

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Hadj Lakhdar Batna
Faculté de Technologie
Département d'Électrotechnique



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT en SCIENCES
Spécialité: **Électrotechnique**

OPTION

MATERIAUX

Présentée et soutenue publiquement par

BENYAHIA KADDOUR

Le 14 /11 /2015

Elaboration et réalisation des couches antireflets par voie Physique

Composition du jury:

Dr. BELGACEM BOUZIDA AISSA	PROF.	Université de BATNA	Président
Dr. BENHAYA ABDELHAMID	PROF.	Université de BATNA	Rapporteur
Dr. ATTAF NADHIR	PROF.	Université de CONSTANTINE	Examineur
Dr. SENGOUGA NOUREDDINE	PROF.	Université de BISKRA	Examineur
Dr. BENAKCHA ABDELHAMID	PROF.	Université de BISKRA	Examineur
Dr. BENAGGOUNE SAID	M.C.A.	Université de BATNA	Examineur
Dr. AIDA MOHAMED SALAH	PROF.	Université de CONSTANTINE	Invité

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

و الصلوة و السلام على سيدنا محمد

قال تعالى: يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَ الَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ

قال عليه الصلاة والسلام: ((إن الله و ملائكته و أهل السموات و الأرض حتى النملة في جحرها و حتى الحوت في البحر ليصلون على معلمي الناس الخير)) .

المسلم يشكر كل من قدم إليه خيراً، أو صنع إليه معروفاً، ويتحقق شكر الله بالاعتراف بالنعمة، والتحدث بها، واستخدامها في طاعة الله، كلمة شكر هي: الجزاء على الإحسان، والثناء الجميل على من يقدم الخير والإحسان.

كان الشكر خلقاً لازماً لأنبياء الله صلوات الله عليهم

Il y a une personne de très grande importance dans ma vie, qui m'accompagne et qui me soutient tout le temps par la force et l'énergie qui lui sont disponibles, dont je ne pourrai mesurer l'apport dans l'accomplissement de cette formation. Dans tout ce que j'ai pu souffrir et obtenir, elle a été l'autre moi. Il s'agit de ma merveilleuse, splendide et vertueuse épouse, Je te remercie infiniment.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de la salle blanche de l'université de Batna.

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti chercheur ».

En premier lieu Je souhaite remercier, M. Abdelhamid Benhaya, Professeur à l'Universités hadj lakhdhar de Batna qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Je lui suis reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

J'adresse de chaleureux remerciements à monsieur aida Mohamed Salah professeur à l'université de Constantine pour m'avoir toujours accueillie très chaleureusement au sein de son laboratoire .Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Bien sûr, atteindre ces objectifs n'aurait pas été possible sans pour l'aide inconditionnelle e de mon fils abderraouf benyahia docteur chercheur en informatique à INRA FRANCE, qu'il m'a apporté pour son implication dans mes travaux, pour ses conseils de recherche, sans sa contribution la présentation du manuscrit n'auraient été de cette façon.

Je voudrais remercier tout particulièrement mon frère lazhar benyahia professeur en rhéologie à l'université de mains le mans en France pour ses nombreux conseils scientifiques. Pour m'avoir guidée dès le début dans l'élaboration de ce travail.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse ainsi que pour les questions qu'ils m'ont posées et les remarques enrichissantes.

De plus, mes remerciements seraient incomplets, si je ne fais pas mention de mes deux filles Iméne et soumia. Pour leur amour, leur soutien sans faille et à tout ce qu'ils ont pu m'apportait, elles ont été un soutien déterminant et irremplaçable pour moi. Je vous adresse mes chaleureux remerciements.

Mes remerciements vont aussi à mes frères et à mes sœurs que j'ai eus la chance d'avoir à mes côtés.

Je passe ensuite une dédicace spéciale à mon beau fils amine et à ma belle fille hadjer et sans oublier bien sûr mes chers neveux a commencer par lokmane ,mohamed et batoule.

Je dédié cette thèse de doctorat à mes parents qui m'ont été très cher, à qui je dois tout et qui nous ont brusquement quitté. Qui n'ont pas pu voir l'aboutissement de mon travail mais je sais que vous en aurais été très fier de votre fils ! ! ! Mes pensées resteront à jamais tourner vers eux.

Enfin, si je cite le nom de Celui-ci en dernier ressort, c'est plutôt parce qu'IL est toute ma vie, le soc le et le ressort de toutes mes actions, l'auteur de la réalisation de mes rêves, et de ma mission sur la terre. Celui qui est toujours là, lorsque tout semble me quitter. Il s'agit de mon dieu Allah, Aucun remerciement n'est trop grand pour Toi, et merci de m'avoir permis d'arriver à ce niveau-ci dans ma vie.

والحمد لله رب العالمين

Table des matières

1	Introduction	5
2	Cellules photovoltaïques et couches antireflets	9
1	Définition	11
2	Historique	11
3	Principales couches constituant une cellule photovoltaïque	11
4	Différentes configurations des cellules photovoltaïques	12
4.1	Cellule photovoltaïque à base d'une jonction PN	12
4.2	Cellule photovoltaïque à base d'une jonction PIN	12
4.3	Cellule photovoltaïque à base d'une structure Schottky	12
4.4	Cellule photovoltaïque à base d'une structure MIS	13
4.5	Cellule photovoltaïque à base d'une hétérojonction	14
4.6	Autres configurations	14
5	Couche antireflet	15
5.1	Rôle de la couche antireflet	15
5.2	Paramètres de la couche antireflet	15
5.3	Principe des couches antireflets	16
5.3.1	Champ réfléchi	16
5.3.2	Champ transmis	17
5.3.3	Intensités réfléchie et transmise	17
5.3.4	Cas d'une incidence normale	17
5.4	Matériaux utilisés	18
6	Conclusion	19
3	Synthèse bibliographique de ZnS	21
1	Introduction	23
2	Différentes types de structure ZnS	23

2.1	Structure de type blende	23
2.1.1	Description	23
2.1.2	Coordonnées réduites	23
2.1.3	Coordinance	24
2.2	Structure de type wurtzite	24
2.2.1	Description	24
2.2.2	Coordonnées réduites	25
2.2.3	Nombre de motifs	25
2.2.4	Coordinance	25
2.3	Différences entre les deux structures	26
3	Différentes propriétés des nanostructures de ZnS	29
3.1	Luminescence	30
3.2	Photoluminescence (PL)	30
3.2.1	Applications	31
3.3	Cathodoluminescence (CL)	31
3.3.1	Applications	31
3.4	Électroluminescence (EL)	32
3.4.1	Applications	32
3.5	Électrochimiluminescence (ECL)	33
3.5.1	Applications	33
3.6	Thermoluminescence (TL)	33
4	Conclusion	34
4	Méthodes générales de dépôt et de caractérisation de couches minces	35
1	Introduction aux Couches minces	37
2	Méthodes générales de dépôt de couches minces	37
2.1	Méthodes physiques	37
2.1.1	Pulvérisation cathodique ou sputtering	37
2.1.2	Pulvérisation ionique	40
2.1.3	Procédé de dépôt par Ablation laser (PLD)	41
2.1.4	Évaporation thermique sous vide avec source résistive	42
2.2	Méthodes chimiques	45
2.2.1	CVD thermique	45
2.2.2	CVD a basse pression (LPCVD)	46
2.2.3	MOCVD	47

2.2.4	PECVD par plasma radio-fréquence (RF capacitif)	48
2.2.5	HDPCVD	49
2.2.6	Méthode sol-gel	49
3	Différentes techniques de caractérisations	50
3.1	Caractérisation des propriétés optiques	50
3.1.1	Spectroscopie UV-visible	51
3.1.2	L'ellipsométrie spectroscopique	53
3.2	Caractérisation des propriétés structurales et morphologiques	55
3.2.1	Diffraction de rayons X (DRX)	55
3.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
5	Protocole expérimental et résultats expérimentaux	59
1	Introduction	61
2	Protocole expérimental	61
2.1	Nettoyage des substrats	61
2.2	Préparation du matériau à déposer	61
2.3	Conduite d'une expérience de déposition thermique	62
3	Caractérisation Physicochimiques des films obtenus	63
3.1	Caractérisation structurale	63
3.1.1	Détermination de la taille des cristallites	64
3.1.2	Évaluation de la déformation	64
3.2	Caractérisation morphologique	64
3.3	Microanalyse	64
4	Caractérisation des propriétés optiques	65
4.1	Spectre de transmittance	65
4.2	Épaisseur des films	66
4.3	Absorption optique	66
4.4	Détermination de la bande interdite	66
4.5	Détermination du spectre de l'indice de réfraction	67
4.6	Détermination de l'énergie de désordre	67
5	Discussion des résultats	67
5.1	Qualité cristallinité	68
5.2	Taille des cristallites	68
5.3	Bande interdite et énergie de désordre	68
6	Applications	68

