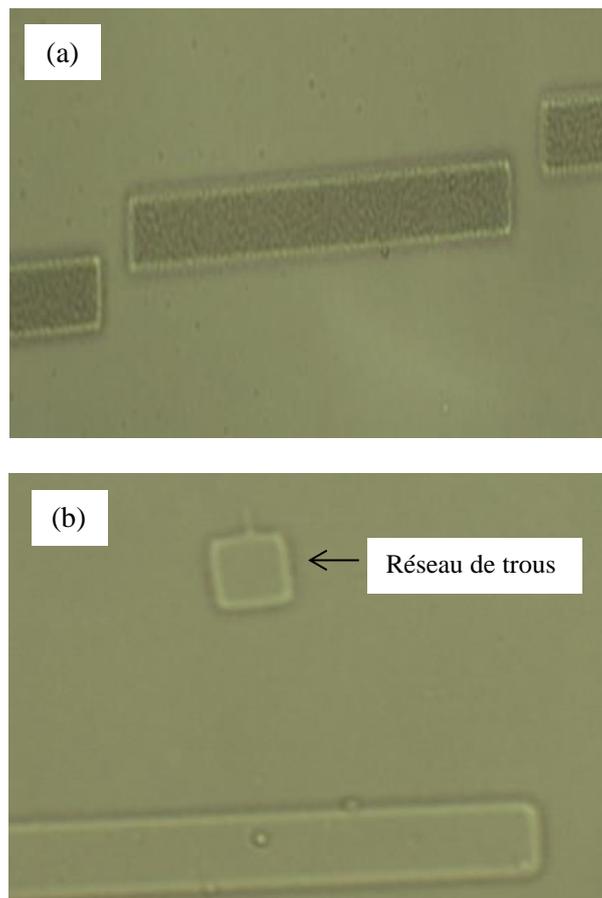
Les conditions de fonctionnement optimales des dispositifs optoélectroniques dépendent de la verticalité et de la non-rugosité des facettes gravées par plasma. Le moindre degré de rugosité sur les flancs des structures guidantes peut causer la diffusion de la lumière et donc des pertes d'intensité au cours de la propagation. Le cahier des charges est donc strict, avec une inclinaison qui ne doit pas dépasser quelques degrés par rapport à la verticale et une rugosité la plus faible possible (quelques nanomètres).

La recette de gravure initiale utilisée dans notre travail est celle fournie par le fabricant du réacteur plasma ICP. La présence de l'argon dans le mélange gazeux permet d'augmenter le caractère anisotrope de la gravure. Cette recette est détaillée dans le tableau III.5.

Mélange	Proportion (sccm)	T (°C)	P (mTorr)	ICP (W)	RF (W)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Ar/H <sub>2</sub>	40 / 30	50	5	800	200

**Tableau III.5.** Conditions de gravure des couches AZO.

La figure III. 12 montre des photographies prises par un microscope optique, des structures photoniques pour un temps de gravure de 40 secondes.



**Figure. III. 12.** Structures photoniques : (a) guide ruban de 10 µm de largeur et (b) réseau de trous de maille triangulaire.

La figure III. 12 (a) présente un guide d'onde ruban de 10 µm de largeur. On constate des discontinuités dans la forme du guide. Ces discontinuités sont directement liées à l'étape de lithographie. Elles peuvent être dues à la discontinuité de l'exposition électronique dans la résine sur la longueur de l'échantillon ce qui a conduit à l'élimination de la résine dans ces parties après développement.

La surface de la zone gravée est rugueuse, cela peut être expliqué par la faible puissance ICP (800 W). En effet, pour une faible puissance ICP, la concentration d'espèces réactives est trop faible et la gravure est dominée par la pulvérisation, ce qui cause des profils pointus et des surfaces de gravures rugueuses [54]. De plus, à faible pression (5 mTorr), le mécanisme dominant est le bombardement ionique. La densité des espèces présentes dans le plasma est trop faible pour enlever efficacement les produits de gravure à la surface [55].

Toute la surface autour du guide a été enlevée. Ceci prouve que la gravure est sélective et effectuée tout au long de l'épaisseur de la couche de ZnO jusqu'au substrat.

La figure III. 12 (b) illustre un réseau de trous de configuration triangulaire sur un champ de gravure de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Les parois sont bien définies néanmoins les trous ne sont pas visibles à cause de la résolution limitée du microscope optique à l'échelle micrométrique. Il est intéressant de noter qu'il y a une déviation de la position du réseau par rapport au guide d'onde. Ce résultat peut être dû à un manque de gestion de l'exposition et du déplacement de la platine porte-échantillon lors de l'étape de lithographie.

Enfin, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude préliminaire ne nous permettent pas d'avoir des conclusions générales sur les mécanismes de gravure des couches de ZnO. Une étude approfondie couvrant tous les trous du réseau réalisé devrait nous apporter des informations plus précises.

### III.4. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré l'effet du dopage avec l'aluminium (Al) sur les propriétés structurale, morphologique, optique et optique guidante des films ZnO déposées par la méthode sol-gel spin-coating sur des substrats en verre. Les résultats obtenus par DRX nous ont confirmé la structure hexagonale wurtzite de tous les films avec une haute cristallinité et une orientation préférentielle selon l'axe-c perpendiculaire à la surface du substrat. L'augmentation de la concentration du dopant Al a provoqué clairement la diminution de la cristallinité. L'analyse morphologique par AFM a montré la dépendance de l'état de surface des films à la concentration en aluminium. Les échantillons AZO possèdent des surfaces de faible rugosité et la couche à 2 at. % Al présente le meilleur état de surface, ce qui la rend un bon candidat pour des applications en optique et en optoélectronique. La spectroscopie UV-visible a montré que les couches présentent des transmissions dans le visible supérieur à 95%. L'augmentation de la concentration en Al a conduit à l'élargissement de la bande interdite du ZnO. A partir des mesures effectuées par la spectroscopie m-Lines, ces couches se comportent comme des guides d'onde plans monomodes avec de faibles pertes optiques à la longueur d'onde 632.8 nm.

Dans la deuxième partie, nous avons utilisé la lithographie électronique EBL et la gravure plasma à haute densité ICP/RIE pour réaliser des structures micrométriques 1D et 2D dans la couche mince de ZnO dopé Al à 2 at. %. Cette étude préliminaire sur la structuration des couches minces AZO, nous ouvre la voie à une étude plus approfondie par l'optimisation des paramètres d'exposition d'électrons et de développer un procédé de gravure permettant d'obtenir des profils anisotropes.

## Bibliographie

- [1] S.W. Xue, X.T. Zu, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO: Al thin films by sol–gel technique, *Physica B Condens. Matter.* 381, 209–213 (2006).
- [2] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilar-inho, Al-doped ZnO thin films by sol–gel method, *Surf. Coat. Technol.* 180–181, 659–662 (2004).
- [3] W. Tang, D.C. Cameron, Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol–gel process, *Thin Solid Films* 238, 83–87 (1994).
- [4] A.M. Alsaad, A.A. Ahmad, I.A. Qattan, Q.M. Al-Bataineh, Z. Albatineh, Structural, optoelectrical, linear, and nonlinear optical characterizations of dip-synthesized undoped ZnO and Group III elements (B, Al, Ga, and In)-doped ZnO thin films, *Crystals* 10, 252 (2020).
- [5] V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: a review, *Energy Rep.* 6, 46–62 (2020).
- [6] L. Ouarez, A. Chelouche, T. Touam, R. Mahiou, D. Djouadi, A. Potdevin, Au-doped ZnO sol–gel thin films: an experimental investigation on physical and photoluminescence properties, *J. Lumin.* 203, 222–229 (2018).
- [7] D. Daksh, Y.K. Agrawal, Rare earth-doped zinc oxide nanostructures: a review, *Rev. Nanosci. Nanotechnol.* 5, 1–27 (2016).
- [8] W.E. Fenwick, M.H. Kane, R. Varatharajan, T. Zaidi, Z. Fang, B. Nemeth, D.J. Keeble, H. El-Mkami, G.M. Smith, J. Nause, C.J. Summers, I.T. Ferguson, Transition metal- and rare earth-doped ZnO: a comparison of optical, magnetic, and structural behavior of bulk and thin films, *Proc. of SPIE* 6474, 64741Q (2007).
- [9] A. Elfakir, A. Tiburcio Silver, I. Soumahoro, A. Belayachi, A. Douayar, M. Abd-Lefdil, Preparation and characterization of rare-earth doped zinc oxide thin films, *Energy Environ. Focus* 2, 277–279 (2013).
- [10] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, Sol–Gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 1622–1632 (1998).

- [11] S.-Y. Kuo, W.-C. Chen, F.-I. Lai, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, S.-C. Wang, W.-F. Hsieh, Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films, *J. Cryst. Growth.* 287, 78–84 (2006).
- [12] T. Schuler, M.A. Aegerter, Optical, electrical and structural properties of sol–gel ZnO: Al coatings, *Thin Solid Films* 351, 125–131 (1999).
- [13] T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures. *J. Vac. Sci. Technol. A* 17, 1822–1826 (1999).
- [14] J.H. Lee, B.O. Park, Transparent conducting ZnO: Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method. *Thin Solid Films* 426, 94–99 (2003).
- [15] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403–405 (1996).
- [16] L. Zhao, G.J. Shao, X.J. Qin, S.H.Z. Han, Concentration dependent behavior of hydrogen in Al-doped ZnO thin films, *J. Alloys Compd.* 509, L297 (2011).
- [17] J. Chen, D. Chen, J. He, S. Zhang, Z. Chen, The microstructure, optical and electrical properties of sol-gel-derived Sc-doped and Al-Sc co-doped ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 255, 9413–9419 (2009).
- [18] Y. Geng, L. Guo, S.S. Xu, Q.Q. Sun, S.J. Ding, H.L. Lu, D.W. Zhang, Influence of Al doping on the properties of ZnO thin films grown by atomic layer deposition, *J. Phys. Chem. C* 115, 12317–12321 (2011).
- [19] A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol–gel spin coating technique, *Mater. Lett.* 134, 248–251 (2014).
- [20] Z.N. Ng, K.Y. Chan, C.Y. Low, S.A. Kamaruddin, M.Z. Sahdan, Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol–gel spin coating technique, *Ceram. Int.* 41, S254–S258 (2015).
- [21] I. Benaicha, J. Mhalla, A. Raidou, A. Qachaou, M. Fahoume, Effect of Ni doping on optical, structural, and morphological properties of ZnO thin films synthesized by MSILAR: Experimental and DFT study, *Materialia.* 15, 101015 (2021).
- [22] P. Ariyakkani, S. Lakshmikanthan, S. Balakrishnan, Investigation of the structural, optical and magnetic properties of Fe doped ZnO thin films coated on glass by Sol-gel Spin coating method, *J. Alloys Compd.* 695, 3467–3475 (2017).

- [23] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Crystallographic computing system JANA2006: general features, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 229, 345–352 (2014).
- [24] A. L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* 56, 978-981(1939).
- [25] R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties, *J. Appl. Phys.* 83, 1087–1095 (1998).
- [26] R.W. Hoffmann, in *Physics of Nonmetallic Thin Films*, ed. By C.H.S. Dupuy, A. Cachard (Springer, Boston, MA, 1976), p 273–353.
- [27] M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, L. S. Wen, X. Wang, Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films, *J. Cryst. Growth.* 220, 254-262 (2000).
- [28] E. Ş. Tüzemen, S. Eker, H. Kavak, R. Esen, Dependence of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 255, 6195-6200 (2009).
- [29] Y. L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumffüllung der atome, *Z. Phys.* 5, 17–26 (1921).
- [30] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A.* 32, 751–767 (1976).
- [31] H. Sutanto, S. Durri, S. Wibowo, H. Hadiyanto, E. Hidayanto, Rootlike morphology of ZnO: Al thin film deposited on amorphous glass substrate by sol–gel method, *Phys. Res. Int.* 2016, 4749587 (2016).
- [32] A. Nakrela, N. Benramdane, A. Bouzidi, Z. Kebbab, M. Medles, C. Mathieu, Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO: Al thin films, *Results Phys.* 6, 133–138 (2016).
- [33] H.K. Sharma, R. Archana, R. Sankar Ganesh, B.P. Singh, S. Ponnusamy, Y. Hayakawa, C. Muthamizhchelvan, P. Raji, D.Y. Kim, S.K. Sharma, Substitution of Al<sup>3+</sup> to Zn<sup>2+</sup> sites of ZnO enhanced the photocatalytic degradation of methylene blue under irradiation of visible light, *Solid State Sci.* 94, 45–53 (2019).
- [34] K.Y. Cheong, N. Muti, S.R. Ramanan, Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol– gel technique, *Thin Solid Films* 410, 142–146 (2002).

- [35] E.P. da Silva, M. Chaves, G.J. da Silva, L.B. de Arruda, P.N. Lisboa-Filho, S.F. Durrant, J.R.R. Bortoleto, Al-doping effect on the surface morphology of ZnO films grown by reactive RF magnetron sputtering, *Mater. Sci. Appl.* 4, 761–767 (2013).
- [36] R. Vinodkumar, I. Navas, S.R. Chalana, K.G. Gopchandran, V. Ganesan, R. Philip, S.K. Sudheer, V.P. Mahadevan Pillai, Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al: ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257, 708–716 (2010).
- [37] C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair, M.J. Reed, S.X. Liu, N.A. El-Masry, L.H. Robins, Optical band gap dependence on composition and thickness of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 0.25$ ) grown on GaN, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2566–2568 (1999).
- [38] M. Wang, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, I.K. Yoo, E.W. Shin, S.H. Hahn, C. Park, Optical and structural properties of sol–gel prepared MgZnO alloy thin films, *Thin Solid Films* 516, 1124–1129 (2008).
- [39] F. Meriche, T. Touam, A. Chelouche, M. Dehimi, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua, L.H. Peng, Post-annealing effects on the physical and optical waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin films, *Electron. Mater. Lett.* 11, 862–870 (2015).
- [40] A. Janotti, C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* 72, 126501 (2009).
- [41] A. Mang, K. Reimann, St. Rubenacke, Band gaps, crystal-field, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid State Commun.* 94, 251–254 (1995).
- [42] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev.* 93, 632–633 (1954).
- [43] T. Moss, The interpretation of the properties of indium antimonide, *Proc. Phys. Soc. B* 67, 775–782 (1954).
- [44] S. Mondal, S.R. Bhattacharyya, P. Mitra, Effect of Al doping on microstructure and optical band gap of ZnO thin film synthesized by successive ion layer adsorption and reaction. *Pramana J. Phys.* 80, 315–326 (2013)
- [45] K. Ravichandran, N.J. Begum, S. Snega, B. Sakthivel, Properties of sprayed aluminium doped zinc oxide films—a review, *Mater. Manuf. Process.* 31, 1411–1423 (2016).
- [46] W.L. Liu, Y.F. Zhang, Blueshift of absorption edge and photoluminescence in Al doped ZnO thin films, *Integr. Ferroelectr.* 188, 112–120 (2018).

- [47] A. Essahlaoui, A. Roemer, A. Boudrioua, E. Millon, J.C. Loulergue, Optical waveguiding properties of lead titanate thin films grown on quartz by pulsed-laser deposition, *Opt. Mater.* 24, 465–470 (2003).
- [48] T. Touam, L. Znaïdi, D. Vrel, I. Hadjoub, I.N. Kuznetsova, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, Low optical loss nano-structured TiO<sub>2</sub> planar waveguides by sol–gel route for photonic crystal applications, *Opt. Quant. Electron* 46, 23–37 (2014).
- [49] R.Th. Kersten, Numerical solution of the mode-equation of planar dielectric waveguides to determine their refractive index and thickness by means of a prism-film coupler, *Opt. Comm.* 9, 427–431 (1973).
- [50] W.L. Bond, Measurement of the refractive indices of several crystals, *J. Appl. Phys.* 36, 1674–1677 (1965).
- [51] S.W. Xue, X.T. Zu, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO: Al thin films by sol–gel technique. *Physica B Condens. Matter.* 381, 209–213 (2006).
- [52] H. Kima, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices, *Thin Solid Films* 377–378, 798–802 (2000).
- [53] Z. Qiao, C. Agashe, D. Mergel, Dielectric modeling of transmittance spectra of thin ZnO: Al films, *Thin Solid Films* 496, 520–525 (2006).
- [54] R. Braive, L. Le Gratiet, S. Guilet, G. Patriarche, A. Lemaître, A. Beveratos, I. Robert-Philip, I. Sagnes, Inductively coupled plasma etching of GaAs suspended photonic crystal cavities, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27, 1909-1914 (2009).
- [55] J. Solard, M. Chakaroun, A Boudrioua, Optimal design and fabrication of ITO photonic crystal using e-beam patterned hydrogen silsesquioxane resist, *J. Vac. Sci. Technol. B* 38, 022802 (2020).

# *Chapitre IV*

*Elaboration et structuration  
des couches minces ZnO  
déposées par pulvérisation  
cathodique*

## Chapitre IV

### Elaboration et structuration des couches minces ZnO déposées par pulvérisation cathodique

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Micro et Nanofabrication (LMN) de l'Institut national de la recherche scientifique, Centre énergie, Matériaux et Télécommunications (INRS-EMT) au Canada.

La fabrication des structures périodiques de taille sub-micrométrique et nanométrique est un enjeu technologique important, de par les nombreuses applications et effets auxquels ces structures sont liées, à commencer par les guides d'ondes et les cristaux photoniques. Nous verrons dans cette partie une approche originale de la fabrication de telles structures par l'utilisation de la technique de lithographie électronique combinée avec la gravure ICP/RIE.

En effet, la fabrication nécessite le développement d'un procédé technologique robuste, souple et reproductible qui intègre les étapes de lithographie et de gravure des motifs à l'échelle submicronique pour obtenir des profils anisotropes et sélectifs avec fort rapport d'aspect. Les procédés de gravure sont des étapes clés car ils doivent transférer des motifs de quelques dizaines de nanomètres définis par lithographie le plus fidèlement possible dans les couches de ZnO dans notre cas. Parmi les différentes techniques de gravure sèche, la gravure ICP/RIE est un bon candidat car elle offre une grande flexibilité pour le control du plasma et de son uniformité. Il est en effet possible de contrôler indépendamment la densité du plasma et l'énergie des ions.

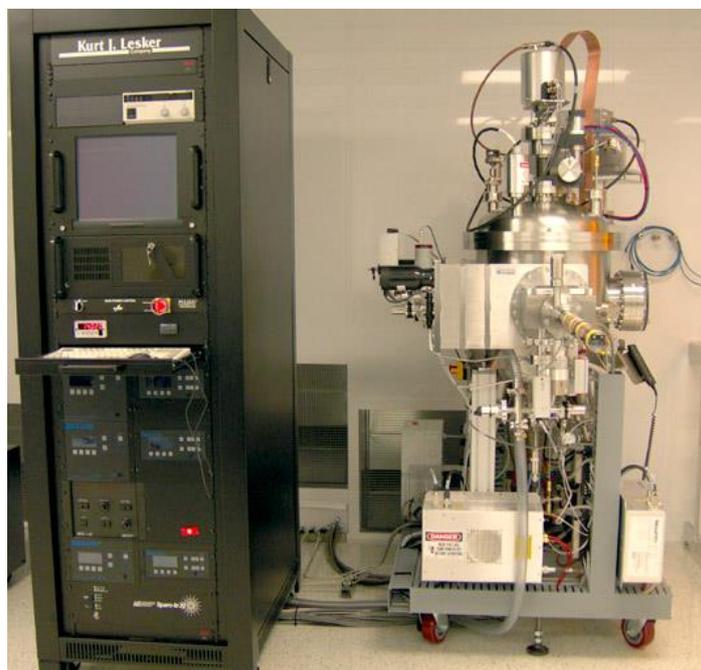
Ce chapitre va être consacré à la réalisation de structures périodiques unidimensionnelles et bidimensionnelles sur des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique. Ces structures sont des guides d'ondes canaux de type rib et des réseaux de trous de différentes configurations, carré, triangulaire et hexagonale. Nous allons présenter le procédé de fabrication de ces structures photonique 1D et 2D en se focalisant sur les points spécifiques et critiques du procédé.

## IV.1. Préparation des couches minces ZnO et conditions de dépôt

Les couches minces de ZnO utilisées dans cette partie ont été élaborées par la technique de pulvérisation cathodique RF magnétron sur des substrats de Si(100)/SiO<sub>2</sub> et de quartz. Cette technique présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. Elle permet la réalisation des couches minces de grande pureté et de bonne homogénéité sous atmosphères contrôlées.

### IV.1.1. Dispositif expérimental de dépôt

Les dépôts ont été effectués dans un bâti de pulvérisation cathodique en RF model CMS-18 de Kurt J. Lesker. Ce système permet de déposer des couches minces de n'importe quel matériau sur divers substrats à partir d'une cible commerciale. La figure IV. 1 montre une photo du bâti de pulvérisation utilisé.



**Figure IV. 1.** Bâti de pulvérisation cathodique en RF model CMS-18 de Kurt J. Lesker (LMN).

Le processus du dépôt peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat. Ce processus se déroule dans une enceinte à vide où sont placés la cible et le substrat. Dans notre cas, les ions de bombardement sont créés à partir du gaz argon et d'oxygène.

### IV.1.2. Nettoyage des substrats

Le dépôt des couches minces de ZnO s'est effectué sur des substrats de Si(100)/SiO<sub>2</sub> et de quartz de 6 pouces de diamètre. Le nettoyage des substrats est une étape très importante, car elle détermine la qualité d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées, ainsi que l'uniformité de leurs épaisseurs. Avant de commencer la procédure de déposition des couches, les substrats sont nettoyés en utilisant l'acétone et l'isopropanol dans un bain ultrasonique pendant 10 minutes, ensuite, ils sont rincés avec l'eau désionisée puis séchés par un flux d'azote.

### IV.1.3. Elaboration des échantillons

La pulvérisation a été réalisée sur une cible commerciale ("Goodfellow") de ZnO de diamètre de 6 pouces, d'épaisseur de 6 mm et de pureté de l'ordre de 99,999%. La distance entre la cible et le support du substrat est fixée à 16.5 cm. Le gaz plasma est un mélange gazeux d'oxygène et d'argon avec un débit de 30/30 sccm et une puissance RF de 150 W à une fréquence de 13,56 MHz. La pression de travail au moment du dépôt a été maintenue à  $5.10^{-3}$  Torr. Une durée de 30 min de pré-pulvérisation est effectuée pour empêcher l'oxydation des couches et éliminer les impuretés dans le vide. Après le dépôt, les films sont traités thermiquement à 500 °C pour stabiliser la structure du matériau et obtenir des films ZnO texturés, plus conducteurs et de haute qualité. Les paramètres du dépôt sont regroupés dans le tableau IV. 1.

<b>Température de croissance (°C)</b>	500
<b>Pression (mT)</b>	5
<b>Puissance RF (W)</b>	150
<b>Débit Ar (sccm)</b>	30
<b>Débit O<sub>2</sub> (sccm)</b>	30
<b>Temps de dépôt (min)</b>	50

**Tableau IV. 1.** Paramètres de dépôt par pulvérisation des films minces de ZnO.

## IV.2. Caractérisation des échantillons

Avant d'entamer les procédures de structuration de nos couches, il est indispensable de vérifier leurs qualités en termes de texture et l'aptitude de guidage de la lumière. De ce fait, nous avons étudié les propriétés structurales et guidantes des couches minces obtenues par différentes techniques tel que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie des lignes noires (m-lines).