6.1	Application en tant que couche antireflet	68
6.2	Application en tant que couche tampon	69
6.3	Application en tant que filtre bleu	69
7	Conclusion	69
6	Conclusion générale	71

Introduction

Depuis le 19^{ème} siècle, la consommation mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter. On remarque que depuis la seconde moitié du 19^{ème} siècle, le besoin en énergie s'est accéléré fortement. Ce phénomène d'augmentation est dû à l'accroissement de la population mondiale, l'industrialisation et à l'évolution du train de vie des individus à travers le monde. Or cette augmentation de la demande et de l'utilisation provoque une crise sans précédent, alors, aux problèmes de la gestion des ressources et de l'approvisionnement énergétique, s'ajoutent ceux de l'impact de la consommation mondiale sur l'environnement. Pour la première fois de l'histoire de l'humanité, les équilibres globaux qui ont assuré la pérennité de la vie se trouvent menacés par les différentes activités de l'être humain, comme la production croissante de gaz carbonique et d'autres gaz à effet de serre qui conduisent au réchauffement de l'atmosphère et à la destruction de la couche d'ozone. Il est donc clair que l'utilisation massive des énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon, bois) a des effets néfastes sur la santé animale et humaine et le climat. Quant à l'énergie nucléaire, elle pose de sérieux problèmes par contaminations radioactives et le problème de gestion des déchets. En plus de ces problèmes, les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, , charbon), dont la formation a nécessité plusieurs millions d'années, ne sont pas renouvelables à l'échelle humaine et leurs réserves s'épuisent et la figure 1.1 montre bien qu'après 2050, la production de ces énergies devrait fortement baisser [1].

Il est donc capital, pour assurer l'approvisionnement en énergie dans les décennies qui viennent, d'avoir recours au développement d'autres énergies pour remplacer l'énergie fossile en voie d'extinction. A terme, les énergies renouvelables devront satisfaire tous nos besoins. Il est donc urgent de se préparer et se donner les moyens nécessaires pour développer de nouvelles technologies qui seront forcément les technologies de développement des énergies de demain qui devront être, sans aucun doute, des énergies renouvelables. Parmi toutes les sources des énergies renouvelables, il est évident que

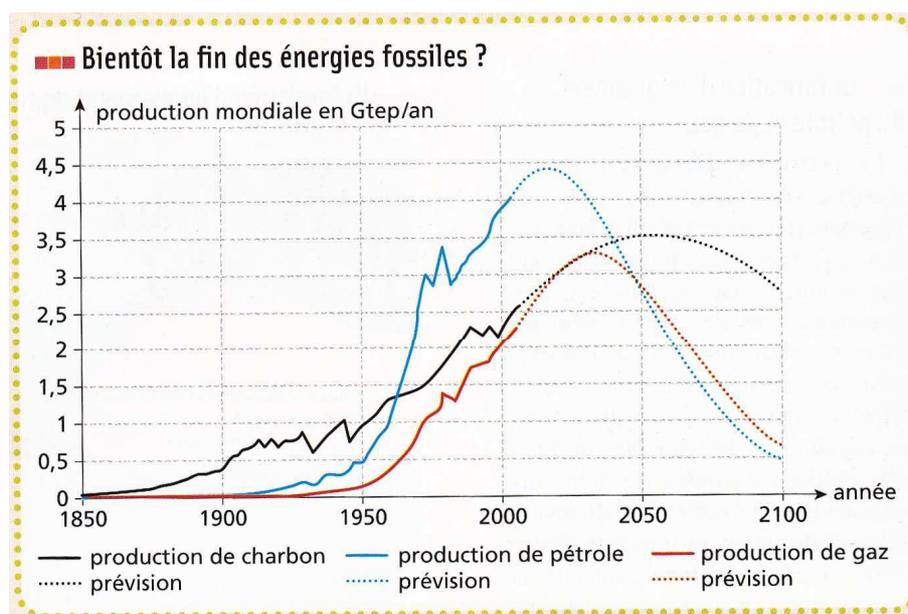


FIGURE 1.1 – Limitation des ressources fossiles(Source : [1])

l'énergie solaire est une source qui présente des qualités tout à fait remarquables. En effet, elle peut être convertie en luminosité dans l'habitat, mais aussi en chaleur ou en électricité. L'énergie solaire, dite photovoltaïque, provient de la conversion directe de la lumière du rayonnement solaire en électricité au sein d'un convertisseur à base de matériaux semi-conducteurs, comme le silicium, qui constituent le cœur des cellules photovoltaïques ou cellules solaires. Ces matériaux photosensibles, ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure comme le rayonnement solaire. C'est l'effet photovoltaïque. Dans ce cas, l'énergie est apportée par les photons (grains d'énergie composant la lumière) qui heurtent les électrons et les libèrent, induisant un courant électrique. Ce courant, de nature continu, peut être transformé en courant alternatif grâce à un convertisseur appelé onduleur. Il est donc extrêmement important de travailler, dès aujourd'hui, à l'élaboration de cette source d'énergie en encourageant la recherche scientifique dans le domaine du photovoltaïque.

Comme il est de coutume, tout investissement rencontre au départ différents obstacles. Pour l'énergie photovoltaïque ou solaire, le principal facteur qui freine encore son utilisation massive concerne les coûts de production. L'amélioration des coûts, des performances à tous les niveaux de la conception des cellules solaires photovoltaïques est donc capitale pour exploiter correctement cette ressource. La problématique globale exige l'augmenter des rendements de conversion, mais aussi, dans une optique industrielle, la diminution des coûts de production, afin de rendre ce mode de production d'énergie attractif par rapport aux moyens thermiques traditionnels. Il faut donc essayer de poursuivre les progrès accomplis depuis la première photocellule à jonction p-n réalisée presque par inadvertance en 1954 dans les laboratoires Bell [2]. Notons au passage, que la première génération de cellules photovoltaïques s'est basée sur des cellules à base de silicium massif. Les

rendements maximum, qui étaient au départ faibles, arrivent maintenant à atteindre en laboratoire des niveaux de l'ordre de 20% pour les cellules à base de silicium polycristallin et 25% pour les cellules à base de silicium monocristallin [3]. Les rendements des modules industriels atteignent 15 à 20% selon la technologie.

La seconde génération développe des cellules en couches minces, au pouvoir d'absorption important, qui nécessitent environ 100 fois moins de matériaux (quelques μm d'épaisseur) que les cellules au silicium monocristallin (d'environ 0,2 mm d'épaisseur), et offrent de nombreux autres avantages comme leur réalisation sur des substrats souples conduisant à la multiplication du nombre d'applications possibles et permettant aux couches minces de prendre une part croissante du marché du photovoltaïque (14% du marché mondial en 2010, soit 2,8 GW) [4].

Si les technologies silicium sont déjà bien maîtrisées, celles à base de couches minces nécessitent encore un effort de recherche important. Plusieurs oxydes métalliques (WO_3 , SnO_2 , TiO_2 , etc.) et d'autres matériaux ont été étudiés. Parmi ces matériaux, le sulfure de zinc (ZnS) qui suscite un engouement croissant depuis ces dernières années. En raison de ses propriétés intéressantes telles que la large bande interdite (3.7 eV), l'absorption optique faible dans la région du spectre visible et infrarouge et le haut indice de réfraction. Ainsi, des films minces de ZnS sont largement utilisés dans plusieurs domaines optiques et électroniques tels que des écrans plats [5], dispositifs électroluminescents à base de films minces [6], fenêtres infrarouges et diodes électroluminescentes dans le domaine ultraviolet [7], couches antireflet pour les cellules solaires. Aussi, le remplacement de la couche tampon de CdS par des couches sans cadmium est un des objectifs majeurs à moyen terme de la filière des cellules solaires à hétérojonction CdSe et CuInSe_2 [8] pour deux raisons principales : la toxicité du cadmium et les limitations associées aux pertes dans l'UV introduites par la couche de CdS . Pour surmonter ce problème, la recherche dans ce domaine s'est amplifiée significativement ces dernières années. Des résultats prometteurs ont été obtenus par l'utilisation d'une couche tampon à base de sulfure de zinc (ZnS), en particulier pour la production à grande échelle, l'attention a été concentrée sur la couche tampon sans Cd.

Le présent travail, effectué au sein de la salle blanche de l'université de Batna, s'inscrit dans ce cadre et a pour objectif de cerner les conditions d'évaporation thermique pour réaliser des couches minces à base de ZnS pour application comme couche antireflet dans le cas de cellule solaire à base de silicium ou comme couche tampons dans le cas de cellules solaires CIGS.