### IV.2.1. Caractérisation structurale

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but de déterminer la cristallinité et l'orientation des couches minces ZnO. La figure IV. 2 montre le diagramme DRX des couches minces de ZnO déposées sur un substrat de Si(100)/SiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique RF magnétron. On observe un seul pic de diffraction situé à  $2\theta = 34.22^\circ$ . Ce pic est intense et étroit signature d'une bonne qualité cristalline du matériau et qui correspond au plan (200) de la structure hexagonale würtzite de ZnO (JCPDS Card N° 00-036-1451) avec une forte orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. Cette direction de croissance est la plus préférable pour l'oxyde de zinc puisqu'elle possède une densité d'énergie minimale par rapport aux autres plans cristallographiques [1].

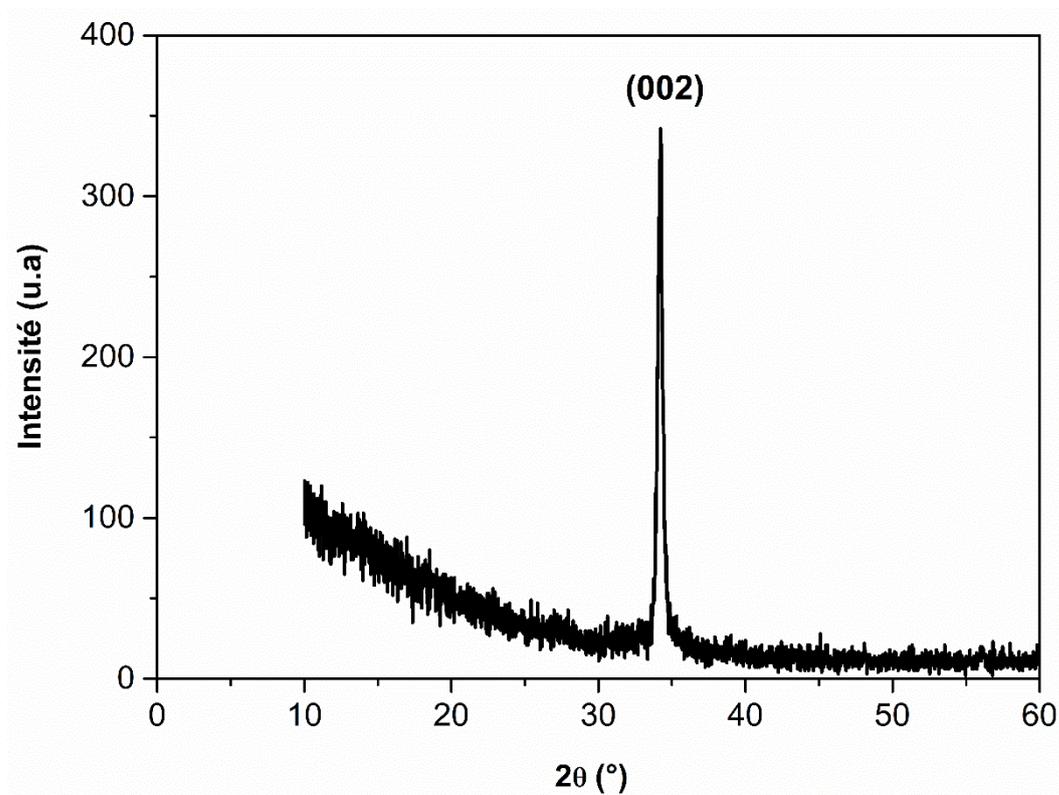


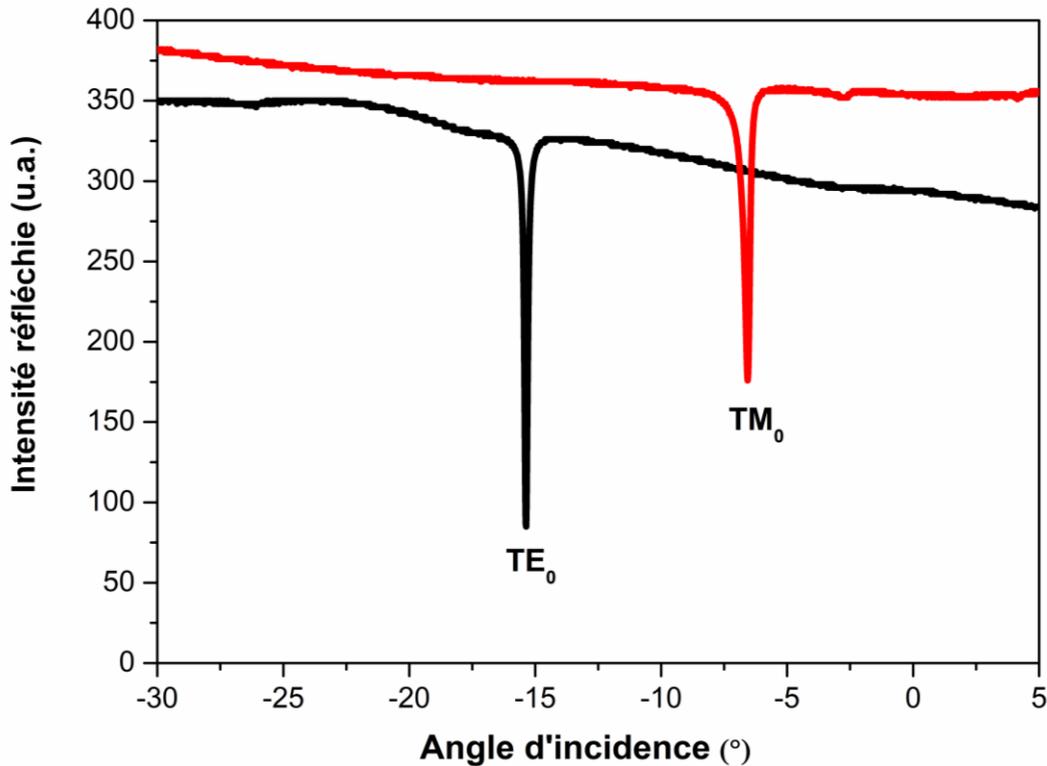
Figure IV. 2. Spectre DRX de la couche ZnO.

## IV.2. 2. Caractérisation optique guidée

Nous avons également étudié les propriétés de guidage optique des films ZnO obtenus en utilisant la spectroscopie des lignes noires basée sur le couplage de la lumière d'un faisceau laser dans les couches par l'intermédiaire d'un prisme [2]. Les mesures ont été faites avec un appareil de type Metricon se trouvant au niveau du laboratoire LPL de l'université Paris 13. La figure IV. 3 illustre les spectres des modes guidés d'une couche mince ZnO pour les deux polarisations transverse électrique TE et transverse magnétique TM. Ce résultat montre que la couche ZnO supporte uniquement les modes fondamentaux TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub>, donc les couches minces élaborées sont des guides d'ondes plans monomodes.

Les creux de réflectivité sont fins et profonds ce qui reflète un bon confinement de la lumière dans la structure guidante ZnO/SiO<sub>2</sub>. Le creux de réflectivité obtenu pour la polarisation TE est plus intense et sa largeur à mi-hauteur (FWHM) est plus petite par rapport au creux obtenu en mode TM ; donc, on peut s'attendre à avoir des pertes optiques plus faibles en mode TE [3-5].

L'exploitation des courbes des modes guidés obtenues nous permet de déterminer l'indice de réfraction des films ZnO. En utilisant les positions angulaires des modes guidés excités, nous avons déterminé les indices effectifs  $N_m$  correspondants. L'épaisseur de la couche ZnO a été mesurée par microscopie MEB, elle est égale à 300 nm. En se basant sur la méthode des moindres carrés développée par Kersten [6], nous avons utilisé les équations de dispersion en polarisation TE et en polarisation TM pour déterminer les indices de réfraction ordinaire  $n_{TE}$  et extraordinaire  $n_{TM}$ . Dans ces conditions, nous avons trouvé que  $n_{TE} = 1.7939$  et  $n_{TM} = 1.7864$ . Les valeurs des indices de réfraction obtenues sont inférieures à ceux du cristal massif de ZnO ( $n_o=1.9985$ ,  $n_e=2.0147$  @0.60 nm) [7], ceci peut être dû à l'existence des joints de grains dans le cas des couches minces ZnO.



**Figure IV. 3.** Spectre des modes guidés en TE et en TM (à  $\lambda= 632.8$  nm) de la couche mince ZnO.

Les résultats de la caractérisation de la couche mince ZnO présentés dans cette section VI.2 démontrent la bonne qualité cristalline et optique de la couche. Elle est monophasée, et orienté selon l'axe c. Ce film possède de bonnes propriétés optiques guidantes, il se comporte comme un guide d'onde monomode ayant de faibles pertes optiques ; d'où son intérêt pour toute application en optique intégrée.

### IV.3. Inscription des structures photoniques

#### IV.3.1. Structures unidimensionnelles 1D

##### IV.3.1.1. Lignes périodiques

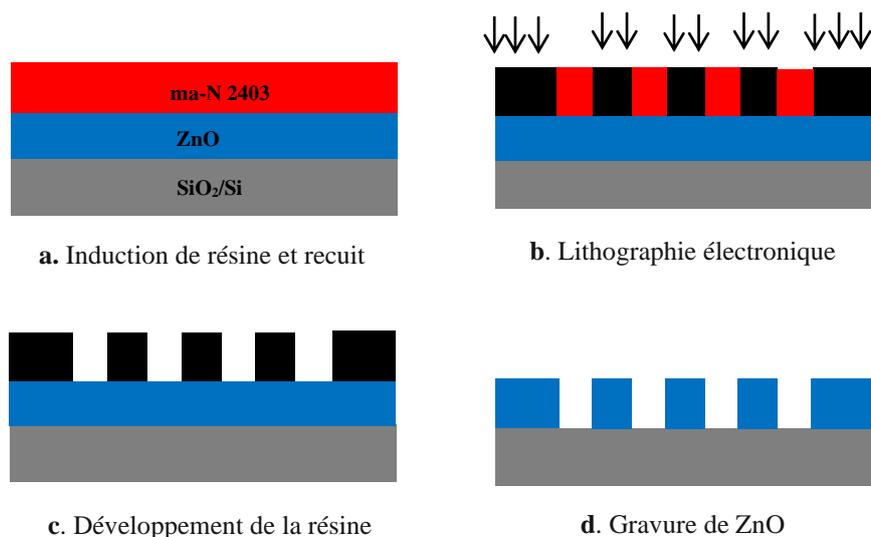
##### IV. 3.1.1.1. Procédure de fabrication

Les motifs retenus pour la fabrication sont des motifs élémentaires constitués de lignes périodiques de 100 à 600 nm de largeur avec un pas de 100 nm. Après avoir nettoyé la surface de la couche de ZnO, celle-ci est positionnée sur le support d'une tournette. On dépose la résine négative ma-N 2403 de micro resist technology GmbH sur la surface de l'échantillon. Les paramètres d'étalement sont 1500 tr/min pendant 1 minute. Ensuite on effectue un recuit de la résine sur une plaque chauffante à 95°C pendant 3 minutes, cela permet de faire évaporer les solvants présents dans la résine. L'épaisseur de la couche de résine au final est 500 nm. Le processus d'écriture est réalisé à l'aide d'un système de lithographie par faisceau d'électrons VB6 UHR-EWF 100 KV de la société

Vistec/Raith avec une dose de  $550 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un courant de faisceau de 10 nA à 30 keV. Ensuite, le développement de la résine est fait grâce à une solution de ma-D 525 pendant 1 minute. Pour finir cette étape d'inscription des motifs dans la résine, on trempe l'échantillon dans un bain d'eau désionisée pendant 20 secondes puis on le sèche avec une soufflette à l'azote. Une fois les motifs sont exposés, la résine ma-N 2403 est utilisée comme un masque pour transférer les motifs sur le film de ZnO et cela avec la gravure plasma ionique réactive à couplage inductif (ICP/RIE) en utilisant un mélange de gaz  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ .

La figure IV. 4 rassemble les différentes étapes du protocole utilisé pour la fabrication des structures 1D (lithographie et gravure).

Les atomes et les molécules en surface sont pulvérisés par les ions incidents. La gravure s'effectue par réaction chimique entre l'échantillon et les radicaux produits par la décharge. Des structures unidimensionnelles de largeur variée entre 100 nm et 600 nm avec un pas de 100 nm ont été obtenues avec une profondeur de 300 nm.



**Figure IV. 4.** Illustration du processus de fabrication des lignes périodiques.

Dans le but de garantir la reproductibilité du procédé, un nettoyage de la chambre de gravure est systématiquement réalisé avant chaque gravure. Ce nettoyage permet d'ôter les polymères qui ont pu se déposer sur les parois de l'enceinte au cours de gravures antérieures et qui pourraient réagir avec le plasma de notre procédé, modifiant ainsi le résultat prévu. Un plasma  $\text{O}_2$  d'une durée de 3 minutes est donc effectué préalablement à toute gravure.

### IV.3.1.1.2. Résultats de la lithographie

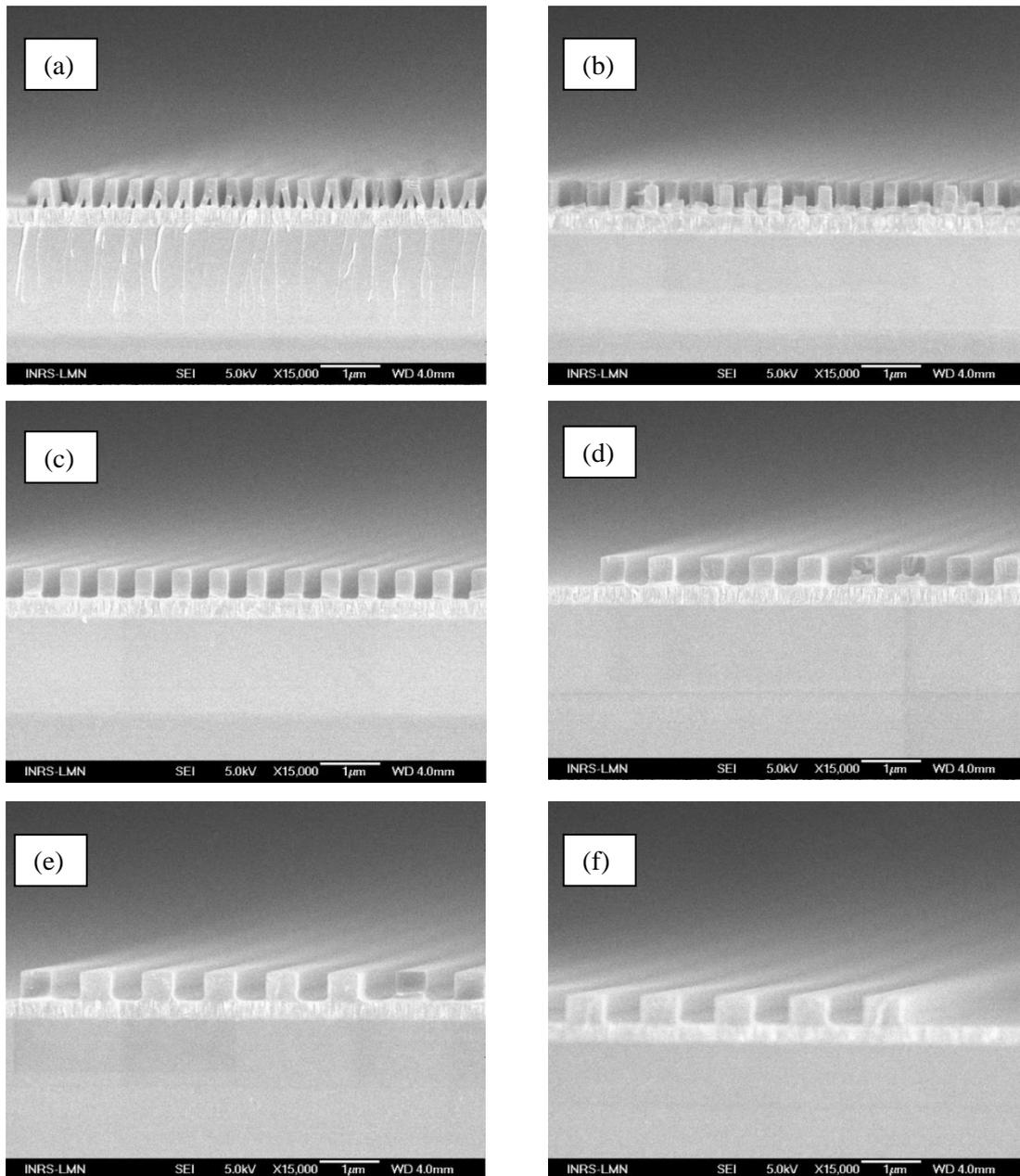
Les résultats de l'inscription de la résine par la lithographie électronique sont présentés dans cette section. Les conditions de l'exposition des motifs sont représentées dans le tableau IV.2.

Dose ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Courant de faisceau (nA)	Pas de faisceau (nm)
550	10	10

**Tableau IV.2.** Conditions d'exposition de la résine ma-N 2403 au faisceau électronique.

Les échantillons subissent un clivage à travers les motifs puis sont recouverts d'une fine couche d'or pour permettre une observation sur la tranche par le MEB. La figure IV. 5 représente l'ensemble des structures obtenues après développement.

Les profils obtenus après développement sont bien nets. On peut observer les différentes couches déposées :  $\text{SiO}_2$  en bas, ZnO au-dessus et enfin la couche de résine ma-N 2403. Comme en témoignent la photographie de la figure IV. 5-a, l'influence des effets de proximité sur les motifs de petites largeurs est bien claire où les lignes sont collapsées, ce qui entraîne une variation significative par rapport à la taille prévue des lignes (tranchées) et par conséquent, la qualité des échantillons est détériorée [8]. En augmentant la largeur des lignes de plus de 200 nm (Fig. IV. 5 (c, d, e et f)), les motifs sont devenus uniformes et homogènes avec des profils lisses et verticaux.



**Figure IV. 5.** Images MEB en coupe transversale des motifs dans la résine. Tranchées de : (a) 0.1  $\mu\text{m}$ ; (b) 0.2  $\mu\text{m}$ ; (c) 0.3  $\mu\text{m}$ ; (d) 0.4  $\mu\text{m}$ ; (e) 0.5  $\mu\text{m}$  et (f) 0.6  $\mu\text{m}$ .

#### IV.3.1.1.3. Résultats de la gravure

Une fois les structures des lignes périodiques sont obtenues dans la résine, la difficulté qu'on doit affronter est de les transférer avec fidélité et d'une manière sélective au couche mince de ZnO. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons développé une recette de gravure constituée d'un mélange gazeux d'hydrogène  $\text{H}_2$  et de  $\text{CH}_4$ .

Les conditions de gravure sont regroupées dans le tableau IV.3.

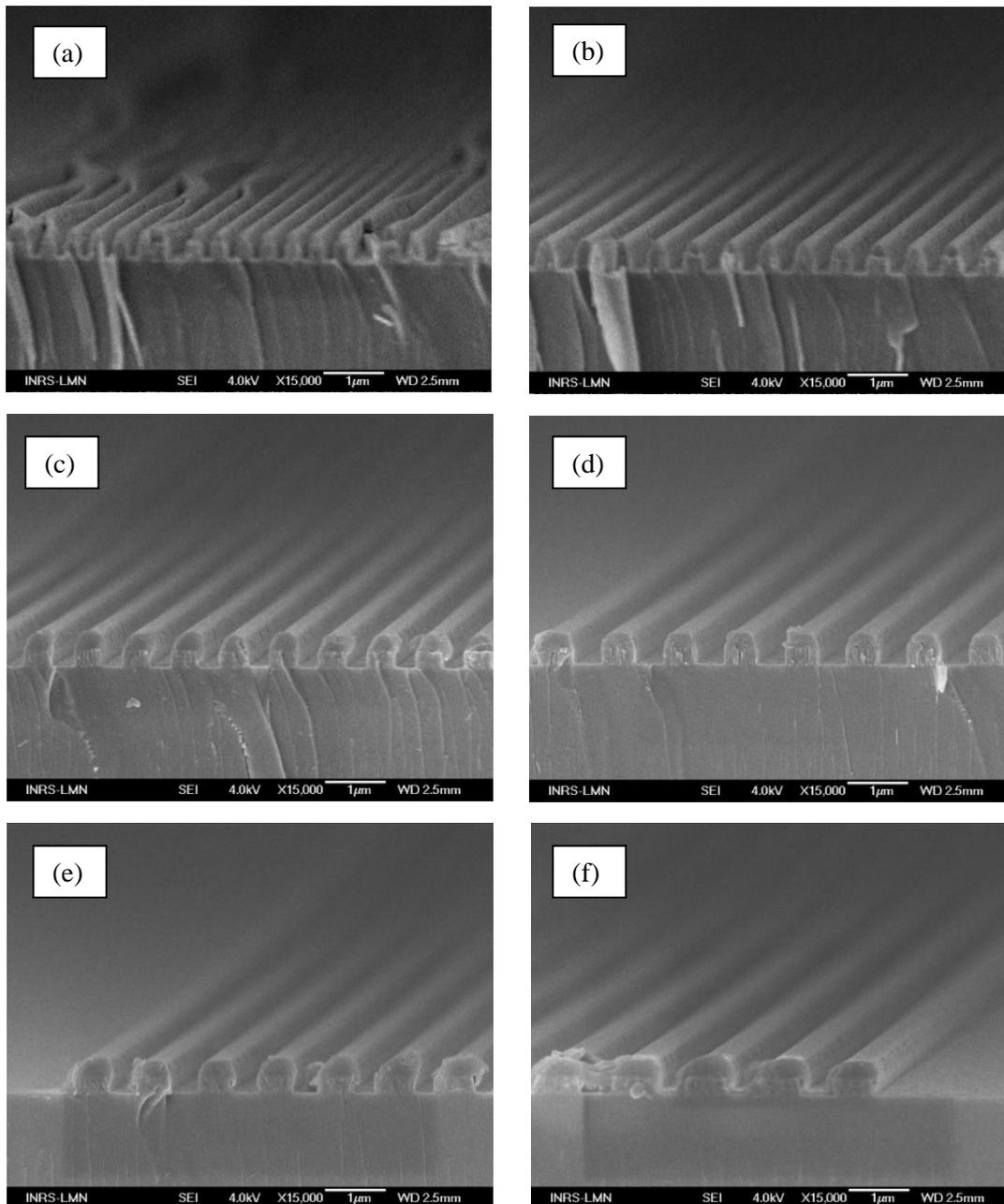
Mélange	Proportion (sccm)	T (°C)	P (mTorr)	ICP (W)	RF (W)
CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub>	20 :12	60	5	4000	150

**Tableau IV. 3.** Conditions de gravure des couches ZnO.

#### a. Temps de gravure 191 s

La figure IV. 6 illustre l'ensemble des structures des lignes périodiques obtenues après 191 secondes de gravure. En appliquant les paramètres précédemment cités, une sélectivité de 2,5 du ZnO vis-à-vis du masque ma- N 2403 a pu être obtenue avec une vitesse de gravure élevée de 94 nm/min. Ceci est probablement attribué à la forte volatilité des produits de gravure (CH<sub>3</sub>)<sub>y</sub>Zn résultant pendant le processus de gravure qui est le principal mécanisme de gravure du Zn dans le matériau ZnO. Le produit de réaction (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn, par exemple, a une pression de vapeur très élevée de 301 Torr à 20 °C [9, 10].

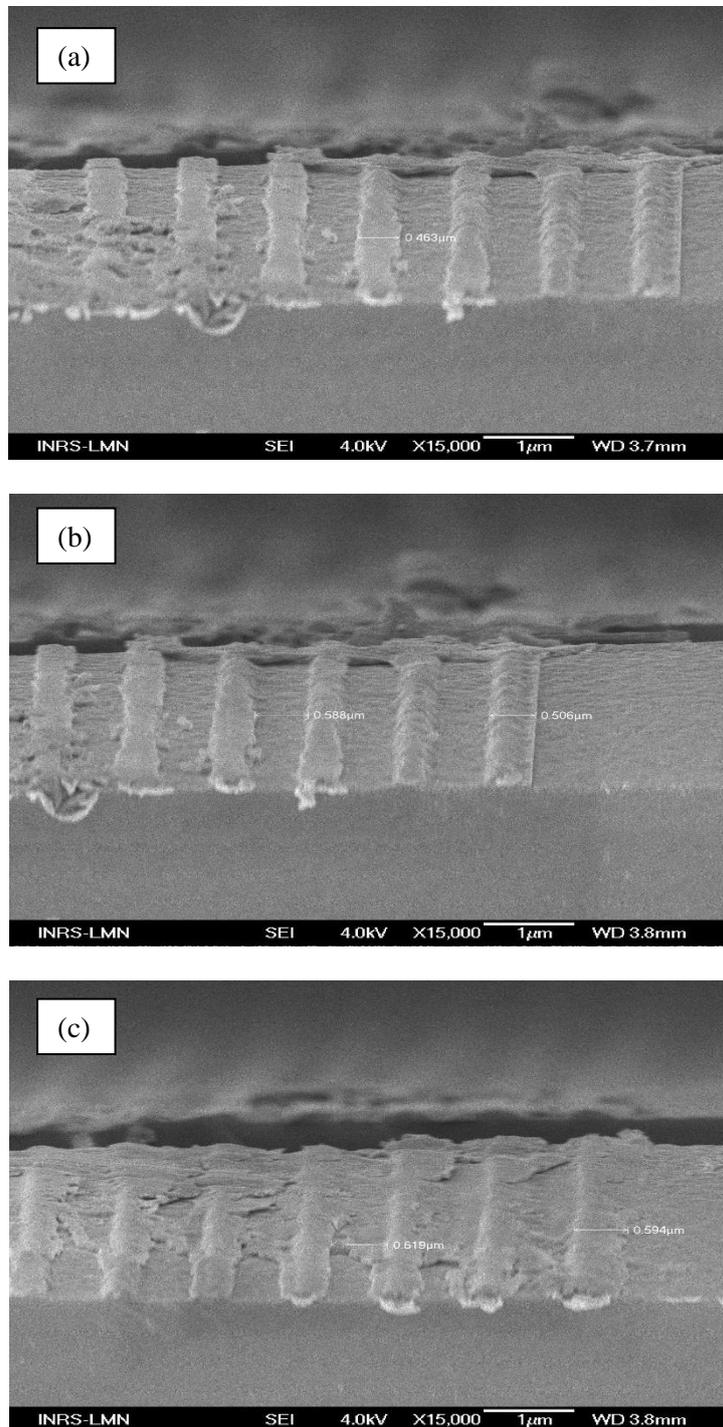
On remarque la grande qualité de la gravure qui ne présente presque pas de déformation de surface dans le cas des structures montrées sur la figure IV.6 (b, c, d, e et f). Les lignes sont bien définies et parfaitement reproduites sur toutes les largeurs des tranchées. De plus, les murs des parois ont une bonne verticalité, les angles de gravures sont aux alentours de 90°, donc la gravure latérale est quasiment nulle. Cela peut être attribué à la haute sélectivité de gravure du ZnO par rapport à la résine ma-N 2403. Cependant, nous avons remarqué la présence de résidus de gravure sur la surface des motifs de ZnO qui peuvent être attribués à l'élimination incomplète de la résine après gravure. Ils peuvent être éliminés par un plasma d'oxygène.



**Figure IV. 6.** Images MEB en coupe transversale des lignes périodiques de différents largeurs après 191 s de gravure. Tranchées de : (a) 0.1 μm; (b) 0.2 μm; (c) 0.3 μm; (d) 0.4 μm; (e) 0.5 μm et (f) 0.6 μm.

**b. Temps de gravure 230 s**

La figure IV. 7 représente les résultats de gravure obtenus après un temps d'attaque de 230 secondes.



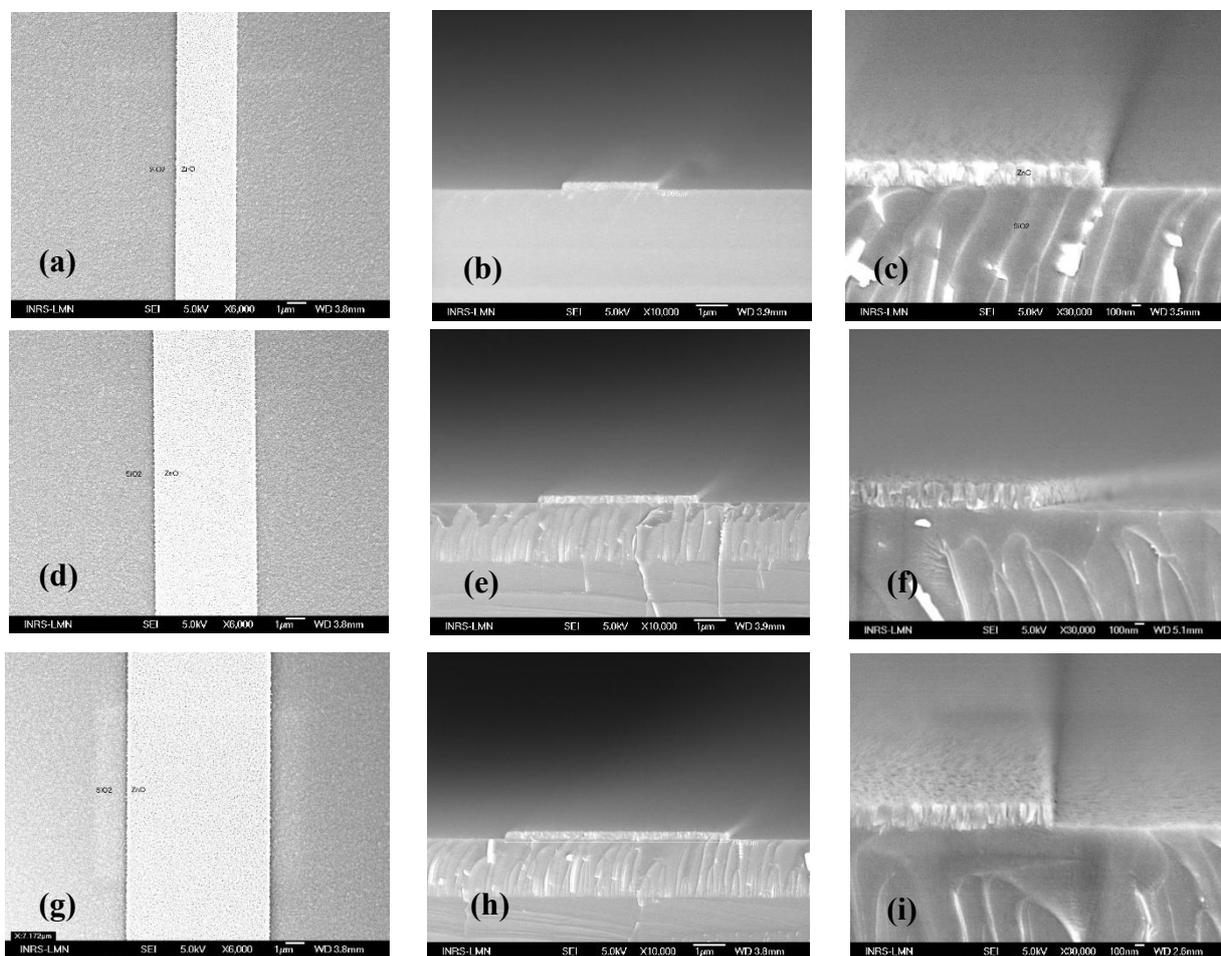
**Figure IV. 7.** Images MEB en coupe transversale des lignes périodiques de différents largeurs après 230 s de gravure. Tranchées de : (a) 0.4 µm; (b) 0.5 µm et (c) 0.6 µm.

D'après ces résultats, on a constaté l'apparition de défauts importants en surface des motifs, beaucoup de matière a été éliminée, peu de ZnO est resté en surface. Les flancs sont attaqués durant les 230 s du plasma et les profils ne sont plus anisotropes et peuvent être qualifiés de profils corrodés.

### IV.3.1.2. Guides d'ondes ruban

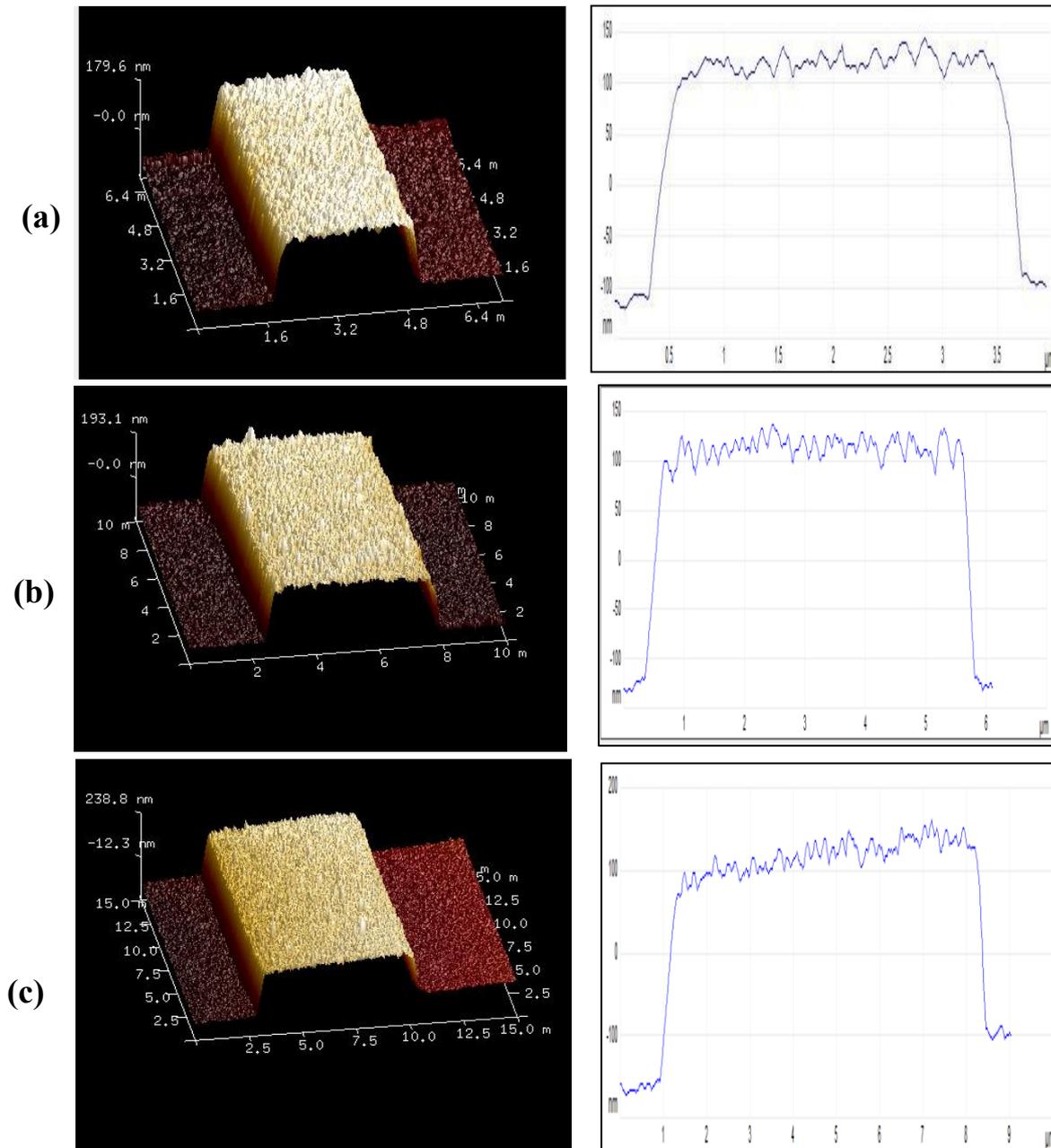
#### IV.3.1.2.1. Fabrication

Afin d'assurer la reproductibilité de notre procédé de fabrication, nous avons appliqué le même protocole pour fabriquer des guides d'onde ruban sur les couches minces de ZnO avec des largeurs allant de 2 à 10  $\mu\text{m}$ . La figure IV. 8 représente des images MEB de guides d'ondes ruban de largeurs (3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  et 7  $\mu\text{m}$ ) après gravure ICP/RIE et élimination de la résine.



**Figure IV. 8.** Images MEB des guides d'ondes ruban de différentes largeurs. (a-b-c) 3  $\mu\text{m}$  ; (d-e-f) 5  $\mu\text{m}$  et (g-h-i) 7  $\mu\text{m}$ .

Toute l'épaisseur du film mince de ZnO a été gravés avec succès ; les profils sont verticaux et présentent un haut degré d'anisotropie avec un angle de flanc de  $95^\circ$ . La morphologie des guides d'ondes rubans ZnO a été examinée en utilisant la microscopie AFM (figure IV. 9).



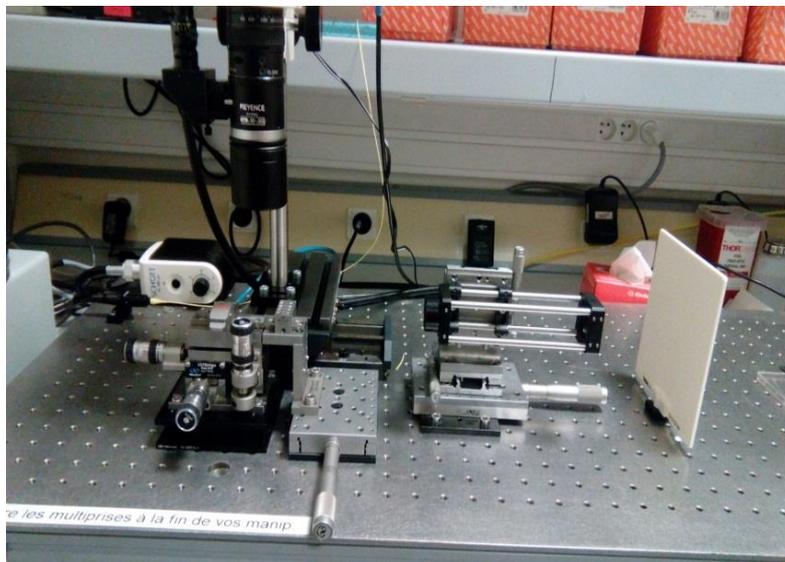
**Figure IV. 9.** Images AFM-3D et profils des guides d'ondes ruban pour différentes largeurs. (a) 3  $\mu\text{m}$  ; (b) 5  $\mu\text{m}$  et (c) 7  $\mu\text{m}$ .

Les résultats montrent que les surfaces gravées étaient lisses et qu'aucun résidu ou dommage de surface n'a été produit. Cependant, la largeur du guide d'ondes ruban sur la figure IV. 9 (a) varie entre 3  $\mu\text{m}$  en haut et 3,5  $\mu\text{m}$  en bas, donnant ainsi une forme trapézoïdale au guide. Ce petit écart par rapport à la dimension souhaitée peut être dû aux artefacts de l'imagerie AFM causés par le côté de la pointe du cantilever.

A la fin, on peut conclure que le procédé d'inscription développée dans ce travail permet d'assurer l'homogénéité des guides (pas de résidus observés) et ce de manière stable et reproductible. La robustesse de ce procédé permet d'envisager son emploi pour le développement de nouvelles structures photoniques dont les performances sont très dépendantes de la périodicité et de la rugosité des motifs.

#### IV.3.1.2.2. Caractérisation des profils de modes guidés

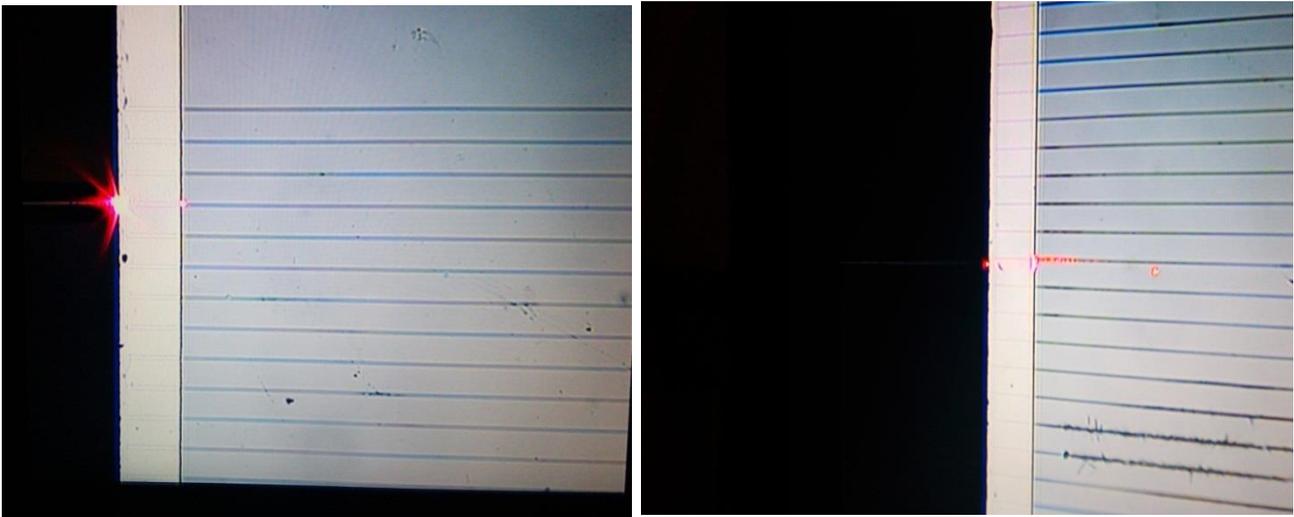
Dans le but de mesurer la transmission de la lumière dans le guide d'onde ruban et sur la facette de sortie, nous avons caractérisé l'échantillon avec le banc présenté sur la figure IV. 10 basé sur la technique de couplage end-face [11,12] disponible au laboratoire Hyperfréquences et caractérisation de l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique (IMEP - LAHC - MINATEC) en France.



**Figure IV. 10.** Banc utilisé pour caractériser le profil des modes guidés.

La lumière est injectée dans le guide via une source laser Thorlabs S1FC405 émettant à  $\lambda = 405$  nm couplée dans une fibre optique Thorlabs SM400. L'arête de sortie est imagée sur un capteur CMOS, grâce à un objectif de microscope ayant un grossissement x50 tandis qu'une caméra CCD enregistre l'image de la facette de sortie.

Malheureusement, les résultats de ces analyses n'étaient pas satisfaisants. Grande difficulté rencontrée lors du couplage de la lumière dans le guide par la tranche qui est peut être due à la faible épaisseur de la couche guidante où à la lumière transmise trop faible pour être détectée.



**Figure IV. 11.** Difficulté de couplage de la lumière dans les guides d'ondes ruban.

#### IV.3.1.2.3. Modélisation des profils des modes guidés

En utilisant le logiciel Comsol Multiphysics®, on a effectué des simulations vectorielles en employant la méthode des éléments finis [13]. Ce logiciel propose des outils dédiés à la simulation de la propagation des ondes électromagnétiques dans des milieux optiques linéaires et non linéaires, afin de permettre une simulation précise des composants optiques et une optimisation de leurs designs. Les paramètres utilisés dans ce travail sont regroupés dans le tableau IV.4. Les indices de réfraction des trois couches sont valables pour une longueur d'onde de  $\lambda = 632$  nm.

<b>H_core</b>	0.3 $\mu\text{m}$	Epaisseur de la couche guidante, ZnO
<b>H_clad</b>	2 $\mu\text{m}$	Epaisseur du substrat, SiO <sub>2</sub>
<b>W_core</b>	1 à 10 $\mu\text{m}$	Largeur de la couche guidante, ZnO
<b>W_clad</b>	20 $\mu\text{m}$	Largeur du substrat, SiO <sub>2</sub>
<b>n_core</b>	$n_{\text{TE}} = 1.7939$	Indice de réfraction de la couche guidante, ZnO
	$n_{\text{TM}} = 1.7864$	
<b>n_clad</b>	1.457	Indice de réfraction de substrat, SiO <sub>2</sub>
<b>WL</b>	0.632 $\mu\text{m}$	Longueur d'onde

**Tableau IV.4.** Paramètres de simulation.

La figure IV. 12 illustre la répartition du champ électrique des modes fondamentaux TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> dans des guides d'ondes ruban ZnO/SiO<sub>2</sub> de 3, 5 et 7  $\mu\text{m}$  de largeur à  $\lambda=632$  nm.

D'après ces images, nous constatons que les composantes du champ électriques sont bien confinées dans le cœur du guide d'onde ruban et la majorité de l'énergie (représentée par la zone rouge) est localisée dans le centre du guide. Des pertes radiatives sous forme de champ évanescent peuvent être observées pour les deux modes, du guide d'onde ZnO vers le substrat SiO<sub>2</sub> et qui peuvent être attribuées au contraste d'indice entre les deux matériaux (ZnO et SiO<sub>2</sub>). Ces pertes sont faibles puisque nos guides assurent le confinement de la lumière dans les deux directions transverses. En outre, le mode fondamental TE<sub>0</sub> est bien confiné par rapport au mode TM<sub>0</sub>. Cela peut être également dû à la différence d'indice de réfraction entre le cœur du guide d'ondes et le substrat pour la polarisation TE qui est supérieure à celle pour la polarisation TM [14]. Ce résultat de simulation est en bon accord avec les résultats expérimentaux discutés précédemment dans la section IV.2. 2. Caractérisation optique guidée.