Le présent manuscrit est réparti en quatre chapitres :

- Les notions de base et les principales couches constituant une cellule photovoltaïque en silicium sont rappelées dans le premier chapitre.
- Dans le deuxième chapitre, après avoir présenté la structure de ZnS et les différentes propriétés cristallographiques, optiques, électriques et thermodynamique, on a donné les principaux avantages de ce semi-conducteur.

- Dans le troisième chapitre, nous exposerons les différentes méthodes de dépôt utilisées pour la réalisation des couches minces ainsi que les différentes techniques expérimentales pour caractériser les couches déposées.
- Nous aborderons, dans le quatrième et dernier chapitre, le principe de la technique utilisée pour l'élaboration de films minces de ZnS et nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées et les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation.
- Le manuscrit est couronné par une conclusion générale où nous récapitulons l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives envisagées.

Cellules photovoltaïques et couches antireflets

1	Définition	11
2	Historique	11
3	Principales couches constituant une cellule photovoltaïque	11
4	Différentes configurations des cellules photovoltaïques	12
4.1	Cellule photovoltaïque à base d'une jonction PN	12
4.2	Cellule photovoltaïque à base d'une jonction PIN	12
4.3	Cellule photovoltaïque à base d'une structure Schottky	12
4.4	Cellule photovoltaïque à base d'une structure MIS	13
4.5	Cellule photovoltaïque à base d'une hétérojonction	14
4.6	Autres configurations	14
5	Couche antireflet	15
5.1	Rôle de la couche antireflet	15
5.2	Paramètres de la couche antireflet	15
5.3	Principe des couches antireflets	16
5.4	Matériaux utilisés	18
6	Conclusion	19

1 Définition

Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire, est un dispositif électronique destiné à générer un courant électrique lorsqu'il est soumis au rayonnement lumineux grâce à l'effet photovoltaïque qui est à l'origine de ce mécanisme de conversion [9]. Autrement dit, c'est un transducteur qui transforme l'énergie lumineuse en énergie électrique. Le terme photovoltaïque est composé des mots :

- photo = lumière ;
- Volt = unité de tension électrique.

C'est le terme utilisé pour désigner l'électricité produite à partir de l'énergie solaire. Autrement dit : Photovoltaïque signifie que l'énergie solaire est transformée en tension électrique

2 Historique

L'effet photovoltaïque est la manifestation de l'effet photoélectrique dans certains matériaux, comme le silicium par exemple, pour convertir l'énergie transportée par les photons du rayonnement solaire en électricité. Cette conversion est le résultat d'une coopération cohérente entre l'effet photoélectrique qui génère des paires électrons et le champ interne de la cellule photovoltaïque pour séparer et transférer ces porteurs de charges (électrons trous) vers un circuit externe. La genèse du photovoltaïque peut être résumée dans les points suivants :

- Becquerel découvrit l'effet photovoltaïque en 1839 [10] ;
- Fritts (1883) et Grondahl (1930-32), proposèrent les premiers dispositifs photovoltaïques ;
- En 1954, Chapin, Fuller et Pearson, mirent au point une première cellule photovoltaïque (jonction pn, silicium cristallin) avec un rendement de conversion de l'ordre de 6 % [11] ;
- Les premières applications virent le jour dans les années 1960 avec l'utilisation de panneaux solaires pour les satellites spatiaux.

3 Principales couches constituant une cellule photovoltaïque

La structure de base d'une cellule photovoltaïque est la suivante :

- Deux couches actives où peut avoir lieu l'effet photovoltaïque ;
- Deux contacts ohmiques constituant les deux pôles (+ et -) ;
- Une couche antireflet pour minimiser la réflexion sur la face éclairée.



FIGURE 2.1 – Structure d'une cellule photovoltaïque

4 Différentes configurations des cellules photovoltaïques

Différentes configurations ont été imaginées pour convertir directement le rayonnement solaire en énergie électrique. Elles diffèrent soit par l'architecture de l'empilement des différentes couches ou par la nature ou la structure cristalline des matériaux constituant ces couches. Les structures les plus rencontrées dans la littérature sont présentées ci-dessous.

4.1 Cellule photovoltaïque à base d'une jonction PN

C'est la première configuration qui a été utilisée pour réaliser les premières cellules photovoltaïques et continue à être utilisée dans l'industrie [11, 12]. La couche active se trouve au niveau du contact entre les deux régions dopées N et P, c'est-à-dire la jonction PN où règne un champ électrique.

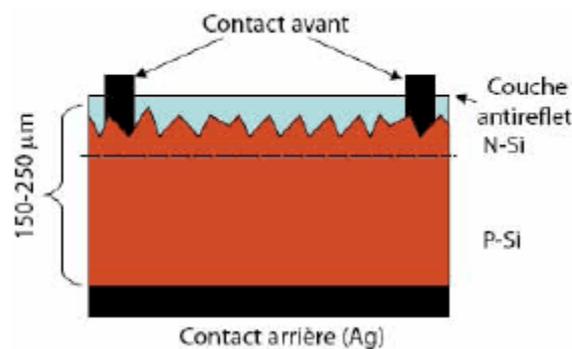


FIGURE 2.2 – Cellule photovoltaïque à base d'une jonction PN

4.2 Cellule photovoltaïque à base d'une jonction PIN

Cette configuration est venue pour améliorer le rendement de la configuration PN en intercalant une couche intrinsèque pour augmenter la zone de charge d'espace afin de réduire le taux de recombinaison et augmenter la durée de vie; ce qui conduit à

l'augmentation du photo-courant. La Figure 2.3 illustre l'architecture d'une cellule solaire à base d'une jonction PIN [13].

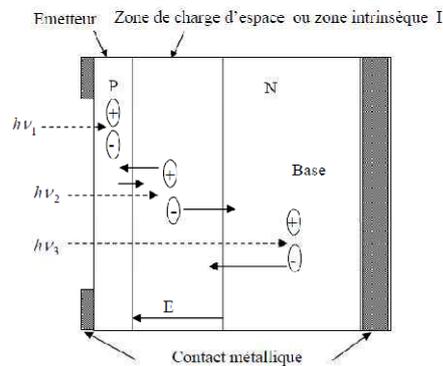


FIGURE 2.3 – Cellule photovoltaïque à base d'une configuration PIN

4.3 Cellule photovoltaïque à base d'une structure Schottky

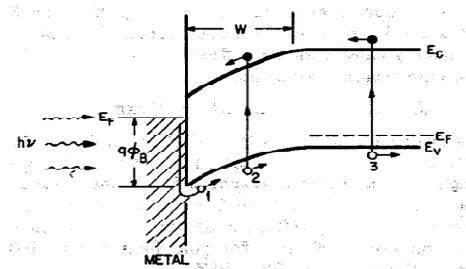


FIGURE 2.4 – Cellule photovoltaïque à base d'une structure Schottky

La cellule solaire à base d'une structure Schottky tire profit de la jonction métal-semi-conducteur. C'est un empilement de trois couches, deux couches métalliques (contacts avant et arrière) et une couche semi-conductrice. La couche active est la jonction métal semi-conducteur de la face avant (face éclairée) comme il est indiqué sur la figure ci-dessus. Cette configuration a été choisie pour les raisons suivantes [12] :

- Son architecture se prête bien pour réaliser des cellules solaires à base de couches minces ;
- Son procédé de réalisation ne fait pas intervenir de haute température, car il ne fait pas appel au procédé de diffusion ;
- Possède une grande résistance aux radiations à cause du champ électrique élevée qui règne près de la surface éclairée ;
- Un photo-courant important et une bonne réponse spectrale à cause de la zone de charge d'espace localisé près de la surface éclairée ; ce qui réduit les effets d'une faible durée de vie et d'une grande vitesse de recombinaison.

4.4 Cellule photovoltaïque à base d'une structure MIS

Cette structure n'est qu'une variante de la structure de Schottky à laquelle on ajoute une fine couche d'isolant (SiO_2 dans le cas où le substrat est le silicium) intercalée entre le métal et le semi-conducteur.

Les avantages de cette architecture sont [12] :

- L'extension du champ électrique dans le semi-conducteur, ce qui aide à collecter davantage de porteurs minoritaires générés par les petites longueurs d'onde du rayonnement lumineux ;
- Là aussi, le procédé de réalisation ne fait pas intervenir de haute température, car il ne fait pas appel au procédé de diffusion et la couche d'oxyde peut être formée à basse température ;
- Ce type de cellule peut être réalisé sur des substrats poly-cristallins ou amorphes ; ce qui conduit à diminuer le prix de revient.