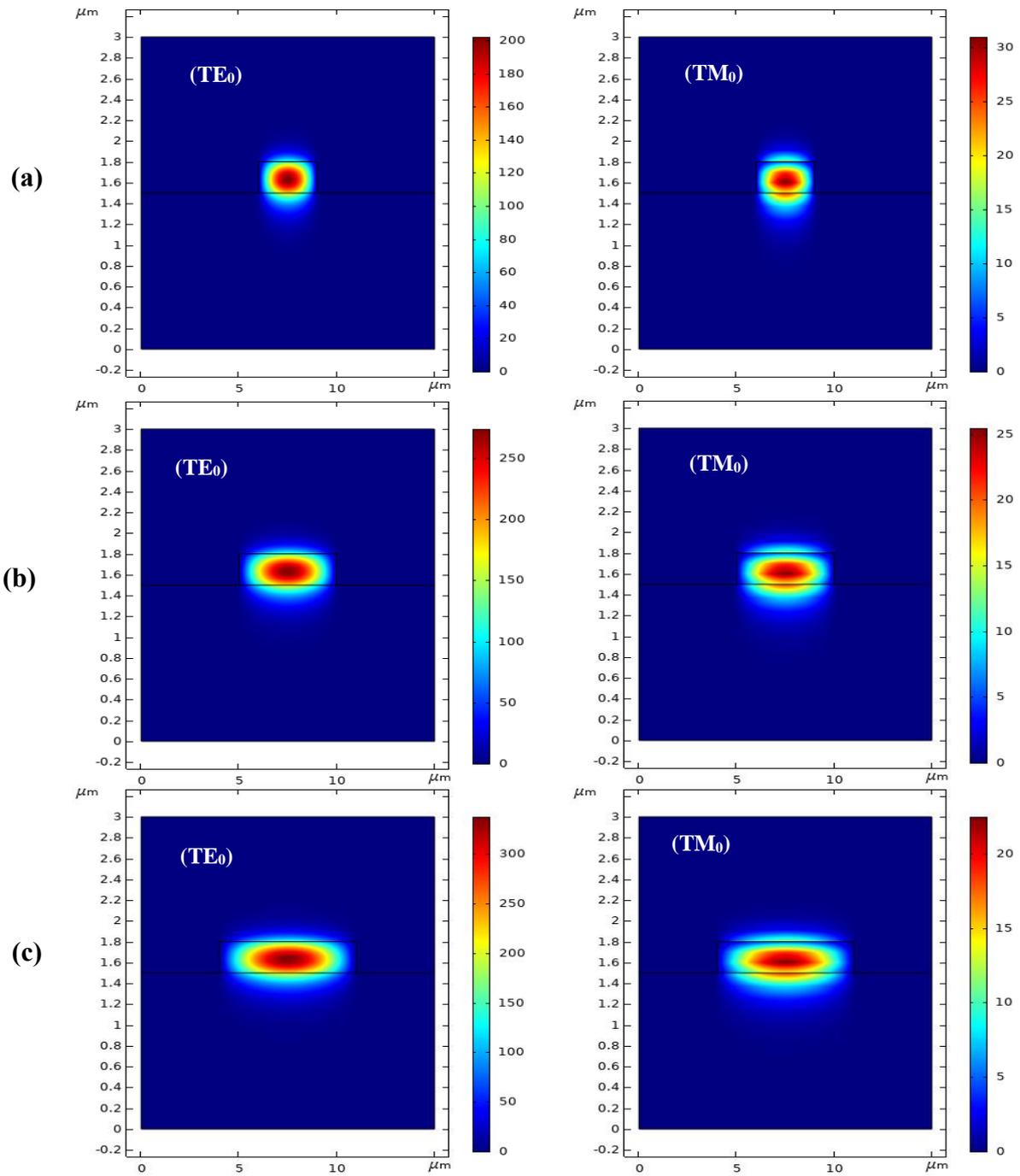


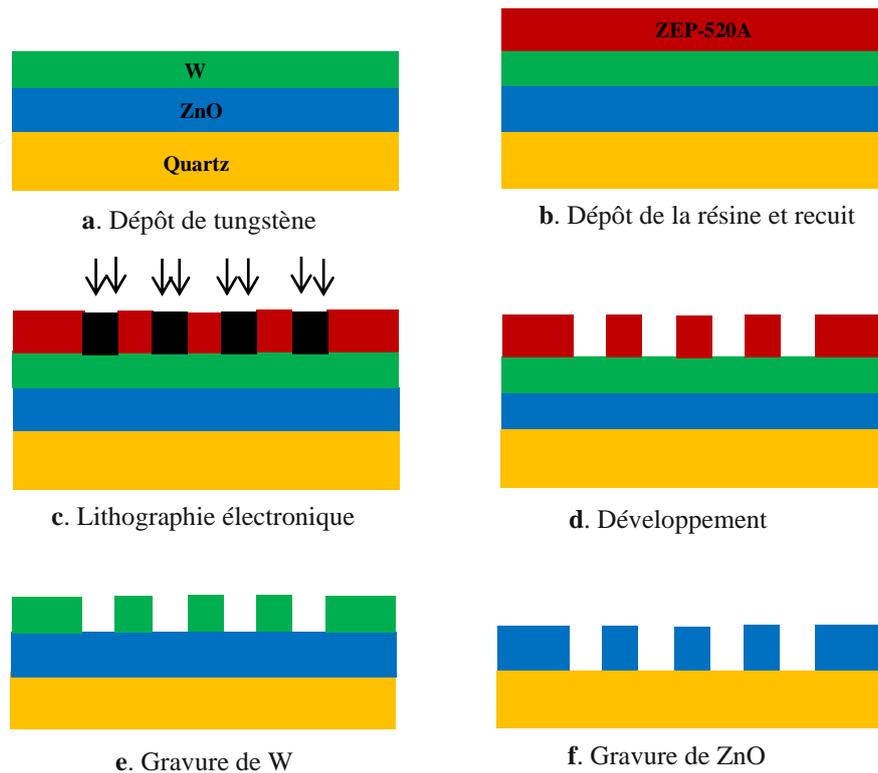
Figure IV. 12. Profils des modes fondamentaux TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> dans le guide ruban ZnO pour différentes largeurs. (a) 3 μm, (b) 5 μm et (c) 7 μm.

### IV.3.2. Structures bidimensionnelles 2D (Réseaux de trous)

La fabrication de ces réseaux de trous constitue une première étape vers la réalisation des cristaux photoniques dans le domaine ultraviolet.

#### IV.3.2.1. Procédure de fabrication

Les motifs des nano-structures 2D ont été définis par la lithographie électronique en utilisant une résine positive ZEP520A. La figure IV. 13 montre une illustration schématique du procédé de leur fabrication.



**Figure IV. 13.** Illustration du procédé de fabrication des trous d'air dans la couche de ZnO.

Après le nettoyage de la couche de ZnO, une fine couche de tungstène de 50 nm d'épaisseur a été déposée par évaporation sur la surface de la couche ZnO et cela avant le dépôt de la résine ; le but est d'obtenir une bonne adhérence des motifs créés dans la résine sur la couche de ZnO. La résine ZEP520A est ensuite déposée sur le tungstène par centrifugation à une vitesse de 6000 tr/min durant une minute, permettant de former un film de résine de 120 nm d'épaisseur après 5 minutes de recuit à 180°C. Les motifs des différents réseaux sont inscrits dans la résine par lithographie électronique à une énergie de 30 kV et un courant de faisceau de 2 nA. Après exposition, la résine est développée avec un développeur spécifique ZED-N50 pendant 2 minutes. Le temps de développement doit être maîtrisé, à la seconde près, afin d'éviter un « surdéveloppement » ou un « sous-développement » des

motifs dont la taille ou la verticalité des flancs serait alors modifiée. La qualité du développement est alors vérifiée par un microscope optique. L'échantillon est ensuite immergé pendant 20 secondes dans l'eau désionisée pour stopper la réaction puis séché sous flux d'azote.

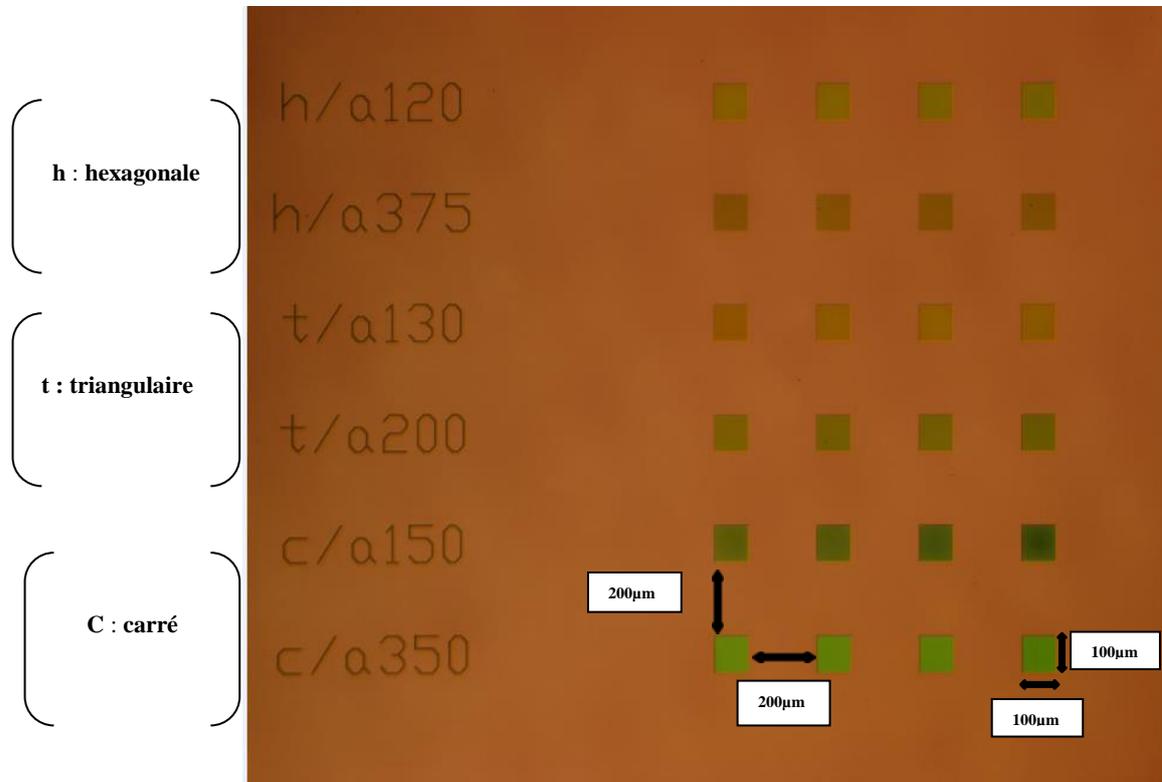
Les motifs exposés sont transférés par gravure chlorée ICP/RIE sur la couche intermédiaire de tungstène à la température ambiante à l'aide d'un graveur de type PlasmaLab System100 d'Oxford Instruments. La couche de tungstène est ensuite utilisée comme masque dur pour le transfert de nanostructures 2D dans la couche de ZnO. Cette étape est réalisée en utilisant un graveur ICP/RIE similaire avec un mélange gazeux de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ .

Les nanostructures bidimensionnelles sont constituées de réseaux de trous de configurations carrées, triangulaires et hexagonaux. Le tableau IV.5 regroupe les différents paramètres des réseaux de trous périodiques pour chaque configuration [15].

Structure	Dimensions		Motifs
	Période a	Rayon R	
Carré	350 nm	100 nm	
	150 nm	50 nm	
Triangulaire	130 nm	33 nm	
	200 nm	50 nm	
Hexagonale	375 nm	75 nm	
	120 nm	40 nm	

**Tableau IV.5.** Les différentes dimensions des réseaux de trous réalisés.

Tous les réseaux ont été réalisés sur le même échantillon. La figure IV. 14 illustre la position des réseaux prise par un microscope optique model Nikon Eclipse L200.



**Figure IV. 14.** Position des structures sur l'échantillon.

#### IV.3.2.2. Lithographie : condition et optimisation de la dose

Le procédé de fabrication ayant bien été expliqué, passons maintenant à la réalisation des réseaux de trous de différentes configurations dans la résine ZEP520A. Le tableau IV.6 présente les conditions que nous avons fixées à partir d'expériences préliminaires. Dans ce tableau, la case relative à la dose d'exposition n'est pas détaillée puisqu'il est nécessaire de l'ajuster afin d'obtenir les dimensions souhaitables.

Dose ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Courant de faisceau (nA)	Pas du faisceau (nm)
Dose	2	10

**Tableau IV.6.** Conditions d'exposition de la résine.

Les dimensions finales des motifs sont dépendantes de la sensibilité de la résine, de l'énergie apportée par le faisceau d'électrons (dose d'exposition), de la nature du substrat, de l'intervalle entre les pas d'exposition ainsi que les temps et les températures des différents recuits. Les conditions expérimentales utilisées pour le dépôt de la résine, le recuit et le développement sont des conditions d'utilisation standard de cette résine (ZEP520A). Il reste donc à optimiser la dose d'exposition des trous afin d'obtenir les dimensions désirées.

Lors de l'exposition de la résine, les électrons peuvent interagir avec leur environnement en créant des électrons rétrodiffusés ou secondaires qui vont alors irradier les zones voisines. Ces phénomènes sont décrits comme des effets de proximité. Ces effets conduisent à une dose reçue non uniforme qui provoque la formation de motifs élargis ou distordus [16]. Les résines électroniques sont très sensibles aux doses et aux effets de proximité. Plusieurs paramètres permettent d'en réduire les effets de proximité résultant de la dispersion électronique. On peut citer : la tension d'accélération du faisceau d'électrons, l'énergie apportée par le faisceau d'électrons (dose d'exposition), et l'épaisseur de la résine. Une tension élevée et une faible épaisseur de résine permettront de diminuer le forwardscattering et de diluer le backscattering au niveau de la résine. De cette façon, nous avons choisi une tension d'accélération égale à 30 kV et une épaisseur de résine autour de 120 nm. Il est nécessaire alors de réaliser un ajustement précis de la dose déposée.

Nous avons réalisé une étude systématique pour trouver la dose optimale. Nous avons fait varier la dose d'exposition des différentes structures de  $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  à  $325 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  avec un pas de  $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , mesurer le diamètre moyen de chaque structure à partir des images MEB observées en utilisant le logiciel ImageJ et comparer ce diamètre au diamètre désiré. La dose optimale est la dose pour laquelle le diamètre mesuré expérimentalement correspond au diamètre théorique ou le plus proche. Dans le tableau IV. 12, nous avons regroupés les images MEB des réseaux de trous obtenus avec différentes doses électroniques lors de l'étape de lithographie.

Comme on peut le voir sur le tableau IV. 7, les motifs sont bien définis sur la couche de la résine. Les nano-trous sont de forme circulaire possédant les mêmes dimensions pour chaque configuration. La taille du motif près des bords du réseau est généralement plus petite en raison de l'effet de proximité, qui provient de la diffusion multiple du faisceau d'électrons dans la résine [17]. L'analyse statistique du diamètre moyen des trous a montré une réduction de taille uniquement pour la première ligne /colonne pour une région de motifs (réseau) de  $100 \mu\text{m}$  sur  $100 \mu\text{m}$ . Donc, aucune correction de la dose n'est requise [18].

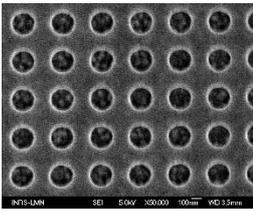
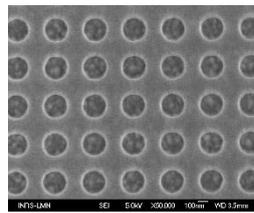
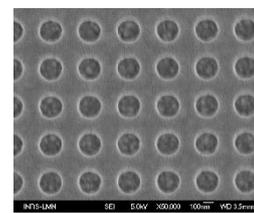
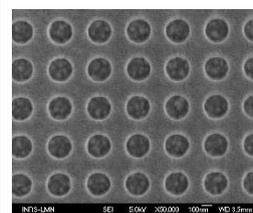
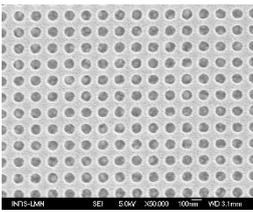
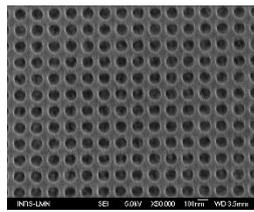
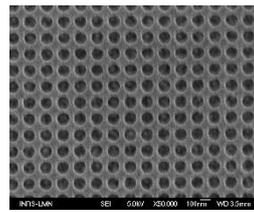
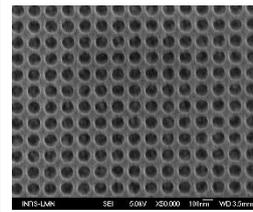
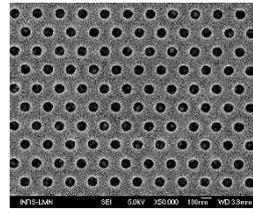
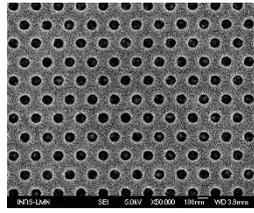
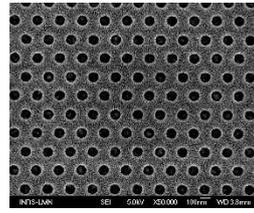
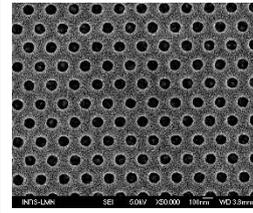
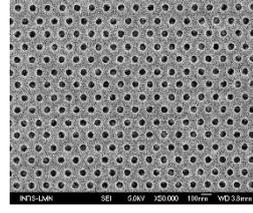
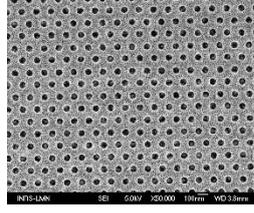
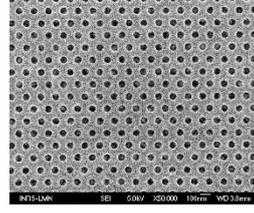
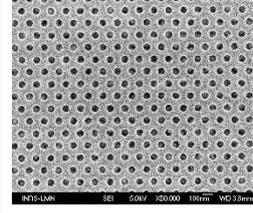
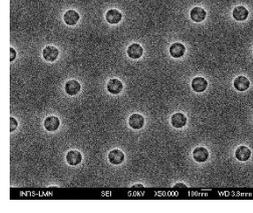
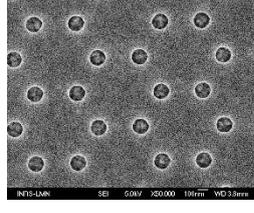
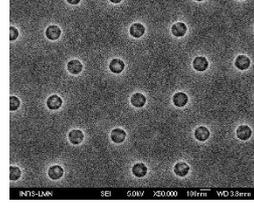
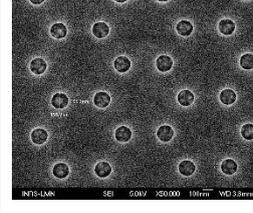
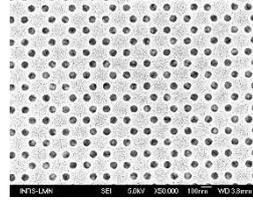
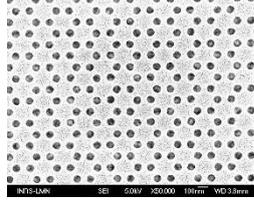
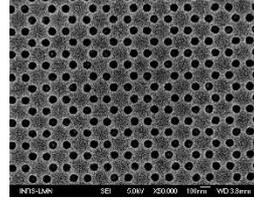
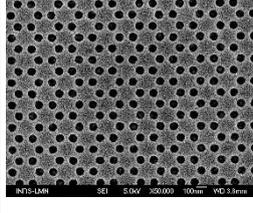
Dose Type	225 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	275 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
<p><b>Carré</b> (a = 350 nm, R= 100nm)</p>				
<p><b>Carré</b> (a = 150 nm, R= 50nm)</p>				
<p><b>Triangulaire</b> (a = 200 nm, R= 50nm)</p>				
<p><b>Triangulaire</b> (a = 130 nm, R= 33nm)</p>				
<p><b>Hexagonale</b> (a = 375 nm, R= 75nm)</p>				
<p><b>Hexagonale</b> (a = 120 nm, R= 40nm)</p>				

Tableau IV.7. Images MEB des réseaux de trous obtenus avec différentes doses.

La figure IV.15 montre l'évolution du diamètre moyen des trous dans la résine ZEP-520A pour chaque réseau en fonction de la dose d'exposition.

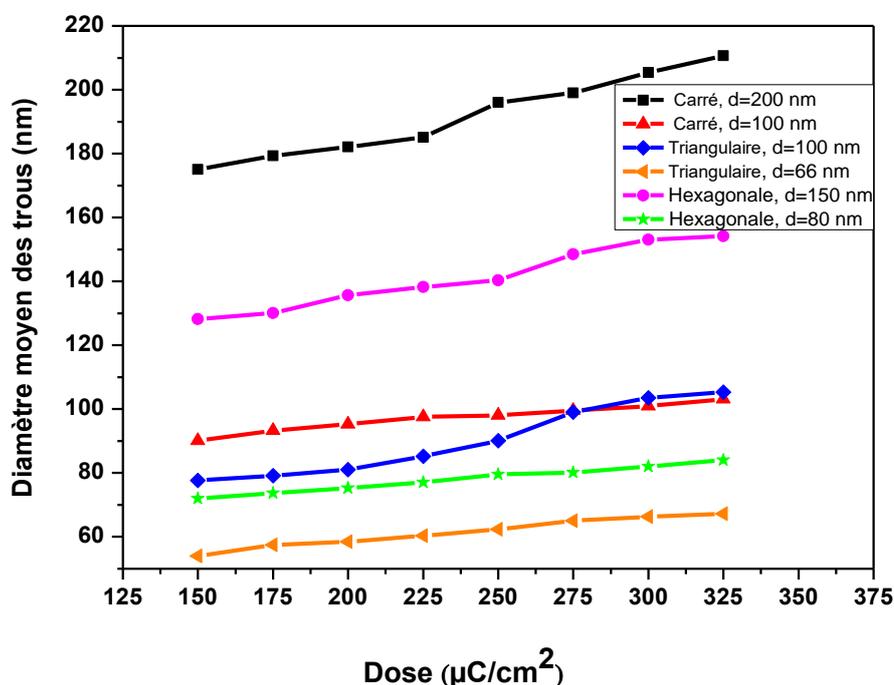


Figure IV.15. Détermination de la dose d'exposition optimale.

Comme prévu, le diamètre moyen des trous augmente avec l'augmentation des doses d'électrons pour les trois configurations en raison de la forte diffusion vers l'avant et vers l'arrière des électrons [19]. D'autre part, pour des doses plus faibles, il y a formation de résidus au fond car la résine inférieure n'est pas totalement exposée et ne peut pas être éliminée lors l'étape de développement [20].

Dans ce travail, la dose optimale pour atteindre les dimensions requises dans tous les réseaux carrés, triangulaires et hexagonaux est 275 µC/cm².

#### IV.3.2.3. Gravure

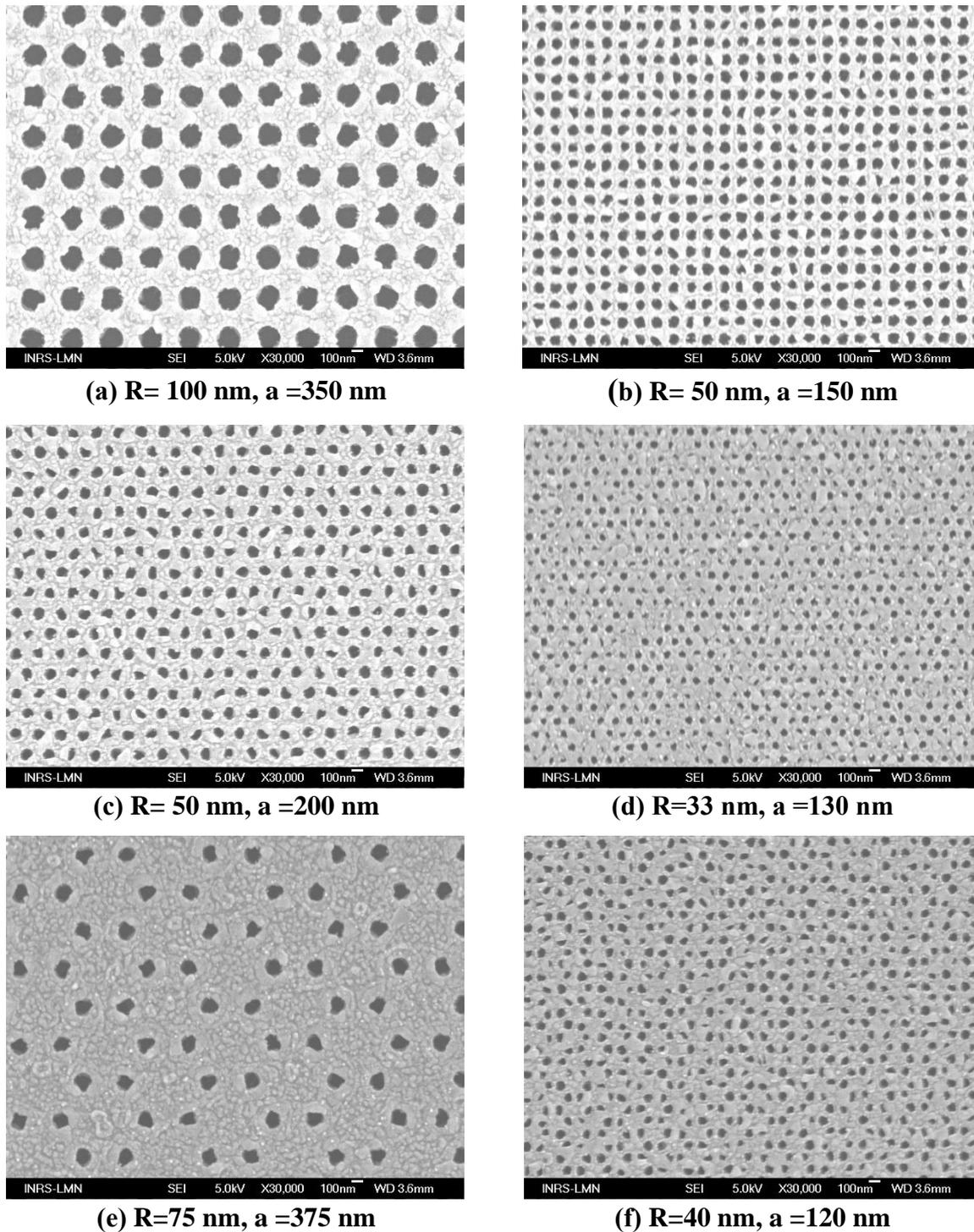
L'objectif de cette étape est de graver la couche de ZnO jusqu'au substrat de quartz le plus verticalement possible et avec des parois les plus lisses. L'épaisseur totale à graver est de 350 nm, soit 300 nm de ZnO et 50 nm de W. La résine sert de masque à la gravure, il faut donc qu'elle résiste jusqu'à la fin de la gravure.

Les paramètres de gravure du tungstène et du ZnO sont présentés dans le tableau IV. 8.

	Mélange	Proportion (sccm)	T (°C)	P (mTorr)	ICP (W)	RF (W)
<b>Tungstène W</b>	Cl <sub>2</sub> / Ar / O <sub>2</sub>	17/100 / 2	25	10	600	4
<b>ZnO</b>	CH <sub>4</sub> / H <sub>2</sub>	20 / 12	60	5	4000	150

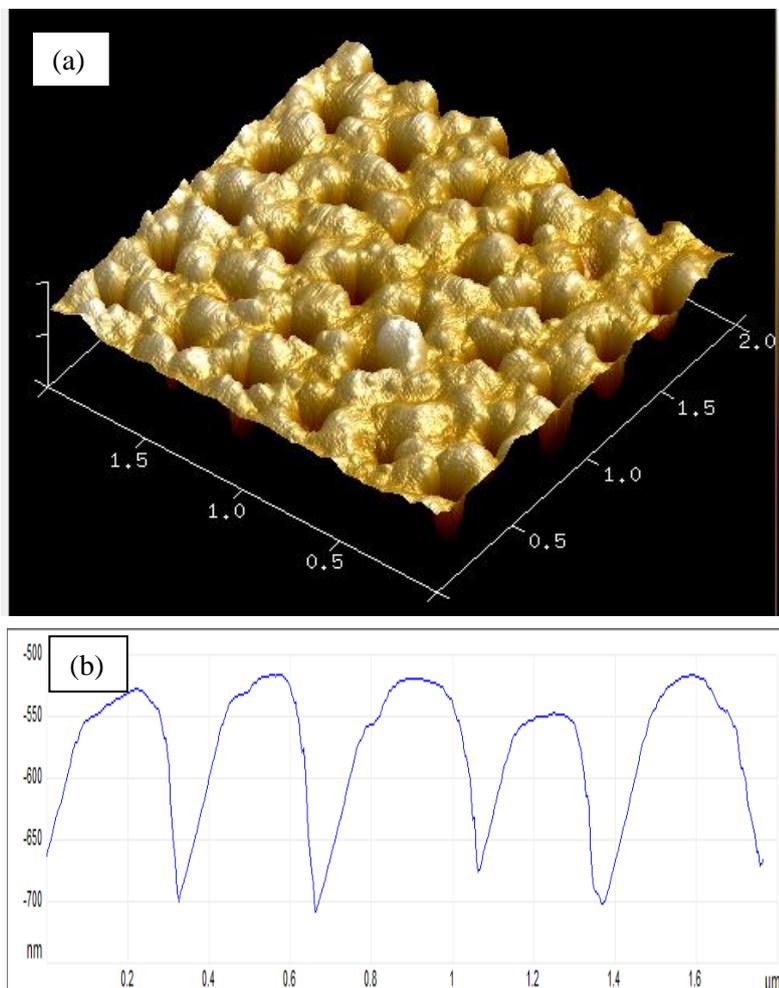
**Tableau IV. 8.** Conditions de gravure de tungstène et de ZnO.

Après gravure sèche par plasma nous avons obtenu les structures montrées sur la figure IV.68. Pour les réseaux carré et hexagonal [Figure. IV.16 (a, b et e)], les trous d'air sont bien organisés avec une forme quasi circulaire. Le champ gravé est un peu rugueux. Ce degré de rugosité est peut être expliqué par l'augmentation de la concentration d'espèces chimiquement actives et d'ions énergétiques accompagnée d'une diminution du libre parcours moyen des particules chargées, et par conséquent à une augmentation de la contribution « chimique » de la gravure ce qui conduit à une dégradation de la qualité de gravure. Des comportements similaires ont été décrits dans la littérature [21-24]. Il peut également résulter de la redéposition des produits de gravure sur la surface de la couche. Ces produits peuvent être non volatils ou de nature polymérique [25-27]. D'autre part, les défauts en surface sont directement liés à l'état de surface de la couche mince ZnO avant structuration. Par conséquent, une optimisation supplémentaire des conditions de dépôt pour nos couches ZnO en termes de morphologie de surface est requise. Toutefois, nous remarquons que les motifs avec les plus petits diamètres [Figure. IV.16 (c, d et f)], présentent des déformations et de nombreux défauts sur la surface et subissent une variation importante du diamètre par rapport à la dimension souhaitée. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les caractéristiques de petites tailles limitent la résolution du processus de gravure [28].



**Figure IV.16.** Images MEB des nano-trous de ZnO après la gravure. (a-b) réseau carré; (c-d) réseau triangulaire et (e-f) réseau hexagonal.

Afin de mesurer la profondeur des nano-trous, les motifs de nanostructure ont été examinés par la microscopie à force atomique AFM. Malheureusement, nous n'avons obtenu des résultats que pour le réseau carré de période 350 nm et de rayon 100 nm ; les dimensions des autres réseaux sont très petites. La figure IV.17 (a) illustre une image AFM 3-D de la surface des trous de ZnO pour le réseau carré de diamètre de trou de 200 nm. On observe une rugosité importante à la surface du réseau comme il a été montré dans la figure MEB précédente (Figure IV.16 (a)). Le profil des trous représenté sur la figure IV.17 (b) indique que la profondeur des trous est d'environ de 175 nm. Il est important de noter que les trous obtenus semblent avoir la forme de la pointe du cantilever du microscope AFM, ceci est dû à la difficulté de pénétration de la pointe dans les trous à cause de leur dimension nanométrique.



**Figure IV.17.** (a) Image AFM des trous de ZnO pour la structure carrée. (b) Profil des trous.

#### IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structuration 1D et 2D des couches minces ZnO par lithographie électronique (EBL) et gravure ionique réactive à couplage inductif (ICP/RIE). Ces couches ont été déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si et de quartz.

Nous avons étudié les performances des films ZnO pour le guidage de la lumière en utilisant la spectroscopie des lignes noires basée sur le couplage par prisme. Les résultats obtenus ont montré que les films de ZnO déposés sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si possèdent une bonne qualité cristalline et optique avec l'axe optique C perpendiculaire à la surface du substrat. Ces films sont des guides d'ondes planaires monomodes ayant de faibles pertes optiques. Cela présente un grand intérêt pour toute utilisation pratique en optique intégrée.

Nous avons pu réaliser des guides d'ondes ruban avec des vitesses de gravure élevées et des profils anisotropes. Nous avons montré une meilleure anisotropie avec le mélange de gaz CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> et qui correspond à des profils d'angles d'environ 95° pour les guides d'ondes ruban.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la dose d'exposition de la résine sur la formation des nano-trous de différentes configurations : carrée, triangulaire et hexagonale. Une bonne optimisation de ce paramètre permet de réaliser des réseaux de trous de différentes configurations de bonne qualité avec les dimensions souhaitées. La résine ZEP 520A associé avec le développeur ZED-N50 permet d'obtenir un bon contraste. L'utilisation d'un faisceau d'intensité autour de 2 nA et d'une dose optimale de 275  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a permis la définition précise des nano-trous dans la résine tout en limitant la rugosité de bords des motifs.

Cependant, après la gravure des nano-trous, la surface des motifs montre une rugosité élevée due à l'énergie de bombardement élevée et à la présence de produits de gravure non volatils ce qui conduit à une dégradation de la qualité de gravure. Les motifs avec les plus petits diamètres présentent des déformations et subissent une variation importante du diamètre par rapport à la dimension souhaitée.

## Bibliographie

- [1] W. Lee, D. K. Hwanga, M. C Jeong, M. Leea, M. S. Oh, W. K. Choi, J. Min. Myoung, Fabrication and properties of As-doped ZnO films grown on GaAs (0 0 1) substrates by radio frequency (rf) magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 221, 32–37 (2004).
- [2] R. Ulrich, R. Torge, Measurement of thin-film parameters with prism coupler, *Appl. Opt.* 12, 2901–2908 (1973).
- [3] F. Meriche, T. Touam, A. Chelouche, M. Dehimi, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua and L-H. Peng, Post-Annealing Effects on the Physical and Optical Waveguiding Properties of RF Sputtered ZnO Thin Films, *Electron. Mater. Lett.* 11, 862-870 (2015).
- [4] T. Touam, L. Znaidi, D. Vrel, I. Hadjoub, I.N. Kuznetsova, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, Low optical loss nano-structured TiO<sub>2</sub> planar waveguides by sol–gel route for photonic crystal applications. *Opt. Quant. Electron* 46, 23-37 (2014).
- [5] H. Layoul, F. Meriche, Y. Bouznit, A. Boukerika, Structural and optical characterization of sol–gel processed Al-doped ZnO waveguide films for integrated optical devices, *Appl. Phys. A* 127, 625(1-12) (2021).
- [6] R.Th. Kersten, Numerical solution of the mode-equation of planar dielectric waveguides to determine their refractive index and thickness by means of a prism-film coupler, *Opt. Commun.* 9, 427–431 (1973).
- [7] W.L. Bond, Measurement of the refractive indices of several crystals, *J. Appl. Phys.* 6, 1674–1677 (1965).
- [8] T.H.P. Chang, Proximity effect in electron-beam lithography, *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 1271–1275 (1975).
- [9] J.M. Lee, K.M. Chang, K.K. Kim, W.K. Choi, S.J. Park, Dry etching of ZnO using an inductively coupled plasma, *J. Electrochem. Soc.* 148, G1–G3 (2001).
- [10] K. Ip, K.H. Baik, M.E. Overberg, E.S. Lambers, Y.W. Heo, D.P. Norton, S. J. Pearton, F. Ren, J. M. Zavada, Effect of high-density plasma etching on the optical properties and surface stoichiometry of ZnO, *J. Appl. Phys. Lett.* 81, 3546- 3548 (2002).
- [11] S. Martelluci and A.N. Chester, *Integrated optics: Physics and applications*, NATO Advance Science Institute series. Series B, Physics, 91, 1981.
- [12] R.G. Hunsperger, *Integrated Optics: Theory and Technology*, 3rd edition, Springer Series in Optical Sciences; v. 33, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1991.

- [13] E. J. F. Dickinson, H. Ekström, Ed. Fontes, COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review. *Electrochem. commun.* 40, 71-74 (2014).
- [14] Y. Cheng, X. Zhang and H. Song, BaF<sub>2</sub> Ridge Waveguide Operating at Mid-Infrared Wavelength, *Front. Phys.* 9, 766905 (2021).
- [15] X. Wu, A. Yamilov, X. Liu, S. Li, V. P. Dravid, R. P. H. Chang, and H. Cao, Ultraviolet photonic crystal laser, *Appl. Phys. Lett.* 85, 3657- 3659 (2004).
- [16] G. Yoon, I. Kim, S. So, J. Mun, M. Kim, J. Rho, Fabrication of three-dimensional suspended, interlayered and hierarchical nanostructures by accuracy-improved electron beam lithography overlay, *J. Sci. Rep.* 7, 1-8 (2017).
- [17] M.A. McCord, M.J. Rooks, Electron beam lithography, in: P. Rai-Choudhury (Ed.), *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication*, vol 1, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham Washington, 139-250 (1997).
- [18] A. Chen, S.J. Chua, P. Chen, X. Y. Chen, L.K. Jian, Fabrication of sub-100 nm patterns in SiO<sub>2</sub> templates by electron-beam lithography for the growth of periodic III–V semiconductor nanostructures, *Nanotechnology* 17, 3903–3908 (2006).
- [19] H. Yu, J. Yu, F. Sun, Z. Li, S. Chen, Systematic considerations for the patterning of photonic crystal devices by electron beam lithography, *Opt. Commun.* 271, 241-247 (2007).
- [20] Y.S. Peng, B. Xu, X.L. Ye, J.B. Niu, R. Jia, Z.G. Wang, Fabrication of high quality two-dimensional photonic crystal mask layer patterns. *Opt Quant Electron.* 41, 151–158 (2009).
- [21] K. Ip, M.E. Overberg, K.W. Baik, R.G. Wilson, S.O. Kucheyev, J.S. Williams, C. Jagadish, F. Ren, Y.W. Heo, D.P. Norton, J.M. Zavada, S.J. Pearton, ICP dry etching of ZnO and effects of hydrogen, *Solid-State Electron.* 47, 289-2294 (2003).
- [22] J.S. Yu, Y.T. Lee, Parametric reactive ion etching of InP using Cl<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases: effects of H<sub>2</sub> and Ar addition, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 230-236 (2002).
- [23] M. Mehta, M. Ruth, K. A. Piegdon, D. Krix, H. Nienhaus, C. Meier, Inductively coupled plasma reactive ion etching of bulk ZnO single crystal and molecular beam epitaxy grown ZnO films, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27, 2097-2101 (2009).
- [24] H.K. Kim, J.W. Bae, K.K. Kim, S.J. Park, T.Y. Seong, I. Adesida, Inductively-coupled-plasma reactive ion etching of ZnO using BCl<sub>3</sub>-based plasmas and effect of the plasma treatment on Ti/Au ohmic contacts to ZnO. *Thin Solid Films* 447–448, 90-94 (2004).

- [25] Y. Feurprier, C. Cardinaud, B. Grolleau, G. Turban, Proposal for an etching mechanism of InP in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixtures based on plasma diagnostics and surface analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1552- 1559 (1998).
- [26] S.W. Na, M.H. Shin, Y.M. Chung, J.G. Han, N.E. Lee, Investigation of process window during dry etching of ZnO thin films by CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-Ar inductively coupled plasma, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23, 898-904 (2005).
- [27] S.J. Chen, C.M. Chang, J.S. Kao, F.R. Chen, C.H. Tsai, Fabrication of ZnO photonic crystals by nanosphere lithography using inductively coupled-plasma reactive ion etching with CH<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>/ Ar plasma on the ZnO/GaN heterojunction light emitting diodes, *J. Vac. Sci. Technol. A* 28, 745- 749 (2010).
- [28] M. Nakao, S. Oku, T. Tamamura, K. Yasui, H. Masuda, GaAs and InP Nanohole Arrays Fabricated by Reactive Beam Etching Using Highly Ordered Alumina Membranes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 1052-1055 (1999).

# *Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

Ce travail de thèse a porté sur l'élaboration des couches minces de ZnO par les deux techniques de dépôt chimique et physique : la méthode sol-gel « spin-coating » et la pulvérisation cathodique RF magnétron ; ces couches ont les qualités optiques nécessaires au guidage de la lumière. Ce travail est suivi par une étude de faisabilité de structures photonique 1D et 2D avec des dimensions micro et nanométrique dans les couches minces de ZnO préparées, pour cela nous avons utilisé la technique de lithographie électronique (bombardement par faisceaux d'électrons (EBL)) et la gravure sèche par plasma (ICP/RIE).

L'objectif consistait à développer un procédé de fabrication souple et robuste pour réaliser des micro et nanostructures tout en générant un minimum de défauts sur les profils et les flancs des motifs. Nous avons mis en place un protocole qui combine entre la lithographie électronique et la gravure plasma dans une approche top-down en s'appuyant sur les essais de fabrication en salle blanche et en variant différents paramètres inhérents à l'obtention des structures lisses et anisotropes.

Pour les couches minces ZnO déposées sur des substrats de verre par la méthode sol-gel « spin-coating », nous avons étudié dans un premier temps l'effet du taux de dopage en aluminium sur leurs propriétés structurale, morphologique, optique et optique guidante. La diffraction des rayons X a confirmé la structure hexagonale Würtzite des films et leur orientation préférentielle selon l'axe c. Ces films possèdent des surfaces de faible rugosité et la couche à 2 at. % Al présente le meilleur état de surface. La caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible a montré que les couches minces ZnO élaborées sont transparentes dans le domaine visible et leur transmittance a atteint 95%. L'augmentation de la concentration en Al est accompagnée par un élargissement de la bande interdite. La caractérisation optique guidante a révélé que nos films sont des guides d'ondes planaires monomodes pour les deux polarisations TE et TM avec de faibles pertes optiques.

Les résultats des analyses obtenus pour les couches minces ZnO ont démontré des caractéristiques très attractives pour la couche mince ZnO dopé Al à 2 at. % : bonne qualité cristalline, faible rugosité de surface, transmission optique élevée (97 %) et guidage de lumière efficace avec faible pertes ; ce qui la rend un bon candidat pour les applications en optique intégrée.

Nous avons utilisé la lithographie électronique et la gravure ICP/RIE pour réaliser des structures photoniques micrométriques dans la couche mince de ZnO dopé Al à 2 at. %. Les résultats

préliminaires obtenus sont encourageants et ouvrent la voie pour une étude plus approfondie à travers l'optimisation des paramètres d'exposition des électrons et de la gravure.

Concernant les couches minces ZnO déposées sur des substrats de Si(100)/SiO<sub>2</sub> par la pulvérisation cathodique RF magnétron, nous avons vérifié la qualité des couches en termes d'orientation, de l'état de surface et des performances du guidage de la lumière. Les résultats obtenus ont montré qu'elles sont de bonne qualité cristalline avec une orientation préférentiel selon l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. Ces films sont des guides d'ondes planaires monomodes ayant de faibles pertes optiques.

Ensuite, nous avons réalisé la structuration unidimensionnelle 1D des couches minces ZnO déposées par pulvérisation sur des substrats de Si(100)/SiO<sub>2</sub>. L'inscription des motifs de lignes périodiques et des guides d'ondes ruban de différentes largeurs dans la résine ma-N 2403 a été effectué à une dose d'exposition de 550  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Les lignes périodiques ont été obtenues par un bon contrôle de l'effet de proximité lors du processus de lithographie par faisceau d'électrons. Le mélange CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a montré qu'une meilleure anisotropie correspondait à des profils d'angles environ de 95° pour les guides d'ondes ruban. Le procédé de gravure de ZnO était sélectif vis-à-vis le masque avec de grandes vitesses de gravure de 94 nm/mm et une morphologie de surface lisse. La caractérisation de profils des modes guidés par les mesures en champ proche des guides d'ondes ruban fabriqués a été réalisée par la technique de couplage « end-face ». Cependant, les résultats des analyses n'étaient pas satisfaisants à cause de la difficulté de couplage de la lumière par la tranche des guides à cause de la faible épaisseur de la couche guidante. La modélisation par le software COMSOL a donné la distribution du champ électrique dans les guides d'ondes ruban. Les résultats obtenus ont montré que la capacité du guide d'onde à confiner la lumière est plus forte en mode TE.

Nous avons appliqué la même technique pour réaliser des réseaux de trous de taille nanométriques sur les couches minces guidantes de ZnO déposées par pulvérisation sur des substrats de Si(100)/SiO<sub>2</sub> et de quartz. Un protocole de fabrication différent a été adopté. Nous avons étudié l'influence de la dose d'exposition de motifs sur la formation des nano-trous de différentes configurations : carrée, triangulaire et hexagonale dans une couche épaisse (120 nm) de la résine ZEP 520A. Une bonne optimisation de ce paramètre a permis de réaliser des réseaux de trous de bonne qualité avec les dimensions souhaitées. La résine ZEP 520A associé avec le développeur ZED-N50 a permis d'obtenir un contraste élevé. L'utilisation d'un faisceau d'intensité autour de 2 nA et d'une dose optimale de 275  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a donné une définition précise des nano-trous dans la résine. Le transfert des motifs inscrits dans la résine vers la couche mince de ZnO est réalisé par la technique de gravure plasma ICP-RIE en utilisant la chimie CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Cependant, la surface de la couche après gravure

montre une rugosité élevée due à la grande énergie de bombardement et à la présence des produits de gravure  $(\text{CH}_3)_y\text{Zn}$  non volatils. De plus, les motifs avec les plus petits diamètres présentent des déformations et subissent une variation importante du diamètre par rapport à la valeur souhaitée.