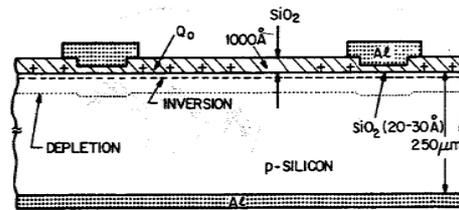


FIGURE 2.5 – Cellule photovoltaïque à base d'une structure MIS

4.5 Cellule photovoltaïque à base d'une hétérojonction

Cette configuration ressemble au cas de la cellule à base d'une jonction PN. Seulement les deux semi-conducteurs sont de nature chimique différente, ce qui conduit à une particularité qui apparaît à l'interface entre les deux couches actives (apparition de puits et de discontinuité entre les bandes). Dans le cas où la couche éclairée a la plus grande bande interdite, cette cellule a pour avantages par rapport à une cellule conventionnelle à base d'une jonction PN :

- Une amélioration de la réponse spectrale pour les courtes ondes ;
- Faible résistance série si le semi-conducteur éclairé est très dopé sans affecter les propriétés de transmission de la lumière ;
- Tolérance vis-à-vis les grandes longueurs d'onde qui seront absorbées par le deuxième semi-conducteur.

4.6 Autres configurations

D'autres architectures ont été imaginées et réalisées dans le but d'arriver à des cellules photovoltaïques performantes (haut rendement), moins chères et dont la technologie est

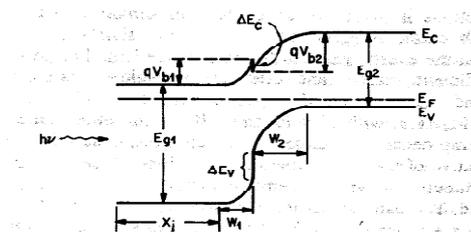


FIGURE 2.6 – Cellule photovoltaïque à base d'une hétérojonction

non nocive à l'environnement. Il y a **les cellules à double et triple jonction et les cellules multicolores**. Ce sont des associations de cellules du type PN ou PIN comme il est indiqué sur la figure ci-dessous [13, 14].

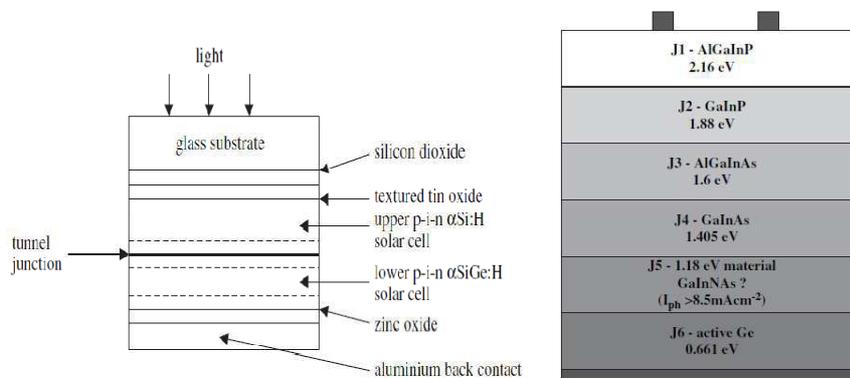


FIGURE 2.7 – Cellule photovoltaïque à base de double et triple jonction

5 Couche antireflet

Les couches antireflets sont largement utilisées dans les différents domaines de l'optique tel que l'ophtalmologie, les lasers, les cellules solaires...etc. Elles sont utilisées pour limiter les reflets produits lors de la traversée d'un dioptre. Ces reflets entraînent une perte de lumière, créent des images parasites qui dégradent la qualité des images ; c'est la raison pour laquelle on a recours aux couches antireflets. Nous allons tenter, dans ce paragraphe, un bref survol de ce qui gravite autour de ces couches antireflets.

5.1 Rôle de la couche antireflet

Lorsqu'un rayon lumineux traverse un dioptre séparant deux milieux d'indices de réfraction différents, il subit en général une réflexion et une réfraction. Les vibrations associées aux rayons incident et réfléchi ne possèdent pas de différence de phase liée à la réflexion. Le but de la couche antireflet est d'annuler le rayon réfléchi par un rayon en opposition de phase résultant de la réflexion sur une couche d'indice inférieur à celui de la couche sous-jacente.

5.2 Paramètres de la couche antireflet

Considérons l'empilement ci-dessous [15] :

- Un substrat d'épaisseur d d'indice de réfraction n_3 ;
- Une couche antireflet d'épaisseur e et d'indice de réfraction n_2 ;
- L'air d'indice n_1 .

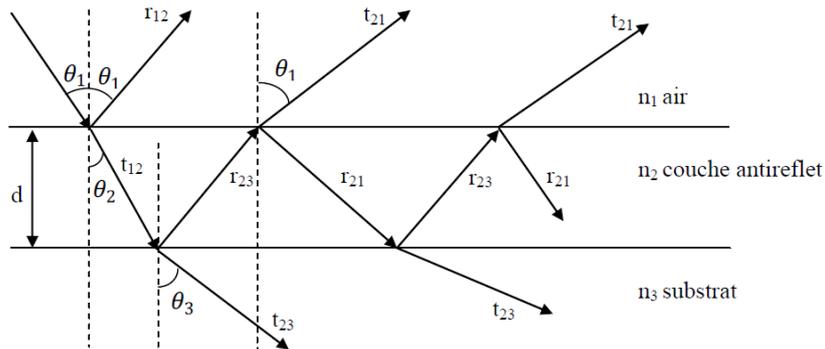


FIGURE 2.8 – Composantes d'un rayonnement incident sur un empilement de trois milieux différents

Le déphasage a pour expression :

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \quad (2.1)$$

La différence de marche est donnée par l'expression :

$$\delta = 2n_2d \cos \theta_2 \quad (2.2)$$

Dans le cas d'une incidence faible, l'expression précédente devient :

$$\delta = 2n_2d \quad (2.3)$$

Dans ce cas, l'expression du déphasage devient :

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} n_2d \quad (2.4)$$

Les coefficients de réflexions à l'interface entre les milieux i et j et les coefficients de

transmission d'un milieu i vers le milieu j sont données par les expressions :

$$\begin{aligned}
 r_{12} &= \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\
 r_{21} &= \frac{n_2 \cos \theta_2 - n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = -r_{12} \\
 r_{23} &= \frac{n_2 \cos \theta_2 - n_3 \cos \theta_3}{n_2 \cos \theta_2 + n_3 \cos \theta_3} \\
 t_{12} &= \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\
 t_{21} &= \frac{2n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \\
 t_{23} &= \frac{2n_2 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_2 + n_3 \cos \theta_3}
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

5.3 Principe des couches antireflets

Le principe d'une couche antireflet est basé sur la minimisation de la composante réfléchie pour renforcer la composante transmise.

5.3.1 Champ réfléchi

La composante de l'onde réfléchie en fonction du champ de l'onde incidente est donnée par :

$$E_r = E_0 [r_{12} + t_{12}t_{23}t_{21}e^{j\varphi}(1 + r_{21}r_{23}e^{j\varphi} + (r_{21}r_{23})^2e^{j2\varphi} + (r_{21}r_{23})^3e^{j3\varphi} + \dots)] \tag{2.6}$$

On reconnaît, dans le second terme, une progression géométrique de premier terme 1 et de raison $r_{21}r_{23}e^{j\varphi}$ de module < 1 , donc convergente vers 0, ce qui donne après simplification [16] :

$$E_r = E_0 \left[\frac{r_{12} + (t_{12}t_{23}t_{21})e^{j\varphi}}{(1 - r_{21}r_{23}e^{j\varphi})} \right] \tag{2.7}$$

5.3.2 Champ transmis

La composante de l'onde transmise en fonction du champ de l'onde incidente est donnée par :

$$E_t = \frac{E_0 t_{12} t_{23}}{(1 - r_{21} r_{23} e^{j\varphi})} \tag{2.8}$$

5.3.3 Intensités réfléchiée et transmise

Les composantes réfléchiées et transmises sont données par :

$$I_r = E_r E_r^* \quad \text{et} \quad I_t = E_t E_t^* \quad (2.9)$$

5.3.4 Cas d'une incidence normale

Dans le cas de l'incidence normale, les expressions des coefficients de réflexion et de transmission deviennent :

$$\begin{aligned} r_{12} &= \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \\ r_{21} &= \frac{n_2 - n_1}{n_1 + n_2} = -r_{12} \\ r_{23} &= \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \\ t_{12} &= \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \\ t_{21} &= \frac{2n_2}{n_1 + n_2} \\ t_{23} &= \frac{2n_2}{n_1 + n_2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Comme le principe des couches antireflets consiste à annuler les réflexions, il faut donc satisfaire la condition d'interférences destructives correspondant à $\varphi = \pm\pi$, ce qui donne :

$$d = \frac{\lambda}{4n_2} \quad (2.11)$$

Dans de telles conditions, le champ réfléchi est nul, ce qui donne finalement :

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3} \quad (2.12)$$

Ces deux équations sont la base du principe des couches antireflets dans le cas de l'incidence normale.