# **Elaboration and structuration of semiconductors materials thin films (ZnO) for photonics devices**

## **Summary**

In this work, we were interested in the elaboration of ZnO planar thin film optical waveguides by depositing ZnO on low index substrates by RF magnetron sputtering technique and sol gel method. Structural, morphological, optical and waveguiding properties are investigated for the elaborated thin films. X-ray diffraction confirmed the hexagonal ZnO Würtzite structure of the films with a high c-axis preferred orientation. The optical waveguiding characterization demonstrated that our films have planar waveguide structure. All the ZnO films supported only a well-guided fundamental mode for both transverse electric and transverse magnetic polarizations. These planar optical waveguides were used for the fabrication of one and two dimensionally (1D and 2D) periodic photonic structures (ridge-waveguides and nano-holes arrays) using electron-beam lithography (EBL) combined with inductively-coupled plasma reactive-ion etching (ICP/RIE) techniques. We were particularly interested to the conditions of fabrication; we have performed a doses test to find out the best e-beam exposure dose leading to nanostructures with desired dimensions and smooth surface on the ZnO thin films. An exposure dose of  $275 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  was found to be critical to achieve uniform air holes arrays with required sizes for different lattice configurations in the ZEP-520A resist. The  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  mixed gas showed a high etch rate about 94 nm/min and gave a smooth surface morphology in case of the rib-waveguides (1D nanostructures). However, the fabrication of the air-holes arrays with small diameter, exhibited a deviation from initial resist dimensions.

# **Elaboration et structuration des couches minces de matériaux semiconducteurs (ZnO) pour la réalisation des composants photoniques**

## **Résumé**

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de guides d'ondes optiques planaires en déposant des couches minces de ZnO sur des substrats de faible indice de réfraction par la technique de pulvérisation magnétron RF et la méthode sol gel. Les propriétés structurales, morphologiques, optiques et optique guidante des couches minces élaborées ont été étudiées. La diffraction des rayons X a confirmé la structure hexagonale ZnO Würtzite des films avec une orientation préférentiel selon l'axe c. La caractérisation optique guidante a montré que nos films sont des guides gondes planaires monomodes pour les deux polarisations électriques transversales et magnétiques transversales. Ces guides d'ondes plans ont été utilisés ensuite pour la fabrication de structures photoniques périodiques uni et bidimensionnelles (1D et 2D) (guides d'ondes ruban et réseaux de nano-trous) par la lithographie électronique (EBL) combinée avec la gravure plasma réactif à couplage inductif (ICP/RIE). Nous nous sommes particulièrement intéressés aux conditions de fabrication ; nous avons effectué un test de doses pour déterminer la meilleure dose d'exposition conduisant à des nanostructures avec les dimensions souhaitées et une surface lisse sur les couches minces de ZnO. Une dose d'exposition optimale de  $275 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a permis d'obtenir des réseaux de trous uniformes avec les tailles requises pour les différentes configurations de réseau de trous dans la résine ZEP-520A. Le mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  a donné une vitesse de gravure élevée d'environ 94 nm/min et une morphologie de surface lisse dans le cas des guides d'ondes ruban (nanostructures 1D). Cependant, la fabrication des réseaux de trous d'air de petit diamètre a montré une déviation par rapport aux dimensions initiales dans la résine.

## الملخص

في هذا العمل كنا مهتمين بتصنيع بنيات قائمة للضوء مستوية عن طريق ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الزنك ZnO علي مساند ذات معامل انكسار ضعيف بواسطة تقنية الرش المغناطيسي وتقنية السائل- هلام. تمت دراسة الخصائص البنيوية, المورفولوجية, الضوئية و الضوئية الموجهة للأمواج للشرائح الرقيقة المصنعة. أكدت نتائج تقنية حيود الأشعة السينية أن كل العينات متبلورة في البنية السداسية لأكسيد الزنك مع اتجاه مفضل للنمو موجه نحو المحور C. أظهرت مطيافية الخطوط السوداء أن أفلامنا عبارة عن بنيات قائمة للضوء مستوية أحادية الطراز لكل من الإستقطابات الكهربائية والمغناطيسية العرضية.

تم استخدام هذه البنيات القائمة للضوء في تصنيع البنيات الضوئية الدورية أحادية وثنائية البعد (1D et 2D) (بنيات قائمة للضوء على شكل شريط ومصفوفات للثقوب النانوية) عن طريق الطباعة الإلكترونية (EBL) والنقش الأيوني المتفاعل بالبلازما (ICP/RIE).

كنا مهتمين بشكل خاص بشروط التصنيع؛ حيث أجرينا اختبارًا للجرعة لتحديد أفضل جرعة للتعرض تؤدي إلى بنى نانوية بالأبعاد المطلوبة وسطح أملس على أغشية ZnO. كانت جرعة التعرض  $275\mu\text{C}/\text{cm}^2$  هي الأنسب للحصول علي مصفوفات للثقوب متناسقة بالأحجام المطلوبة في راتنج ZEP520A. أظهر خليط الغاز  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  معدل حفر عالي يبلغ حوالي 94 نانومتر/ دقيقة وأعطى شكل سطح أملس في حالة البنيات القائمة للضوء على شكل شريط. ومع ذلك، أظهر تصنيع مصفوفات فتحات الهواء ذات القطر الصغير انحرافًا عن الأبعاد الأولية في الراتنج.

## *Productions scientifiques*

*Madame Hanane Layoul*

### *Articles*

[1] **H. Layoul**, F. Meriche, Y. Bouzmit, A. Boukerika, “Structural and optical characterization of sol–gel processed Al-doped ZnO waveguide films for integrated optical devices”. *Applied Physics A* 127, 625 (1-12) (2021).

[2] **H. Layoul**, F. Meriche, S. Nacer, R. Mouras, “Fabrication of 1D photonic structures on ZnO thin films using electron-beam lithography and inductively coupled plasma reactive-ion etching”. Envoyé au journal “The European Physical Journal Applied Physics”.

### *Conférences*

1. **H. Layoul**, F. Meriche, “*Nanopatterning of Zinc Oxide Thin Films by Dry Etching Technique for Photonic Applications*”, 1<sup>st</sup> International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials (IC-SEAM’21), Ouargla (Algeria), 21-22 Avril 2021.

Communication par affiche

2. **H. Layoul**, F. Meriche, “*Fabrication of Photonic Structures on ZnO Thin Films Using Electron-Beam Lithography and Inductively Coupled Plasma Reactive-Ion Etching*”, 14<sup>th</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT 2020), Manchester (United Kingdom), 8-10 Septembre 2020.

Communication orale

3. **H. Layoul**, F. Meriche, M. Chaker, B. Le Drogoff, S. Delprat, N. Boutaoui, “*Plasma reactive-ion etching of ZnO thin films using a Ch<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture for waveguiding applications*”, 4<sup>th</sup> International Symposium on Materials and Sustainable Development (SMSD2019), Boumerdes (Algeria), 12-14 Novembre 2019.

Communication par affiche

4. **H. Layoul**, F. Meriche, M. Chaker, B. Le Drogoff, S. Delprat, G. Vitrant, N. Boutaoui, “*Nanopatterning of ZnO thin films using electron-beam lithography and inductively-coupled plasma reactive-ion etching*”, 2<sup>nd</sup> International Conference on Advances in Energy Technologies, Environmental Engineering and Materials Science (AETEEMS 2018), El-JAdida (Morocco), 13-14 Décembre 2018.

Communication orale

5. **H. Layoul**, F. Meriche, “*Influence of heat treatment on the morphological and optical properties of ZnO thin films synthesized by sol-gel technique*”, 6<sup>th</sup> International Conference on Welding, Non Destructive Testing and Materials Industry (IC-WNDT-MI), Skikda (Algeria), 07-08 Novembre 2018.

Communication orale

6. **H. Layoul**, F. Meriche, M. Chaker, B. Le Drogoff, S. Delprat, A. Boudrioua, “*Rib Waveguides in ZnO Thin films by Inductively Coupled Plasma Etching (ICP)*”, 2<sup>th</sup> International Conference on Optics and Photonics (OPAL2018), Oran (Algeria), 05-07 Mai 2018.

Communication par affiche

7. **H. Layoul**, F. Meriche, A. Boukerika, D. Mezdour, N. Boutaoui, “*Structural and optical properties of sol-gel spin-coated Al doped ZnO thin films: Effects of doping concentration*”, 1<sup>st</sup> International Conference on Optics and Photonics (OPAL2015), Alger (Algérie), 14-15 Décembre 2015.

Communication par affiche

8. F. Meriche, S. Kaya, **H. Layoul**, T. Touam, J. Solard, A. Chelouche, E. Millon, A. Fischer, A. Boudrioua, L-H. Peng, “*Réalisation de réseaux 2D par ablation laser femtoseconde sur des couches minces ZnO/verre*”, Optique Bretagne 2015 / 35<sup>èmes</sup> Journées Nationales de l’Optique Guidée (JNOG35), Rennes (France), 6-9 Juillet 2015.

Communication par affiche

9. **H. Layoul**, F. Meriche, M.R. Beghoul, A. Chelouche, T. Touam, B. Boudine, J. Solard, N. Boutaoui, A. Boudrioua, “*Structuration des couches minces de ZnO pour la réalisation des composants à base de cristaux photoniques*”, 2<sup>èmes</sup> Ecole thématique Nour 21 : Matériaux pour l’Optique et la Photonique (MOP2014), Guelma (Algérie), 6-11 Septembre 2014.

Communication par affiche



# Structural and optical characterization of sol–gel processed Al-doped ZnO waveguide films for integrated optical devices

H. Layoul<sup>1</sup> · F. Meriche<sup>1</sup> · Y. Bouznit<sup>2,3</sup> · A. Boukerika<sup>4</sup>

Received: 8 February 2021 / Accepted: 10 July 2021 / Published online: 26 July 2021  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

## Abstract

In this work, pure and Al-doped zinc oxide (AZO) thin films were grown on glass substrates by sol–gel spin coating method. Structural, morphological, optical and waveguiding properties are investigated for different Al concentration (0–4 at. %). X-ray diffraction confirmed the hexagonal ZnO Würtzite structure of the films with a high c-axis preferred orientation. The crystallite size decreased from 30 to 20 nm with increasing Al content. Atomic force microscopy showed that Al-doped ZnO films presented a smooth and uniform surface and their roughness values depend on dopant concentration. The AZO films showed a high optical transparency more than 95% in the visible region and the optical band gap increased by increasing Al content. The optical waveguiding characterization demonstrated that our films have planar waveguide structure. All the AZO films supported only a well-guided fundamental mode for both transverse electric and transverse magnetic polarizations. Both ordinary and extraordinary refractive indices are found to decrease with Al doping content. Best performing thin films have been obtained with 2 at. % of Al.

**Keywords** ZnO thin films · Sol–gel · Al doping · Optical properties · Waveguiding properties

## 1 Introduction

Owing to its versatilities, zinc oxide (ZnO) is one of the most promising materials for the fabrication of optoelectronic and photonic devices operating in the ultraviolet (UV) spectral range [1–6]. It has a direct wide band gap energy of 3.37 eV at room temperature, which corresponds to an emission in the (UV) region [2, 7, 8]. ZnO is used to enhance the luminescence efficiency by its high exciton binding energy of ~60 meV compared with that of gallium nitride (GaN) ~25 meV [7]. Furthermore, ZnO has anisotropic electrical properties due to its anisotropic crystal structure; it possesses a large piezoelectric constants, high

refractive indices, second and third-order nonlinear optical behavior, with high second and third-order nonlinear optical coefficients [2, 5, 9, 10], making it a convenient material for nonlinear optical devices. ZnO-based materials thin films have attracted a lot of researchers' attention because of their potential applications in a wide range of devices. They have been used in the fabrication of blue/UV light-emitting diodes (LEDs) [11–13], laser diodes (LDs) [13, 14], solar cell windows [4, 13], flat panel displays (FPD) [15], surface acoustic wave (SAW) devices [16], biological and chemical-sensors [17–20], piezoelectric transducer [4, 21, 22], transparent conducting coatings [4, 23] and optical waveguides [18, 24–27].

Many works are devoted to synthesize high quality ZnO thin films. A wide variety of deposition techniques are employed for this purpose: physical deposition methods such as pulsed laser deposition [28], different sputtering method (direct current DC and radio frequency RF sputtering) [29], atomic layer deposition [30], molecular beam epitaxy (MBE) [31], metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [32], vacuum arc deposition [33], electron beam evaporation [34] and chemical deposition methods like chemical vapor deposition [35], ultrasonic spray pyrolysis technique [10, 36] and sol–gel process [37,

✉ F. Meriche  
fzmeriche@gmail.com

<sup>1</sup> Laboratory of Materials Study, University of Jijel, 18000 Jijel, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Materials: Elaboration–Properties–Application, University of Jijel, 18000 Jijel, Algeria

<sup>3</sup> Département de Chimie, Faculté Des Sciences, Université de M'Sila, 28000 M'Sila, Algeria

<sup>4</sup> Laser Department, Nuclear Research Center of Algiers-CRNA, 16000 Algiers, Algeria

38]. Among all these techniques, sol–gel method based on wet chemistry processing, offers a numbers of significant advantages including simple and low-cost deposition equipment, high flexibility in composition, relatively low annealing temperatures and deposition on various and large area substrates. It allows the choice of the refractive index and thickness of the thin film by changing preparation conditions. Furthermore, this method offers the possibility to easily incorporate dopant or impurities in thin films, and thus, one can easily modify their properties by varying the nature of the dopant ion and its concentration [39].

The basic characteristic parameters of the pure ZnO thin films have been controlled and improved by doping and co-doping with various elements of the periodic table such as group III elements (In, Ga, B, Al) [40–43], transition metals (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au) [17, 20, 44], rare-earth elements (Gd, Eu, Tb, Nd, Yb, Dy, Sm), etc. [45–47]. Selection of aluminum as a dopant has great advantages such as high conductivity, high transparency, high thermal and chemical stability, nontoxicity and it is suitable for low-cost large-scale coating [27, 48–52]. Owing to these useful features, Al-doped ZnO (AZO) thin film becomes a good material for the fabrication of various optoelectronic devices [13]. It is expected to be the alternative to indium tin oxide (ITO) films as transparent electrode [53, 54]. AZO is also a good candidate for gas sensing because of its capability to enhance the sensitivity and selectivity of gas sensors [55–57]. Planar waveguide structure in ZnO-based materials can be easily obtained by depositing ZnO coating on a transparent substrate of lower index than ZnO. The achievement of this kind of structures permits the extension of its application in photonic integrated circuits and provides more choice in the design of ZnO micro and nano-devices. The convenience of sol–gel method for the fabrication of thin film oxide optical waveguides has been proven by many works [58–60]. The use of sol–gel method allows one to control number of physical and chemical parameters of the deposited thin films such as: roughness, thickness, porosity, crystalline structure, composition, refractive index, absorption and emission and optical losses. An accurate characterization of the optical waveguide film is primordial to establish a correlation between the film properties and the sol–gel process parameters which must be adequately controlled and optimized to produce efficient sol–gel derived planar waveguides [58, 60].

In the present work, Al-doped ZnO optical waveguide thin films were synthesized by sol–gel spin coating method. Effect of Al content on the structural, morphological, optical and waveguiding properties were investigated by using different characterization techniques. Our aim is to establish the best synthesis conditions of AZO sol–gel films by controlling the Al-dopant content in order to obtain a high quality thin film for waveguiding and integrated optical applications.

## 2 Experimental

Pure and Al-doped ZnO thin films were prepared by sol–gel spin coating method. Zinc acetate dihydrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), methanol and monoethanolamine (MEA) were used as starting material, solvent and stabilizer, respectively. Zinc acetate dihydrate was first dissolved in methanol and the MEA was slowly added to prepare a solution of 0.6 M. The MEA to zinc acetate molar ratio was maintained at 1. For doped films, aluminum nitrate nanohydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) was added to the mixture with two different atomic percentage, 2 at. % and 4 at. % Al. The resultant sols were stirred at 60 °C for 75 min to obtain a clear and homogeneous solution. The obtained solution was dropped onto glass substrate, which was rotated at 3000 rpm for 25 s by using a spin coater. After deposition, the AZO thin films were preheated at 250 °C for 5 min to evaporate the solvent and to remove organic residuals. This procedure was repeated nine times to increase the layer thickness (see Fig. 1). Finally, all films were annealed under air ambiance at 500 °C for 60 min to obtain crystallized AZO films.

The crystal structures of AZO films were examined by X-ray diffraction (XRD) technique using a PANalytical X'Pert (Philips) PRO diffractometer with  $\text{Cu K}_\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5425\text{\AA}$ ) operated at 45 kV and 40 mA. Symmetric ( $\theta$ – $\theta$ ) scans were performed from 20° to 80° with a step width of 0.02°. All the data were processed by X'Pert HighScore software with its commercial databases (FWHM (full width at half maximum) deduction and peak identification). Surface morphology of the samples was analyzed by atomic force microscopy (AFM) carried in contact mode by a Nanosurf Easyscan 2 equipped with a 10  $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  high resolution scanner with vertical range of 2  $\mu\text{m}$ . The optical transmittance was determined using UV–visible spectrophotometer (UV-3101 PC-Shimadzu) in the spectral range of 300–900 nm. The optical band gap energy data were then derived from the transmission spectra. Alpha-step IQ surface profiler is used to determine film thickness. Finally, the waveguiding properties of the films were investigated by dark lines spectroscopy using Metricon Model 2010 Prism Coupler apparatus equipped with a He–Ne laser beam operating at the wavelength 632.8 nm and a rutile prism. The guide mode of the AZO films was excited by TE (transverse electric) and TM (transverse magnetic) polarized light.

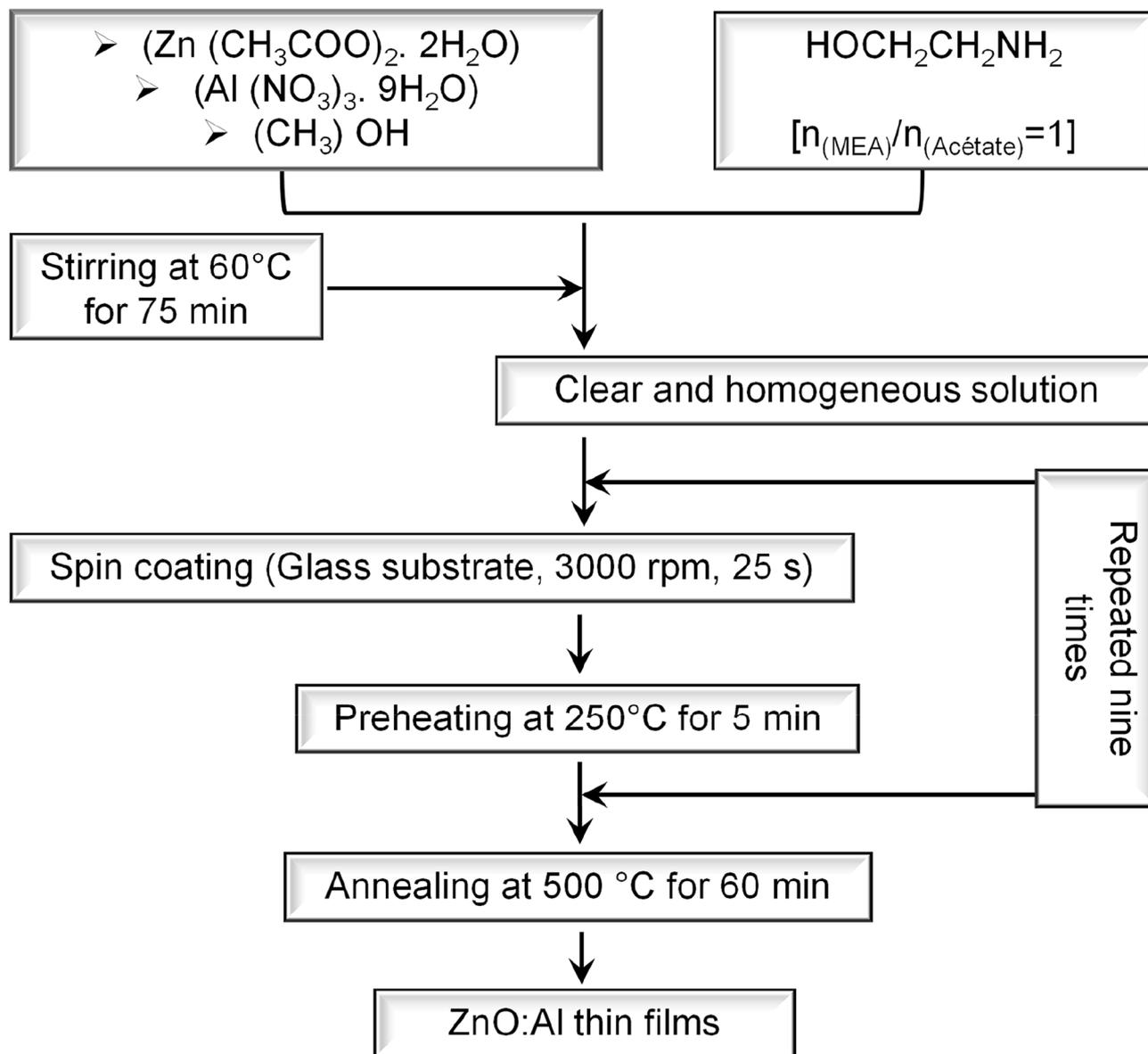


Fig. 1 Flow chart of sol–gel spin coating process for preparing ZnO:Al thin films