5.4 Matériaux utilisés

Rappelons que l'intérêt de couches ou de revêtements antireflets est :

- Pour augmenter **la transmission** dans le cas du revêtement sur substrats transparents ;
- Pour augmenter **l'absorption** dans le cas du revêtement sur substrat opaque.

Pour arriver à ces fins, il faut bien choisir les matériaux possédants les caractéristiques requises et un empilement adéquat des couches à base de ces matériaux. Le type de

matériaux utilisés ainsi que le nombre de couches et leur empilement dépendent de l'application envisagée. Plusieurs matériaux ont été rapportés dans la littérature. Le tableau ci-dessous donne une panoplie des matériaux utilisés et les domaines spectraux correspondants ainsi que la valeur moyenne de l'indice de réfraction dans chaque domaine spectral [17].

Matériau	Domaine Spectral de Transparence	Indice Moyen UV	Indice Moyen VIS	Indice Moyen IR
SiO ₂	200 nm à 7 μm	1.5	1.45	1.45
Al ₂ O ₃	250 nm à 8 μm	1.7	1.65	1.6
HfO ₂	250 nm à 8 μm	2.05	2	1.95
Ta ₂ O ₅	300 nm à 8 μm	2.2	2.1	2
TiO ₂	400 nm à 8 μm	2.3	2.2	2.15
SiO	800 nm à 8 μm			1.8
ZnS	400 nm à 16 μm		2.35	2.2
YF ₃	250 nm à 14 μm		1.5	1.4
MgF ₂	120 nm à 12 μm	1.4	1.38	1.35
LaF ₃	150 nm à 12 μm	1.7	1.6	1.5
Ge	1.8 à 20 μm			4
Si	1.2 à 20 μm			3.5

FIGURE 2.9 – Principaux matériaux utilisés dans les revêtements antireflets

Les matériaux donnés dans le tableau ci-dessus concernent différentes applications. Dans le domaine photovoltaïque, les couches antireflets utilisées dépendent de la nature du matériau de la couche active. C'est ainsi qu'on utilise le Nitrure de Silicium (Si₃N₄ d'épaisseur 60 nm ou la couche de Fluorure de Magnésium sur Sulfure de Zinc MgF₂ (106 nm)/ZnS (56 nm) dans le cas de cellules solaires à base de silicium monocristallin [18].

Dans le cas des cellules solaires CIGS on utilise plutôt MgF₂ comme couche antireflet avec une épaisseur dans la gamme 80 - 120 nm comme il est indiqué dans la figure ci-dessous.

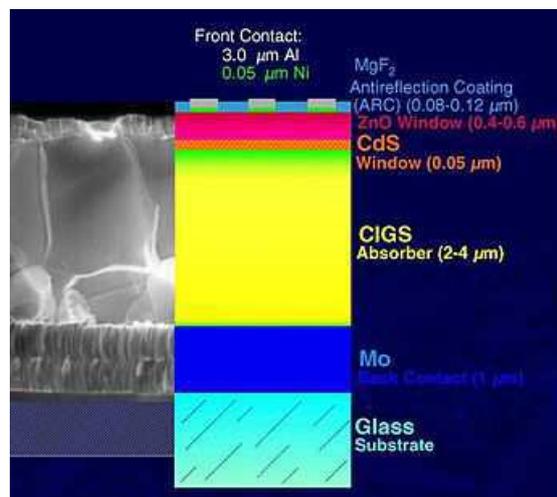


FIGURE 2.10 – Revêtements antireflets utilisés dans le cas de cellules CIGS

6 Conclusion

Nous avons passé en revue, dans ce chapitre, les différentes couches constituant une cellule photovoltaïque ainsi que les différentes configurations retenues pour réaliser ces cellules. Nous avons présenté aussi les couches antireflets utilisées pour minimiser la composante réfléchie dans le but d'augmenter les performances d'une cellule photovoltaïque et les matériaux utilisés pour réaliser ces couches antireflets.

Synthèse bibliographique de ZnS

1	Introduction	23
2	Différentes types de structure ZnS	23
2.1	Structure de type blende	23
2.2	Structure de type wurtzite	24
2.3	Différences entre les deux structures	26
3	Différentes propriétés des nanostructures de ZnS	29
3.1	Luminescence	30
3.2	Photoluminescence (PL)	30
3.3	Cathodoluminescence (CL)	31
3.4	Électroluminescence (EL)	32
3.5	Électrochimiluminescence (ECL)	33
3.6	Thermoluminescence (TL)	33
4	Conclusion	34

1 Introduction

Parmi les premiers semi-conducteurs qui ont été découverts, le sulfure de zinc ZnS [19] qui possède une polyvalence remarquable promettant de nouvelles propriétés fondamentales et des applications diverses. C'est un semi-conducteur qui présente des bandes interdites directes de 3,72 eV pour la phase cubique ZB et 3,77 eV pour la phase de WZ hexagonal avec une grande énergie de l'exciton de 39 meV [20]. Parmi tous les semi-conducteurs inorganiques les morphologies nanométriques de ZnS ont été avéré être les plus riches. Le sulfure de zinc ZnS, engendre des propriétés et des avantages uniques. Les propriétés optiques du sulfure de zinc contenant des métaux de transition en position substitutionnelle ont fait l'objet d'études en luminescence [21], en absorption [22], en résonance paramagnétique électronique [23], en émission électronique par excitation de rayons X [24], et en diffusion de la lumière.

2 Différentes types de structure ZnS

2.1 Structure de type blende

2.1.1 Description

La blende est la variété cubique du sulfure de zinc ZnS. Dans cette structure, présentée dans la figure 3.1, les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a . Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux dans ce réseau. Les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête $a/2$ sont délimités par 4 anions les plus proches, en quinconce.

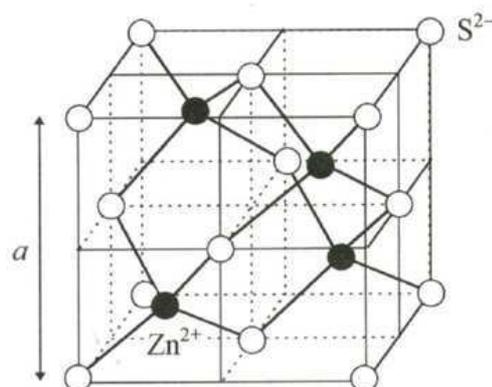


FIGURE 3.1 – Maille élémentaire de ZnS blende

2.1.2 Coordonnées réduites

Origine sur l'anion

$$- S^{2-} : (0\ 0\ 0)(1/2\ 1/2\ 0)(1/2\ 0\ 1/2)(0\ 1/2\ 1/2)$$

— Zn^{2+} : $(3/4 \ 1/4 \ 1/4)$ $(1/4 \ 3/4 \ 1/4)$ $(1/4 \ 1/4 \ 3/4)$ $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$

Si on fait une translation de type $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ on obtient de nouvelles coordonnées.

Origine sur le cation

— S^{2-} : $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$ $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$ $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$

— Zn^{2+} : $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ $(0 \ 0 \ 0)$

L'examen de ces nouvelles coordonnées montre que les ions Zn^{2+} forment aussi un réseau CFC. La structure ZnS blende peut donc être décrite par deux réseaux CFC, l'un constitué par les anions S^{2-} , l'autre par les cations Zn^{2+} , décalés l'un de l'autre de $1/4$ selon la diagonale du cube par une translation de type $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$. Le nombre de motifs de la maille élémentaire ZnS blende comprend :

- 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$, soit 4 anions S^{2-} .
- 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour 1. Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc $z = 4$.

2.1.3 Coordinence

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{\frac{3}{4}}$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn^{2+} à la même distance $a\sqrt{\frac{3}{4}}$. L'indice de coordination est donc 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordination 4-4.

Toutes les caractéristiques structurales de ZnS blende ont été reportées sur le tableau 3.1.

Motif formulaire	ZnS	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Cubique F $a = 5.409$ $Z = 4$; $\rho = 4.1 \text{ g cm}^3$	Compacité : $\tau = 0.706(0.66)$
	Translations de réseau $+(0, 0, 0)$ $+(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $+(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $+(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	Distances interatomiques $d_{C-C} = 2.342$ $(r_{Zn^{2+}} = 0.74 \quad r_{S^{2-}} = 1.84)$
Motif périodique	ZnS	Coordinence
Positions atomiques	$Zn^{2+} \quad 0,0,0$ $S^{2-} \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$[Zn^{2+}] = 4$ $[S^{2-}] = 4$

TABLE 3.1 – Caractéristiques structurales de ZnS blende

2.2 Structure de type wurtzite

2.2.1 Description

La wurtzite est la variété hexagonale de ZnS. Le rapport r^+/r^- est identique à celui de la blende donc en accord avec la coordinence 4-4. Les ions S^{2-} forment un réseau HC et les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques.

Les cations Zn^{2+} forment un réseau HC analogue à celui des anions S^{2-} mais décalé par une translation de type $(0\ 0\ 5/8)$.

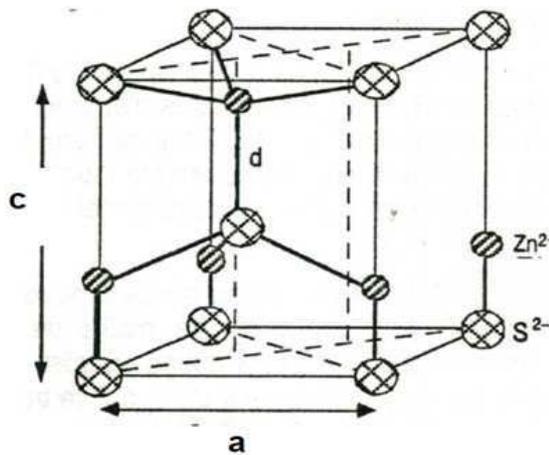


FIGURE 3.2 – Maille élémentaire de ZnS wurtzite

2.2.2 Coordonnées réduites

Origine sur l'anion

- S^{2-} : $(0\ 0\ 0)$ $(2/3\ 1/3\ 1/2)$
- Zn^{2+} : $(0\ 0\ 3/8)$ $(2/3\ 1/3\ 7/8)$

Origine sur le cation

- S^{2-} : $(0\ 0\ 5/8)$ $(2/3\ 1/3\ 1/8)$
- Zn^{2+} : $(0\ 0\ 0)$ $(2/3\ 1/3\ 1/2)$

2.2.3 Nombre de motifs

La maille élémentaire de ZnS wurtzite comprend 2 cations Zn^{2+} et 2 anions S^{2-} , le nombre de groupements formulaires ZnS par maille est donc : $z=2$.

2.2.4 Coordinence

La coordinence des deux ions est la même. L'indice de coordination est 4 pour Zn^{2+} et 4 pour S^{2-} : coordination 4-4.

Toutes les caractéristiques de la structure du ZnS wurtzite ont été reportées sur le tableau 3.2.

Motif formulaire	ZnS Z'=2	Principales données numériques
Maille et mode de réseau	Hexagonale a = 3.811 Å c = 6.234 Å $\rho = 3.98 \text{ g cm}^3$	Compacité : $\tau = 0.702(0.66)$ Distances interatomiques $d_{C-C} = 2.342 \text{ Å}$ ($r_{Zn^{2+}} = 0.60 \text{ Å}$ $r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ Å}$)
	Translations de réseau +(0, 0, 0)	
Motif périodique	Zn_2S_2 Z=1	Coordinence
Positions atomiques	Zn^{2+} 0,0,0 2/3,1/3,1/2 S^{2-} 0,0,5/8 2/3,1/3,1/2	[Zn^{2+}]=4 [S^{2-}]=4

TABLE 3.2 – Caractéristiques structurales de ZnS wurtzite

La structure wurtzite est fortement covalente et caractérise de nombreux composés comme BeO, ZnO, ZnS, ZnTe, CdS, CdTe, GaP, InSb, AlN, GaN, InN, ce qui explique bien que ZnS a deux allotropies couramment disponibles, une avec une structure ZnS blende cubique (sphalerite)(cfc) et l'autre avec une structure ZnS wurtzite (hcp) (hexagonale). La forme cubique est la plus stable dans la phase à basse température tandis que le dernier est polymorphe à des températures autour de 1296 K [25].

2.3 Différences entre les deux structures

Sur la figure 3.3 nous décrivons les différences entre les deux structures soit en termes de la chiralité relative de la quatrième liaison interatomique ou par leurs conformations dièdres. La liaison zinc blende est constituée d'atomes de zinc et de soufre empilés en coordination tétraédrique dont le mode d'assemblage est ABCABC, tandis que la liaison wurtzite, les mêmes éléments de base sont empilés dans le mode d'assemblage de ABABAB. Les paramètres de maille de zinc blende sont $a=b=c=5.41 \text{ Å}$, $Z=4$ (groupe d'espace F4-3 m) et celle de wurtzite sont $a=b=3.82 \text{ Å}$, $c=6.26 \text{ Å}$, $Z = 2$ (espace groupe = P63 mc). Une telle différence dans les arrangements atomiques conduit à une grande différence dans les propriétés de ces matériaux [25]. Citons l'exemple de la structure WZ qui a une bande interdite de l'ordre de 3.77 eV [26], par contre celle de la structure ZB est de 3.72 eV [27]. Nous savons bien que la structure de bande d'un solide décrit les gammes d'énergie auxquelles un électron, peut accéder ou pas et détermine les propriétés électronique et optique les plus importantes du matériau. En outre, les spectres optiques sont liés à la structure de bande. Expérimentalement, dans le passé [28, 29], il a été montré que les propriétés optiques des

phases ZnS blende et wurtzite sont distincts. La figure 3.4 illustre bien ces différences qui représentent des dispersions de bande typiques pour des phases de ZnS ZB et WZ obtenus en utilisant les calculs de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). On peut voir que les minima de bande de conduction sont beaucoup plus dispersifs que les maxima de bande de valence pour les deux phases. Les auteurs [28] indiquent en outre que la mobilité des électrons dans ces matériaux est plus élevée que celle des trous.

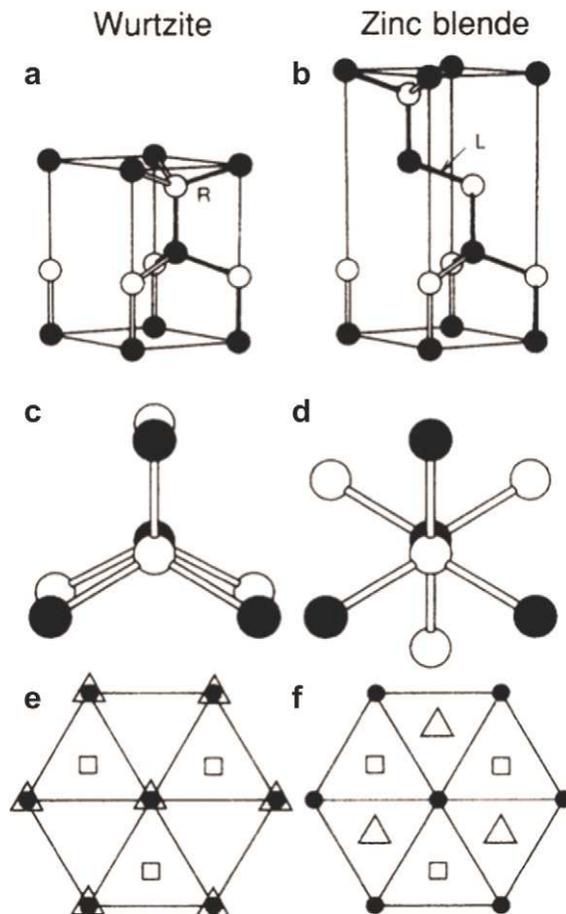


FIGURE 3.3 – Modèles montrant la différence entre les structures cristallines wurtzite et blende de zinc (Source : [30]).

En outre, les électrons P formant les plus hauts états de la bande de valence sont étroitement liés au soufre ce qui rend les trous de la bande de valence moins mobiles. Par conséquent, la contribution des trous à la conductivité est attendue d'être plus petite. La bande de valence se compose de trois régions : une région inférieure se compose des bandes s de Zn et S, une région plus étendue contient les bandes bien localisées 3d de Zn, et une bande supérieure plus large en provenance des états S-p hybridés avec les états 3d de Zn. En particulier, la température de transition de phase pour les deux formes allotropiques, la largeur de la bande interdite et la structure électronique changent considérablement lorsque la taille des particules de ZnS est de l'ordre de nanomètres. Dans une expérience simple et élégante, le chercheur Qadri et ses collaborateurs ont utilisé des nanocristaux de ZnS ZB

de 2.7 nm et les ont chauffés à différentes températures [31]. Des mesures de diffraction des rayons X (XRD) sur ces échantillons ont montré que ces nanocristaux ZB commencent à se transformer vers la phase WZ à une température aussi basse que 400 °C (figure 3.5).