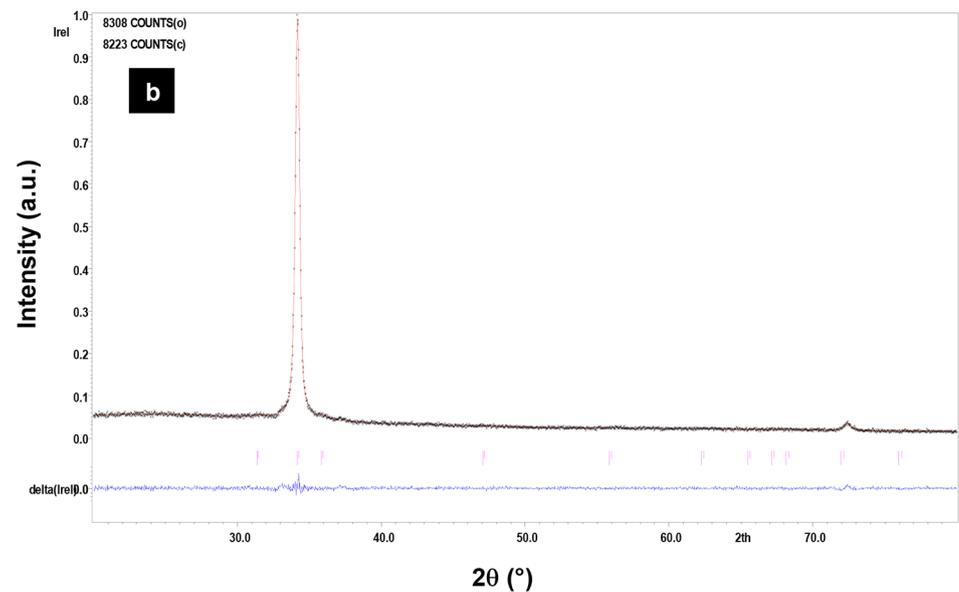
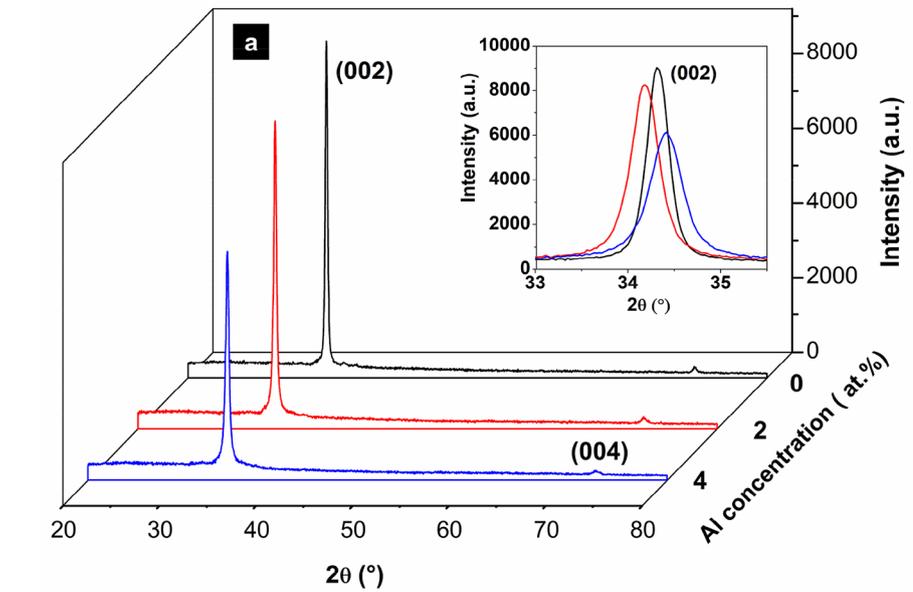
### 3 Results and discussion

#### 3.1 Structural and morphological properties

XRD patterns of pure and Al-doped ZnO thin films are illustrated in Fig. 2a. The distinct diffraction peaks are assigned to (002) and (004) orientation planes attributed to hexagonal Würtzite structure with  $P6_3mc$  space group. These diffraction peaks are well indexed with JCPDS card (N°. 36–1451,  $a = 0.3249$  nm,  $c = 0.5206$  nm). The recorded patterns of all the samples display sharp and strong diffraction peak related to the (002) plane, indicating well crystallized AZO thin films. Within the XRD

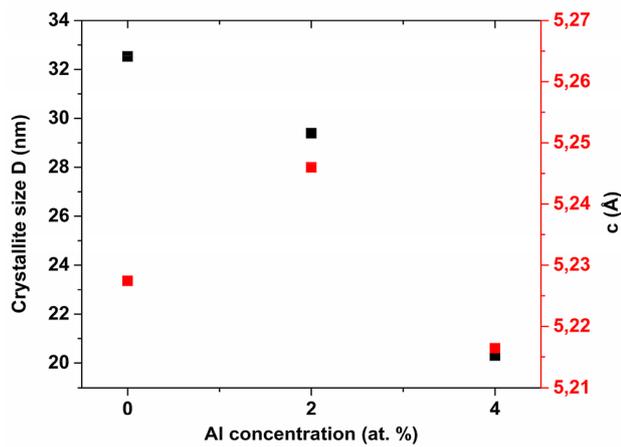
detection limit, no other reflection peaks was detected, indicating that the incorporation of  $Al^{3+}$  into ZnO lattice does not modify the monophasic ZnO Würtzite structure [61]. The high intensity of the (002) peak indicate that the deposited ZnO thin films possess a preferentially c-axis orientation along the (002) plane [62]. Moreover, the intensity of the (002) reflection peak decreased and its sharpness has been reduced with increasing Al content. This may be attributed to defects and stresses created into the ZnO lattice by the introduction of Al atoms, thereby affecting the grain growth and crystallinity of the AZO films [63–65].

**Fig. 2** **a** X-ray diffraction patterns of ZnO thin films as a function of Al content, **b** refinement profile of XRD data of 2 at. % Al-doped ZnO thin film



**Table 1** Structural parameters of pure and Al-doped ZnO thin films

Sample	Lattice parameters		Cell volume ( $\text{\AA}^3$ )	Crystallite size D (nm)	Strain $\varepsilon_{ZZ}$ (%)	Stress $\sigma$ (GPa)
	a = b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )				
ZnO:Al 0%	3.2644	5.2274	48.24	32	0.39	-0.92
ZnO:Al 2%	3.2897	5.2459	49.16	29	0.75	-1.76
ZnO:Al 4%	3.2822	5.2164	48.66	20	0.18	-0.43



**Fig. 3** Lattice parameter ( $c$ ) and crystallite size variation as a function of the Al content

The lattice parameters of pure and Al-doped ZnO films are calculated from refinement using JANA2006 software [66]. Figure 2b presents the refined diffractograms of sample with 2 at. % Al content as an example. The obtained cell parameters and unit cell volume are given in Table 1.

Figure 3 displays the variation of lattice parameter  $c$  as a function of Al content. We can note that lattice parameter  $c$  is influenced by Al doping. It increased with adding 2 at. % of Al to the ZnO matrix and decreased beyond this doping level. As it is predicted by Vegard's law [67] and since the ionic radii of aluminum ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.535\text{Å}$ ) is smaller than the zinc host ion ( $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74\text{Å}$ ) [68], the manner of Al incorporation within ZnO host lattice in our samples is governed by two processes: (i) below 2 at. %, Al atoms diffusion take place via the interstitial sites between the zinc and oxygen atoms which leads to an expansion of the ZnO lattice and increases of lattice parameter  $c$ . (ii) beyond 2 at. %, the addition of Al impurity atoms shrink the ZnO lattice and reduce the lattice parameter  $c$  by the substitutional replacement of Zn host atoms [63, 69, 70].

The average crystallite size ( $D$ ) was also calculated using the FWHM of (002) diffraction peak from the Debye–Scherrer's formula:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where  $\lambda = 0.154056\text{ nm}$  is the wavelength of incident X-rays and  $\beta$  is the FWHM of the XRD signal with peak position at  $\theta$  in radian. The calculated crystallite sizes of the pure and Al-doped ZnO thin films are listed in Table 1. As can be seen, the crystallite size is affected by Al doping. The values decreased from 32 to 20 nm with increasing Al content. This can be attributed to the ionic radius of the Al dopant which is smaller than the ionic radius of the host Zn, causing shrinkage in ZnO lattice and reduce the crystallite size of Al-doped ZnO thin films [64, 65, 71].

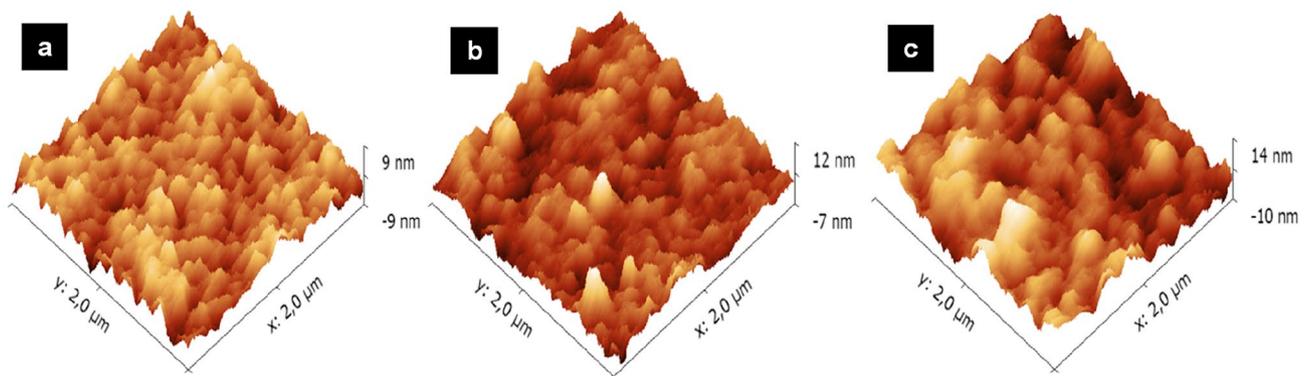
Based on the biaxial strain model, the strain ( $\epsilon_{\text{ZZ}}$ ) value along  $c$  axis were calculated using the formula below [72, 73]:

$$\epsilon_{\text{ZZ}}(\%) = \frac{c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}}}{c_{\text{bulk}}} \times 100 \quad (2)$$

where  $c_{\text{film}}$  is the lattice constant of the ZnO:Al thin film deduced from XRD measurements and  $c_{\text{bulk}} = 5.20661\text{Å}$  is the lattice constant of bulk ZnO in the hexagonal lattice (JCPDS card No. 00-036-1451). The numerical relation for residual stress ( $\sigma_{\text{film}}$ ) of the film related to the measured  $c$ -axis strain is given as follows:

$$\sigma_{\text{film}} = -233 \times \frac{c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}}}{c_{\text{bulk}}} (\text{GPa}) \quad (3)$$

The calculated biaxial strain and residual stress values for ZnO:Al thin films were summarized in Table 1 as a function of Al content. The sign of the strain and stress values indicated the presence of  $c$ -axis tensile strains and in-plane compressive stress in the films and these may be the ones



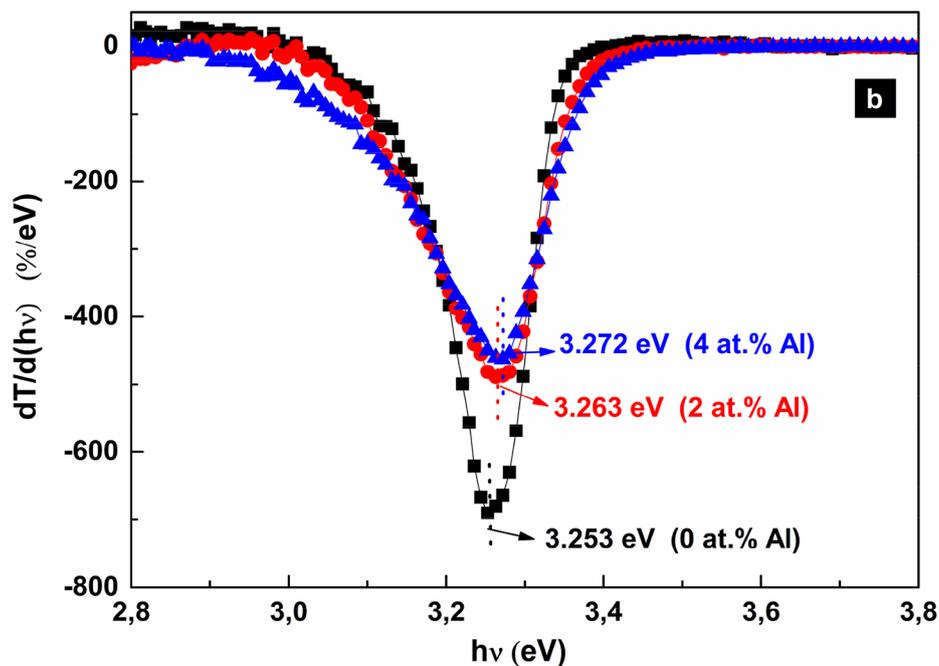
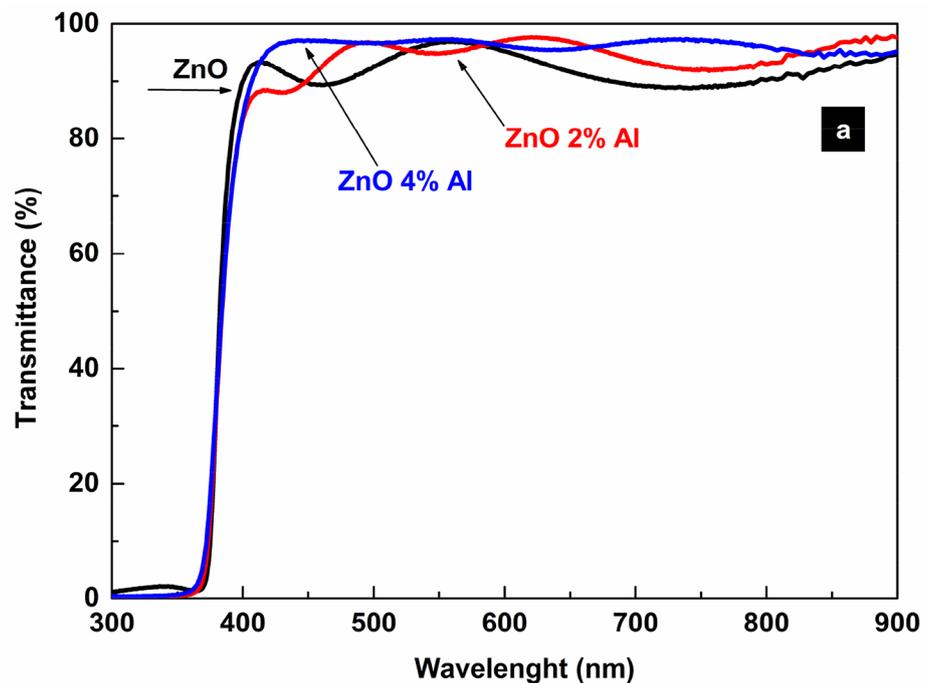
**Fig. 4** 3D AFM images of ZnO thin films **a** undoped, **b** 2 at. % Al-doped and **c** 4 at. % Al-doped

responsible for the relatively larger lattice parameter  $c$  compared to the lattice parameter of the unstrained ZnO.

Atomic force microscopy (AFM) was used to measure the surface roughness of the ZnO films over a  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  scanned area by contact mode. The three-dimensional (3D) AFM images as given in Fig. 4 displays the surface morphology of

the ZnO thin films as a function of Al content. All the samples exhibit homogenous and dense distribution of grains. As it can be seen, the surface morphology is affected by the Al content. The undoped ZnO film has a root mean square roughness  $R_{\text{rms}}$  equal to 2.03 nm; the 2 at. % Al-doped ZnO film reveals only little decrease in the  $R_{\text{rms}}$  value 1.98 nm;

**Fig. 5** **a** UV–Vis. transmittance spectra of undoped and Al-doped ZnO thin films, **b**  $dT/d(h\nu)$  plots of pure and Al-doped ZnO



however, the 4 at. % Al-doped ZnO film shows a rise in the  $R_{\text{rms}}$  surface roughness value 2.75 nm. Previous studies have reported the increase of surface roughness with increasing Al concentration in ZnO thin films [74, 75]. This may be related to the nucleation and growth kinetics in the AZO thin films where the Al doping has reduced the nucleation barrier of ZnO, leading to larger grains.

## 3.2 Optical properties

### 3.2.1 Transmittance and optical gap

Figure 5a shows the optical transmittance spectra of the undoped and Al-doped ZnO thin films recorded in the wavelength range of 300–900 nm. It is clear from these spectra that all the films are highly transparent in the visible region with an optical transmittance greater than 95%. The high optical transmittance can be attributed to the low surface roughness of the film as confirmed by the AFM measurements. Furthermore, the presence of interference fringes in the transmittance spectra in the visible region is associated to strong multiples reflections at the ZnO film/glass substrate interface, indicative of a good homogeneity and thickness uniformity of our samples. The sharp fall of transmittance near the absorption edge ( $\sim 350$  nm) observed for all the films indicates their good crystalline and direct band gap nature. In addition, Fig. 5a displays a shift in absorption edge to lower wavelengths with increasing Al content, related to a rise in the optical band gap of the ZnO:Al films. The optical gap energies ( $E_g$ ) are accurately determined from the sharp peak obtained when we plot the first derivative of transmittance ( $T$ ) with respect to photon energy, as a function of ( $h\nu$ ). Many authors used this method for computing the optical gap energy ( $E_g$ ) for direct band-gap semiconductors, and they obtained accurate values [76–78]. According to the measured transmission spectra, the  $dT/d(h\nu)$  plots vs. energy for undoped and Al-doped ZnO thin films are shown in Fig. 5b. One can see broad peaks centered at 3.25, 3.26 and 3.27 eV, corresponding to optical gap energies for pure, 2 at. % and 4 at. % Al-doped ZnO films, respectively. The optical band gap obtained for all the films are less than that of the intrinsic ZnO, 3.37 eV at room temperature [2, 7]. It is obvious that the computed optical band gap values increase with Al content. This is mainly attributed to the Burstein–Moss effect which is related to the increase in carrier concentration and electronic state-filling in the conduction band [79, 80]. The broadening of the band gap with increasing Al doping has been reported in literature [64, 69, 81–83].

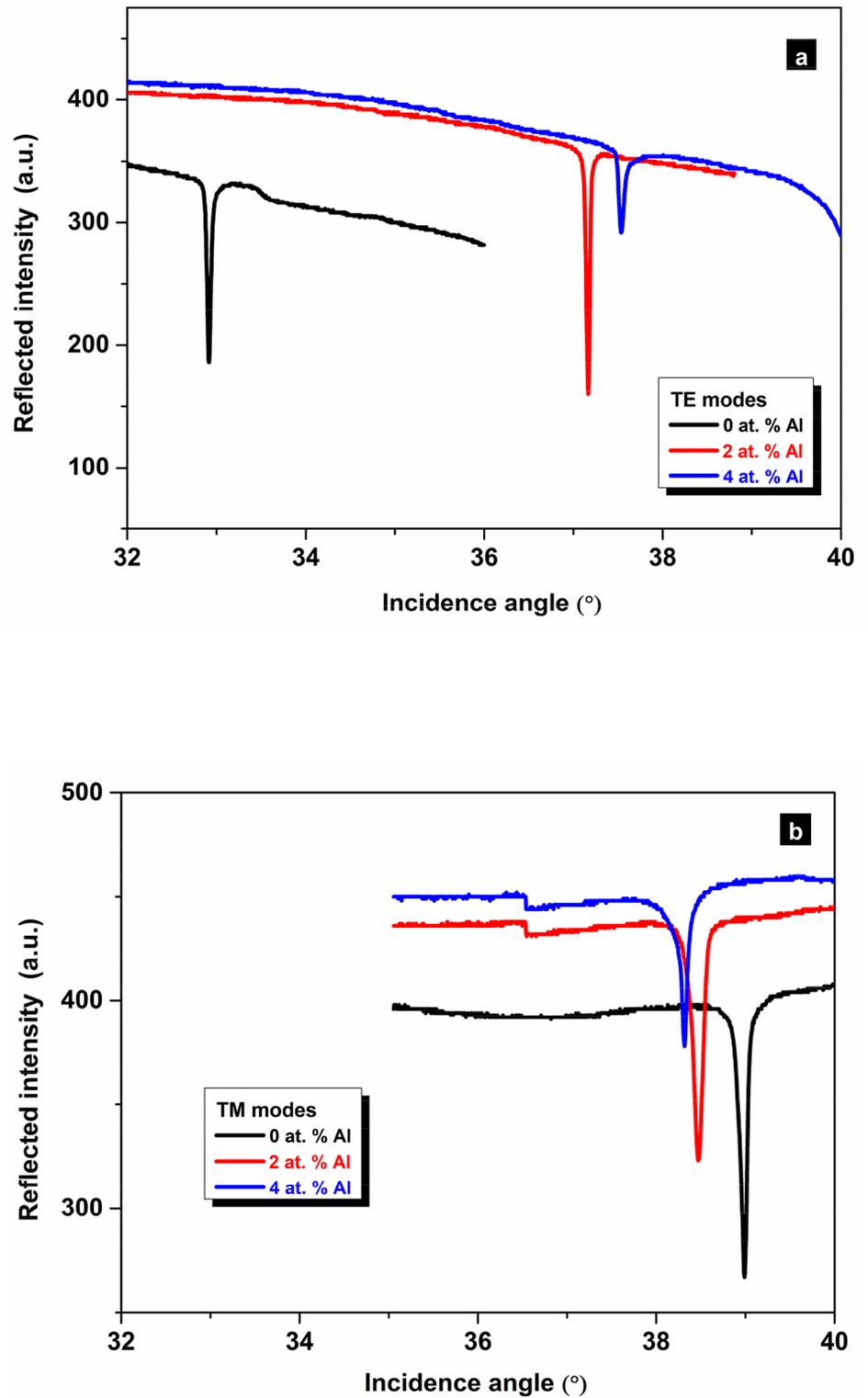
### 3.2.2 m-Lines measurements

The optical waveguiding properties of pure and Al-doped ZnO thin films are investigated by the dark m-lines spectroscopy based on the prism coupling technique [84]. This technique is used to measure the optogeometric parameters of light-guiding thin films, such as thickness, refractive index and birefringence. It is based on coupling light into an optical planar waveguide through a high index prism with the purpose of exciting waveguiding modes [85]. In optical waveguiding structures, light can be confined within a layer of transparent dielectric material when its refractive index is higher than that of the surrounding materials and when the layer has sufficient thickness to support at least one guided mode. The number of guided modes is, in fact, linked to the film refractive index and thickness; for the optogeometric parameters calculation, at least, two excited propagation modes of the transverse electric (TE) or transverse magnetic (TM) polarization are required. In case there is only one excited mode, the film thickness must be known and the refractive index can be determined by solving the dispersion equation of the planar waveguide using the effective index of the excited mode computed from the angular position of the reflectivity dip in the recorded guided mode spectrum. More details of the prism-film coupling theory can be found in the literature [84–87].

TE- and TM-guided modes spectra of pure and Al-doped ZnO thin films deposited on glass substrate are shown in Fig. 6. These curves give the variation of the reflected intensity versus the angle of incidence at the base of the prism coupler. One can observe one reflectivity dip in each curve, which means that our AZO thin films support only one guided mode for the TE and TM polarizations, proving that the synthesized thin films are really light-guiding layers. The sharpness of the reflectivity dips indicates a good confinement of the coupled light into the waveguides, especially in the case of TE guided modes which exhibit smaller FWHM compared to TM guided modes (low optical losses are expected for TE modes). Many works have reported similar behavior and demonstrated that waveguides with guided mode spectra exhibiting sharper reflectivity dips shown lower optical losses [88, 89].