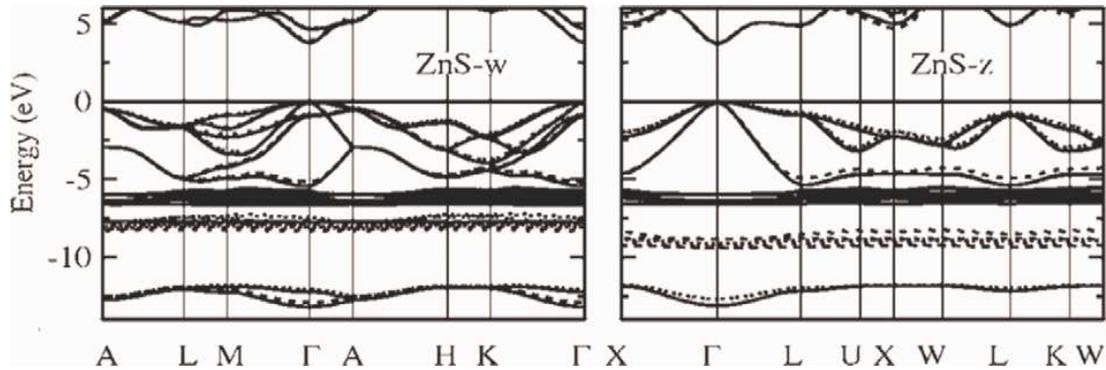


FIGURE 3.4 – Dispersion de la bande de WZ et ZB ZnS calculées selon LDA (traits pleins) et LDA + U (lignes pointillées). Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie (Source :[30]).

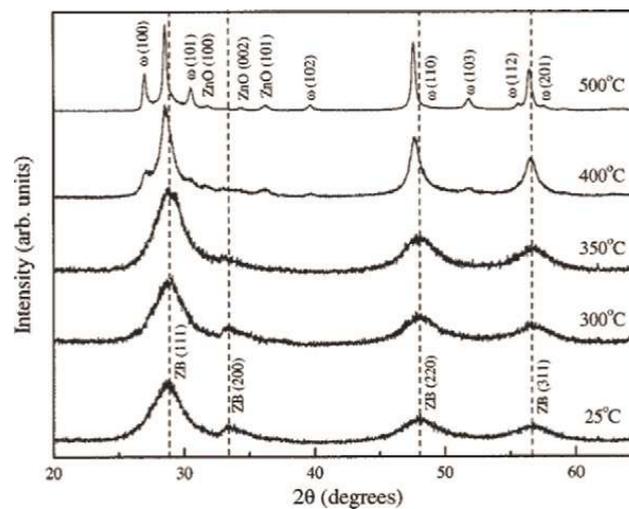


FIGURE 3.5 – Diagrammes de XRD des nanocristaux ZnS recuits à différentes températures prises avec un rayonnement Cu Ka . Les pics marqués avec ZB et WZ correspondent aux structures de zinc blende et wurtzite respectivement (Source :[30]).

Il faut noter aussi pendant des différents recuits des particules de ZnS, on constate que la taille des particules, le volume des cellules et les paramètres de maille changent, comme le montre le tableau 3.3.

Le chercheur Akiyama et ses collaborateurs, en utilisant des calculs empiriques, ont démontré que lorsque les tailles des nanostructures ZnS se réduisent à quelques nanomètres, la structure WZ se stabilise à des hautes températures [32]. Ils ont calculé les énergies de cohésion de nanofils avec les structures ZB et WZ (hexagonal, H), et ont démontré que la stabilité d'une structure cristalline dépend du diamètre du nanofil. La figure 3.6 montre la représentation graphique des différences d'énergie $\Delta.E_{6H-ZB}$ entre les structures 6H et ZB,

Température de recuit	Phase	Pourcentage de la phase	Paramètres de réseau (Å)	Volume spécifique (Å ³)	Taille de particule
23 °C	Zinc blende	100	$a = 5.42 \pm 0.01$ $c = 5.28 \pm 0.02$	38.8 ± 0.3	21
300 °C	Zinc blende	100	$a = 5.42 \pm 0.01$ $c = 5.27 \pm 0.02$	38.7 ± 0.2	29
350 °C	Zinc blende	100	$a = 5.41 \pm 0.01$ $c = 5.29 \pm 0.02$	38.7 ± 0.3	32
400 °C	Zinc blende	72	$a = 5.404 \pm 0.0012$	39.5 ± 0.3	74
400 °C	wurtzite	28	$a = 3.52$ $c = 6.26$	39.5	74
500 °C	Zinc blende	72	$c = 5.41$	39.6	232
500 °C	wurtzite	28	$a = 3.82$ $c = 6.26$	39.6	243

TABLE 3.3 – Les valeurs calculées des paramètres réticulaires, des volumes spécifiques, de tailles des particules de ZnS obtenues à différentes températures de recuit (Source : [30]).

$\Delta.E_{4H-ZB}$ entre les structures 4H et ZB, et $\Delta.E_{wz-ZB}$ entre les structures WZ et ZB de ZnS en fonction du diamètre de nanofils.

Comme on le voit dans la figure 3.6, les différences d'énergie des structures 6H-ZB et 4H-ZB convergent vers la différence d'énergie des structures WZ-ZB lorsque le diamètre augmente. Ce qui explique que la structure WZ-S a été trouvée favorable pour des diamètres inférieurs à 4 nm. D'autre part, la structure ZB qui est la plus stable est favorable pour les diamètres au-dessus de 24 nm. Les auteurs expliquent ce comportement sur la base d'une coordination de deux et trois atomes de surface sur les facettes de nanofils. À la différence de la coordination quadruple dans le volume du solide, les atomes de Zn et S au niveau des surfaces latérales de nanofils WZ-Zn sont tous une triple coordination avec une liaison insaturée. Dans le cas des nanofils ZB-ZnS, en plus de l'atome à triple coordination, il existe également certains atomes de coordination double situés sur les bords des facettes des nanofils. Cela rend l'énergie de surface de nanofils ZB-ZnS plus grande que celle de nanofils WZ-ZnS, ce qui entraîne la stabilité inférieure de la structure ZB-ZnS.

Sur la figure 3.7, on constate que l'énergie de formation des nanofils diminue considérablement avec l'augmentation de diamètre, ce qui entraîne que l'énergie est inversement proportionnelle au diamètre.

Cette discussion, montre que les nanostructures de ZnS sont devenues l'une des activités de recherche populaire en raison de leurs propriétés physiques et chimiques et leur large gamme d'applications potentielles. La morphologie de ZnS à l'échelle nanométrique a été prouvée pour être l'une des plus riches entre tous les semi-conducteurs inorganiques.

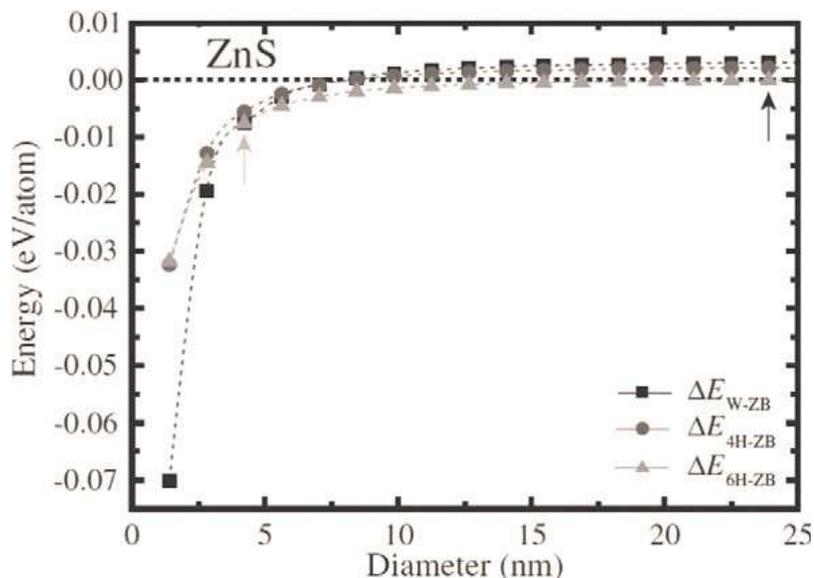


FIGURE 3.6 – Graphe de différences d'énergie $\Delta.E_{WZ-ZB}$ entre les structures WZ et ZB (Triangles), $\Delta.E_{6H-ZB}$ entre les structures 6H et ZB (Carrées), $\Delta.E_{4H-ZB}$ entre les structures 4H et ZB (Cercles), et pour des nanofils de ZnS en fonction du diamètre du nanofils (Source :[30]).