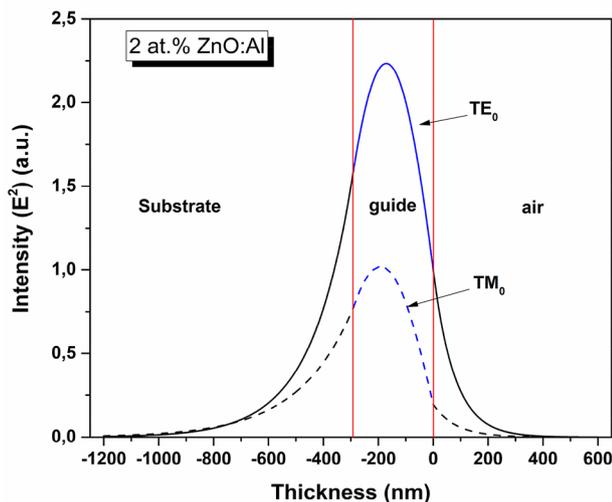
The effective mode indices of the AZO thin films were computed by using the angular positions of the reflectivity dips. The obtained values combined with the films thicknesses measured by the profilometer, are used to calculate the TE and TM refractive indices. The least square method developed by Kersten [87] is used in the calculation. The

**Fig. 6** Typical TE- and TM-guided mode spectra of ZnO thin films



**Table 2** Opto-geometrical parameters obtained for the ZnO:Al planar waveguides: guided mode, measured effective refractive indices ( $N_m$ ), refractive indices ( $n$ ) and film thickness ( $d$ )

Sample	mode	$N_m$	$n$	$d \pm 5.0(\text{nm})$
Undoped ZnO	TE <sub>0</sub>	1.6603	$1.7718 \pm 0.0024$	320
	TM <sub>0</sub>	1.6361	$1.7859 \pm 0.0040$	
2 at. % Al–ZnO	TE <sub>0</sub>	1.6432	$1.7681 \pm 0.0029$	290
	TM <sub>0</sub>	1.5842	$1.7413 \pm 0.0046$	
4 at. % Al–ZnO	TE <sub>0</sub>	1.6286	$1.7664 \pm 0.0035$	265
	TM <sub>0</sub>	1.5894	$1.7732 \pm 0.0059$	

**Fig. 7** Electric and magnetic fields distribution inside the AZO planar waveguides for TE<sub>0</sub> and TM<sub>0</sub> modes

errors of the determined values of the refractive indices are estimated by taking the errors made during the measurement of the thickness of the ZnO:Al films ( $\pm 5.0$  nm). The errors are determined by injecting extreme values in the calculation. The calculated refractive indices are found to be  $n_{\text{TE}} = 1.7718 \pm 0.0024$  and  $n_{\text{TM}} = 1.7859 \pm 0.004$  for the undoped ZnO. For the case of 2 at. % Al-doped ZnO thin film, we found  $n_{\text{TE}} = 1.7681 \pm 0.0029$  and  $n_{\text{TM}} = 1.7413 \pm 0.0046$ . Finally, the values are  $n_{\text{TE}} = 1.7664 \pm 0.0035$  and  $n_{\text{TM}} = 1.7732 \pm 0.0059$  for the 4 at. % Al-doped ZnO film. It can be concluded that the index of refraction uncertainties are around  $3 \times 10^{-3}$  for ordinary index and  $5 \times 10^{-3}$  for extraordinary index. Table 2 summarizes the results of the opto-geometrical parameters obtained for the ZnO:Al planar waveguides containing: guide mode, effective refractive indices, film thickness and refractive indices. From the computed refractive indices, we conclude that the ZnO:Al thin films are uniaxial with  $n_o$  and  $n_e$ , respectively, the ordinary and extraordinary refractive indices, corresponding to the TE and TM polarizations. The

refractive indices values obtained for our samples are lower than the bulk ZnO crystal indices [90]. This difference can be explained by the existence of grain boundaries in the case of thin films. Additionally, the ordinary and extraordinary refractive indices of the guided modes reveal similar trend, both indices decrease with increasing Al content. This result is in agreement with previous reported works where it was found that Al doping has affected the optical properties of ZnO:Al thin films [40, 91, 92]. The authors have attributed the decrease of the refractive index to the increase of carrier density. The decrease of refractive index can be also associated to the degradation of the crystalline quality of the Al-doped ZnO thin films by the increase of Al content as discussed earlier in the XRD section.

Based on the optogeometric parameters obtained by the m-Lines measurements for 2 at. % Al-doped ZnO waveguide, the electric and magnetic fields intensity distributions for transverse electric polarized light (TE) and transverse magnetic polarized light TM modes were calculated. Figure 7 displays the field distribution for the fundamental modes. It is clear that the amplitude of the electromagnetic field for TE<sub>0</sub> is higher than it is for TM<sub>0</sub>. The fundamental TM mode is badly confined compared to the TE mode. This means that efficient injection within this waveguiding structure is enhanced with the TE polarization.

## 4 Conclusion

In summary, undoped and Al-doped ZnO planar waveguiding thin films were successfully deposited on glass substrates by the sol–gel spin coating method. The effects of Al doping on the structural, morphological, optical and waveguiding properties were investigated. The X-ray diffraction analysis confirmed the hexagonal Würtzite structure with a strong preferential orientation. AFM analysis revealed that the surface morphology was changed with Al doping. Transmittance measurements indicated that all the films exhibited a transmittance over 95% in the visible wavelength range. The investigation of waveguiding properties using m-lines spectroscopy demonstrated that Al-doped ZnO films were monomodes planar waveguides at 632.8 nm for both TE and TM polarization. The refractive indices of the films were smaller than that of bulk ZnO crystal indices. The obtained results demonstrated interesting features for the synthesized 2 at. % Al-doped ZnO thin film, high crystalline quality, low surface roughness, high optical transmittance (97%) and well-confined waveguiding structure making it a suitable material for integrated optical devices.

**Acknowledgements** The authors would like to thank The General Direction of Scientific Research and Technological Development of Algeria (DGRSDT/MESRS) for funding this work. The authors are

grateful to Pr. A. Boudrioua (Galilée Institute, University of Paris 13—France) for the help with the optical waveguiding characterization.

## Declarations

**Conflict of interest** The authors declare that they have no conflict of interest.

## References

- C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*, 1st edn. (Elsevier Science, London, 2006)
- A. Janotti, C.G. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009)
- S. Xu, Z.L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Res.* **4**, 1013–1098 (2011)
- U. Ozgur, D. Hofstetter, H. Morkoc, ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects. *Proc. IEEE* **98**, 1255–1268 (2010)
- H. Morkoc, U. Ozgur, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, (Wiley-VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, 2009)
- C.W. Litton, D.C. Reynolds, T.C. Collins, *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*, 1st edn. (John Wiley & Son, Chichester, 2011)
- A. Mang, K. Reimann, St. Rubenacke, Band gaps, crystal-field, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Commun.* **94**, 251–254 (1995)
- V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide. *J. Appl. Phys.* **83**, 5447–5451 (1998)
- G.I. Petrov, V. Shcheslavskiy, V.V. Yakovlev, I. Ozerov, E. Chelnokov, W. Marine, Efficient third-harmonic generation in a thin nanocrystalline film of ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3993–3995 (2003)
- S. Abed, M.S. Aida, K. Bouchouit, A. Arbaoui, K. Iliopoulos, B. Sahraoui, Non-linear optical and electrical properties of ZnO doped Ni thin films obtained using spray ultrasonic technique. *Opt. Mater.* **33**, 968–972 (2011)
- F. Rahman, Zinc oxide light-emitting diodes: a review. *Opt. Eng.* **58**, 010901 (2019)
- H. Huang, G. Fang, X. Mo, H. Long, L. Yuan, B. Dong, X. Meng, X. Zhao, ZnO-based fairly pure ultraviolet light-emitting diodes with a low operation voltage. *IEEE Electron. Dev. Lett.* **30**, 1063–1065 (2009)
- A.B. Djuricic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications. *Prog. Quantum. Electron.* **34**, 191–259 (2010)
- Z.K. Tang, G.K.L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270–3272 (1998)
- D. Dimitrov, C.-L. Tsai, S. Petrov, V. Marinova, D. Petrova, B. Napoleonov, B. Blagoev, V. Strijkova, K.Y. Hsu, S.H. Lin, Atomic layer-deposited Al-doped ZnO thin films for display applications. *Coatings* **10**, 539 (2020)
- X.Y. Du, Y.Q. Fu, S.C. Tan, J.K. Luo, A.J. Flewitt, S. Maeng, S.H. Kim, Y.J. Choi, D.S. Lee, N.M. Park, J. Park, W.I. Milne, ZnO film for application in surface acoustic wave device. *J. Phys. Conf. Ser.* **76**, 012035 (2007)
- D.F. Paraguay, M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis, L.W. Estrada, Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films* **373**, 137–140 (2000)
- T. Mazingue, L. Escoubas, L. Spalluto, F. Flory, G. Socol, C. Ristoscu, E. Axente, S. Grigorescu, I.N. Mihailescu, N.A. Vainos, Nanostructured ZnO coatings grown by pulsed laser deposition for optical gas sensing of butane. *J. Appl. Phys.* **98**, 074312 (2005)
- S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu, O.I. Lupen, Sensing characteristics of Tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor. *Sens. Actuat. B Chem.* **107**, 379–386 (2005)
- V.S. Bhati, M. Hojamberdiev, M. Kumar, Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: a review. *Energy Rep.* **6**, 46–62 (2020)
- D. Bhatia, H. Sharma, R.S. Meena, V.R. Palkar, A novel ZnO piezoelectric microcantilever energy scavenger: fabrication and characterization. *Sens. Bio-Sens. Res.* **9**, 45–52 (2016)
- J. Molarius, J. Kaitila, T. Pensala, M. Ylialammi, Piezoelectric ZnO films by r.f. sputtering. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **14**, 431–435 (2003)
- Y. Liu, Y. Li, H. Zeng, ZnO-based transparent conductive thin films: doping, performance, and processing. *J. Nanomater.* **2013**, 1–9 (2013)
- W.H.G. Horsthuis, ZnO processing for integrated optic sensors. *Thin Solid Films* **137**, 185–192 (1986)
- S.F. Yu, C. Yuen, S.P. Lau, W.J. Fan, Design and fabrication of zinc oxide thin-film ridge waveguides on silicon substrate with ultraviolet amplified spontaneous emission. *IEEE J. Quantum Electron.* **40**, 407–412 (2004)
- E.Y.M. Teraoka, T. Kita, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Y. Ohtera, H. Yamada, ZnO channel waveguides for nonlinear optical applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 04DG15 (2010)
- L. Znaidi, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S.B. Yahia, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, AZO thin films by Sol–Gel process for integrated optics. *Coatings* **3**, 126–139 (2013)
- A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, D.A. Zuev, O.D. Khranova, L.S. Parshina, F.V. Lebedev, J.W. Bartha, C. Wenzel, Influence of growth temperature on physical properties of ZnO films produced by pulsed laser deposition method. *Opt. Mater.* **35**, 1564–1570 (2013)
- W. Zhengwei Li, Gao, ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering. *Mater. Lett.* **58**, 1363–1370 (2004)
- T. Tynell, M. Karppinen, Atomic layer deposition of ZnO: a review. *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 043001 (2014)
- X.H. Wei, Y.R. Li, J. Zhu, W. Huang, Y. Zhang, W.B. Luo, H. Ji, Epitaxial properties of ZnO thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates grown by laser molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151918 (2007)
- A. El-Yadouni, A. Boudrioua, J.C. Loulergue, V. Sallet, R. Triboulet, Growth and optical characterization of ZnO thin films deposited on sapphire substrate by MOCVD technique. *Opt. Mater.* **27**, 1391–1395 (2005)
- S. Goldsmith, Filtered vacuum arc deposition of undoped and doped ZnO thin films: electrical, optical, and structural properties. *Surf. Coat. Technol.* **201**, 3993–3999 (2006)
- V.D. Falcao, D.O. Miranda, M.E.L. Sabino, T.D.O. Moura, A.S.A.C. Diniz, L.R. Cruz, J.R.T. Branco, Comparative study of ZnO thin films prepared by plasma deposition and electron beam evaporation for use in photovoltaic devices. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19**, 149–154 (2011)
- K. Girish, K. Rajesh, K. Anil, ZnO thin films: chemical vapour deposition, growth and functional properties. *Rev. Adv. Sci. Eng.* **5**, 150–160 (2016)
- Y. Bouzmit, A. Henni, Enhanced photoelectrochemical performance of Al-doped ZnO thin films prepared by co-spray technique. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **118**, 105208 (2020)

37. Z. Liu, Z. Jin, W. Li, J. Qiu, Preparation of ZnO porous thin films by sol-gel method using PEG template. *Mater. Lett.* **59**, 3620–3625 (2005)
38. L. Znaidi, Sol-gel-deposited ZnO thin films: a review. *Mater. Sci. Eng. B* **174**, 18–30 (2010)
39. P. Innocenzi, Y.L. Zub, V.G. Kessler, *Sol Gel Methods for Materials Processing* (Springer, New York, 2008)
40. S.W. Xue, X.T. Zu, W.G. Zheng, H.X. Deng, X. Xiang, Effects of Al doping concentration on optical parameters of ZnO: Al thin films by sol-gel technique. *Physica B Condens. Matter* **381**, 209–213 (2006)
41. V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, P. Vilarinho, Al-doped ZnO thin films by sol-gel method. *Surf. Coat. Technol.* **180–181**, 659–662 (2004)
42. W. Tang, D.C. Cameron, Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process. *Thin Solid Films* **238**, 83–87 (1994)
43. A.M. Alsaad, A.A. Ahmad, I.A. Qattan, Q.M. Al-Bataineh, Z. Albataineh, Structural, optoelectrical, linear, and nonlinear optical characterizations of dip-synthesized undoped ZnO and Group III elements (B, Al, Ga, and In)-doped ZnO thin films. *Crystals* **10**, 252 (2020)
44. L. Ouarez, A. Chelouche, T. Touam, R. Mahiou, D. Djouadi, A. Potdevin, Au-doped ZnO sol-gel thin films: an experimental investigation on physical and photoluminescence properties. *J. Lumin.* **203**, 222–229 (2018)
45. D. Daksh, Y.K. Agrawal, Rare earth-doped zinc oxide nanostructures: a review. *Rev. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1–27 (2016)
46. W.E. Fenwick, M.H. Kane, R. Varatharajan, T. Zaidi, Z. Fang, B. Nemeth, D.J. Keeble, H. El-Mkami, G.M. Smith, J. Nause, C.J. Summers, I.T. Ferguson, Transition metal- and rare earth-doped ZnO: a comparison of optical, magnetic, and structural behavior of bulk and thin films. *Proc. of SPIE* **6474**, 64741Q (2007)
47. A. Elfakir, A. Tiburcio Silver, I. Soumahoro, A. Belayachi, A. Douayar, M. Abd-Lefdil, Preparation and characterization of rare-earth doped zinc oxide thin films. *Energy Environ. Focus* **2**, 277–279 (2013)
48. M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, Sol-Gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1622–1632 (1998)
49. S.-Y. Kuo, W.-C. Chen, F.-I. Lai, C.-P. Cheng, H.-C. Kuo, S.-C. Wang, W.-F. Hsieh, Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films. *J. Cryst. Growth* **287**, 78–84 (2006)
50. T. Schuler, M.A. Aegerter, Optical, electrical and structural properties of sol-gel ZnO: Al coatings. *Thin Solid Films* **351**, 125–131 (1999)
51. T. Minami, T. Miyata, T. Yamamoto, Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1822–1826 (1999)
52. J.H. Lee, B.O. Park, Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films* **426**, 94–99 (2003)
53. Z.C. Feng, *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials*, 1st edn. (CRC Press, Boca Raton, 2012), p. 446
54. L.A. Kosyachenko, *Solar Cells: Thin-Film Technologies* (IntechOpen, London, 2011)
55. Xu. Liu, K. Pan, W. Li, Hu. Dan, S. Liu, Y. Wang, Optical and gas sensing properties of Al-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method under different heat treatments. *Ceram. Int.* **40**, 9931–9939 (2014)
56. M. Sinha, R. Mahapatra, M.K. Mondal, S. Krishnamurthy, R. Ghosh, Fast response and low temperature sensing of acetone and ethanol using Al-doped ZnO microrods. *Physica E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* **118**, 113868 (2020)
57. M. Kumar, B. Singh, P. Yadav, V. Bhatt, M. Kumar, K. Singh, A.C. Abhyankar, A. Kumar, J.-H. Yun, Effect of structural defects, surface roughness on sensing properties of Al doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique. *Ceram. Int.* **43**, 3562–3568 (2017)
58. F. Rey-Garcia, C. Gomez-Reino, M.T. Flores-Arias, G.F. De La Fuente, A. Duran, Y. Castro, Sol-gel coatings: an alternative route for producing planar optical waveguides. *Thin Solid Films* **519**, 7982–7986 (2011)
59. E.M. Yeatman, in *Sol-gel Technologies for Glass Producers and Users*, ed. by M.A. Aegerter, M. Menning (Springer, Boston, MA, 2004), p. 321–326
60. G.C. Righini, in *Handbook of Sol-gel Science and Technology*, ed. by L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (Springer, Cham, 2016) p. 1–29
61. J. Chen, D. Chen, J. He, S. Zhang, Z. Chen, The microstructure, optical and electrical properties of sol-gel-derived Sc-doped and Al-Sc co-doped ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9413–9419 (2009)
62. L. Zhao, G.-J. Shao, X.-J. Qin, S.-H.-Z. Han, Concentration-dependent behavior of hydrogen in Al-doped ZnO thin films. *J. Alloys Compd.* **509**, L297 (2011)
63. Y. Geng, L. Guo, S.-S. Xu, Q.-Q. Sun, S.-J. Ding, H.-L. Lu, D.W. Zhang, Influence of Al doping on the properties of ZnO thin films grown by atomic layer deposition. *J. Phys. Chem. C* **115**, 12317–12321 (2011)
64. A. Mahroug, S. Boudjadar, S. Hamrit, L. Guerbous, Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Mater. Lett.* **134**, 248–251 (2014)
65. Z.-N. Ng, K.-Y. Chan, C.-Y. Low, S.A. Kamaruddin, M.Z. Sahan, Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol-gel spin coating technique. *Ceram. Int.* **41**, S254–S258 (2015)
66. V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **229**, 345–352 (2014)
67. Y.L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfillung der atome. *Z. Phys.* **5**, 17–26 (1921)
68. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A* **32**, 751–767 (1976)
69. H. Sutanto, S. Durri, S. Wibowo, H. Hadiyanto, E. Hidayanto, Rootlike morphology of ZnO: Al thin film deposited on amorphous glass substrate by sol-gel method. *Phys. Res. Int.* **2016**, 4749587 (2016)
70. A. Nakrela, N. Benramdane, A. Bouzidi, Z. Kebbab, M. Medles, C. Mathieu, Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO: Al thin films. *Results Phys.* **6**, 133–138 (2016)
71. H.K. Sharma, R. Archana, R. Sankar Ganesh, B.P. Singh, S. Ponnusamy, Y. Hayakawa, C. Muthamizhchelvan, P. Raji, D.Y. Kim, S.K. Sharma, Substitution of Al<sup>3+</sup> to Zn<sup>2+</sup> sites of ZnO enhanced the photocatalytic degradation of methylene blue under irradiation of visible light. *Solid State Sci.* **94**, 45–53 (2019)
72. R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties. *J. Appl. Phys.* **83**, 1087–1095 (1998)
73. R.W. Hoffmann, in *Physics of Nonmetallic Thin Films*, ed. by C.H.S. Dupuy, A. Cachard (Springer, Boston, MA, 1976), p. 273–353
74. E.P. da Silva, M. Chaves, G.J. da Silva, L.B. de Arruda, P.N. Lisboa-Filho, S.F. Durrant, J.R.R. Bortoleto, Al-doping effect on

- the surface morphology of ZnO films grown by reactive RF magnetron sputtering. *Mater. Sci. Appl.* **4**, 761–767 (2013)
75. R. Vinodkumar, I. Navas, S.R. Chalana, K.G. Gopchandran, V. Ganesan, R. Philip, S.K. Sudheer, V.P. Mahadevan Pillai, Highly conductive and transparent laser ablated nanostructured Al:ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 708–716 (2010)
  76. C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair, M.J. Reed, S.X. Liu, N.A. El-Masry, L.H. Robins, Optical band gap dependence on composition and thickness of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 0.25$ ) grown on GaN. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2566–2568 (1999)
  77. M. Wang, E.J. Kim, S. Kim, J.S. Chung, I.-K. Yoo, E.W. Shin, S.H. Hahn, C. Park, Optical and structural properties of sol–gel prepared MgZnO alloy thin films. *Thin Solid Films* **516**, 1124–1129 (2008)
  78. F. Meriche, T. Touam, A. Chelouche, M. Dehimi, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua, L.-H. Peng, Post-annealing effects on the physical and optical waveguiding properties of RF sputtered ZnO thin films. *Electron. Mater. Lett.* **11**, 862–870 (2015)
  79. E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys. Rev.* **93**, 632–633 (1954)
  80. T. Moss, The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proc. Phys. Soc. B* **67**, 775–782 (1954)
  81. S. Mondal, S.R. Bhattacharyya, P. Mitra, Effect of Al doping on microstructure and optical band gap of ZnO thin film synthesized by successive ion layer adsorption and reaction. *Pramana J. Phys.* **80**, 315–326 (2013)
  82. K. Ravichandran, N. Jabena Begum, S. Snega, B. Sakthivel, Properties of sprayed aluminium doped zinc oxide films—a review. *Mater. Manuf. Process.* **31**, 1411–1423 (2016)
  83. W.L. Liu, Y.F. Zhang, Blueshift of absorption edge and photoluminescence in Al doped ZnO thin films. *Integr. Ferroelectr.* **188**, 112–120 (2018)
  84. P.K. Tien, R. Ulrich, Theory of prism-film coupler and thin film light guides. *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 1325–1337 (1970)
  85. R. Ulrich, R. Torge, Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Appl. Opt.* **12**, 2901 (1973)
  86. R. Ulrich, Theory of the prism-film coupler by plane-wave analysis. *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 1337–1350 (1970)
  87. RTh. Kersten, Numerical solution of the mode-equation of planar dielectric waveguides to determine their refractive index and thickness by means of a prism-film coupler. *Opt. Comm.* **9**, 427–431 (1973)
  88. A. Essahlaoui, A. Roemer, A. Boudrioua, E. Millon, J.C. Loulergue, Optical waveguiding properties of lead titanate thin films grown on quartz by pulsed-laser deposition. *Opt. Mater.* **24**, 465–470 (2003)
  89. T. Touam, L. Znaidi, D. Vrel, I. Hadjoub, I.N. Kuznetsova, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua, Low optical loss nano-structured  $\text{TiO}_2$  planar waveguides by sol–gel route for photonic crystal applications. *Opt. Quant. Electron* **46**, 23–37 (2014)
  90. W.L. Bond, Measurement of the refractive indices of several crystals. *J. Appl. Phys.* **36**, 1674–1677 (1965)
  91. H. Kima, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices. *Thin Solid Films* **377–378**, 798–802 (2000)
  92. Z. Qiao, C. Agashe, D. Mergel, Dielectric modeling of transmittance spectra of thin ZnO: Al films. *Thin Solid Films* **496**, 520–525 (2006)

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.