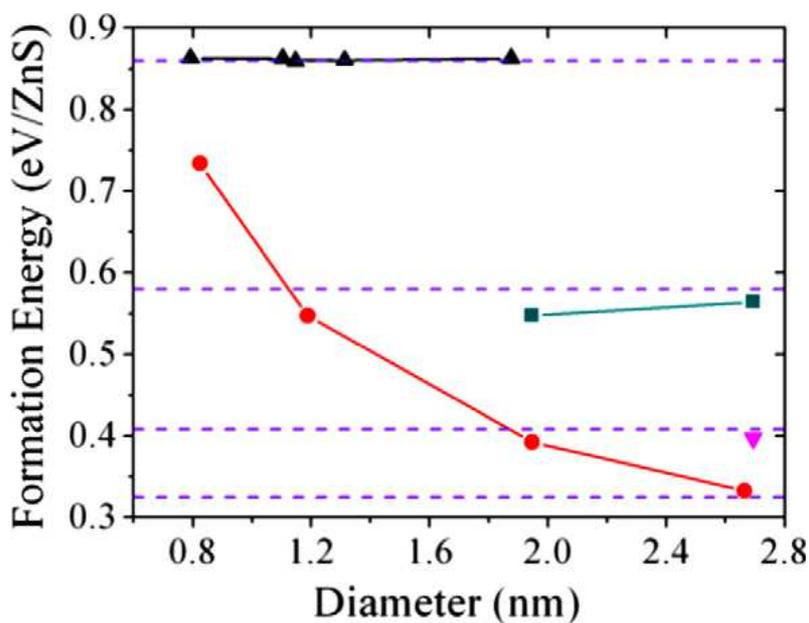


FIGURE 3.7 – Énergie de formation de nanofils de ZnS en fonction du diamètre du tube (Cercle plein en rouge), les nanotubes monoparois (Triangle noir), les nanotubes à double parois (Carrés en vert) et des nanotubes à paroi triple (Triangle violet). Les lignes en pointillés représentent l'énergie des nanofeuillets de ZnS contenant respectivement un à quatre couches atomique (Source :[30]).

3 Différentes propriétés des nanostructures de ZnS

Les propriétés optiques du sulfure de zinc ont fait l'objet d'études en luminescence [33], en absorption [34], en résonance paramagnétique électronique [35], en émission électronique par excitation de rayons X [36] et en diffusion de la lumière [37].

Bien qu'il y ait eu de nombreuses applications de ce matériau dans plusieurs domaines, en absorption [34], en résonance paramagnétique électronique [35], en émission électronique par excitation de rayons X [36] et en diffusion de la lumière [37], mais nous allons nous concentrer sur les propriétés les plus importantes notamment la luminescence, la photoluminescence, la cathodoluminescence, l'électroluminescence, l'électrochimiluminescence, la thermoluminescence.

3.1 Luminescence

La luminescence est la génération de lumière [38], c'est la propriété qu'ont certaines substances de restituer sous forme de photons d'énergie $q = hu$ d'origine non thermique (c'est-à-dire que l'on ne considère pas l'incandescence comme un phénomène de luminescence) une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation de type divers. Il s'agit donc de la désactivation d'une molécule excitée vers un état énergétique moins élevé.

La luminescence diffère selon la nature du corps émetteur car elle trouve son origine dans le cœur des atomes et des molécules de ce corps car ceux-ci absorbent de l'énergie (venant de l'environnement ou fournie par une source d'énergie) et passent alors dans un état dit «excité», avant de revenir à leur état initial en émettant de la lumière. Les Led, les objets fluorescents ou phosphorescents, les vers luisants sont des exemples de luminescence.

La figure 3.8 présente un exemple commun de luminescence suite à une collision interatomique. Dans les tubes appelés communément "néon", une tension excitatrice (électrique) ionise les atomes du gaz (argon+mercure) qu'ils contiennent. Les électrons arrachés lors de cette ionisation entrent en collision avec d'autres atomes de mercure dans un état excité. Leur désexcitation produit un rayonnement UV qui ne traverse pas le verre (état métastable). Ces rayonnements UV excitent alors la poudre fluorescente se trouvant sur la paroi des tubes. Ensuite, cette poudre se désexcite en émettant de la lumière visible.

3.2 Photoluminescence (PL)

Elle existe sous deux formes :

- L'émission visible de nanostructures ZnS,
- l'émission de rayons UV de nanostructures ZnS.

Lorsque en passant par un état métastable à la suite d'une collision interatomique (peu probable). La luminescence est qualifiée de fluorescente ou de phosphorescente selon le fait que le phénomène cesse ou persiste lorsque la source d'excitation est coupée. Donc la



FIGURE 3.8 – Exemple de luminescence causée par une collision interatomique

fluorescence et la phosphorescence sont deux formes de photoluminescence. La distinction entre la fluorescence et la phosphorescence est la suivante : dans le cas de la fluorescence, l'état excité atteint lors de l'absorption de lumière est l'état à partir duquel il y a émission de lumière, alors que dans le cas de la phosphorescence, les espèces passent de l'état excité initial atteint lors de l'absorption - à un autre état excité, et c'est à partir de cet état intermédiaire qu'elles retournent à l'état fondamental en émettant de la lumière. C'est pourquoi la phosphorescence est visible plus ou moins longtemps après interruption de l'illumination. La figure 3.9 illustre la différence entre la fluorescence et la phosphorescence.

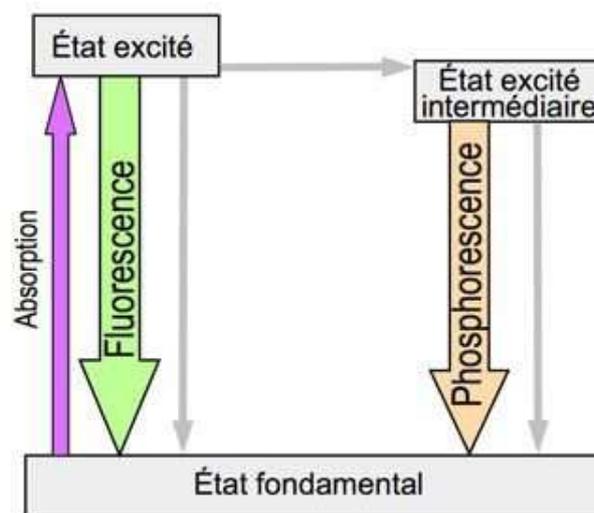


FIGURE 3.9 – Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski montrant la différence entre la fluorescence et la phosphorescence.

3.2.1 Applications

- **En science des matériaux**, la photoluminescence est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou Isolants,

en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau (l'énergie de bande interdite, la composition du matériau dans des alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes.

3.3 Cathodoluminescence (CL)

La cathodoluminescence (CL) est l'émission de lumière par un solide soumis à un bombardement électronique (rayon cathodique).

3.3.1 Applications

Elle a été couramment utilisée dans la vie de tous les jours par la télévision jusqu'à l'avènement des écrans plats LCD.

- **Les écrans cathodiques** c'est l'émission de lumière par des phosphores émettant différentes couleurs (rouge, vert, bleu) sous l'impact de trois faisceaux d'électrons.
- **Dans le domaine de la science des matériaux**, le phénomène de cathodoluminescence permet de mettre en évidence les variations spatiales des propriétés optiques locales d'un matériau non métallique et conduit à une technique de caractérisation couramment utilisée pour l'étude des propriétés locales des matériaux semi-conducteurs et les isolants.
- **Dans le domaine de spectroscopique**. La cathodoluminescence est une méthode de spectroscopique qui permet l'identification, à l'échelle locale, des défauts ponctuels et des impuretés responsables des propriétés de luminescence d'un matériau. La longueur d'onde des photons détectés est située dans le domaine infrarouge (IR), visible et ultraviolet (UV) du spectre électromagnétique.

Les matériaux massifs ne sont pas les seuls à pouvoir être étudiés par cathodoluminescence. L'élaboration de couches épitaxiées, et surtout boîtes quantiques semi-conducteurs, a conduit à un fort accroissement de son utilisation.

3.4 Électroluminescence (EL)

L'électroluminescence est l'émission de lumière non thermique par un solide traversé par un courant électrique. On peut distinguer deux familles de dispositifs électroluminescents qui correspondent à deux processus physiques différents et qui mettent en jeu des matériaux de nature différente.

On peut en effet générer de la lumière soit par impact de centres luminogènes (comme l'ion Mn^{2+}) par des électrons de haute énergie (électroluminescence à haut champ), soit par recombinaison de paires électron-trou créées dans des semi-conducteurs inorganiques ou organiques. Donc l'électroluminescence se trouve sous deux formes, inorganique et

organique, chaque forme a son domaine d'application.

3.4.1 Applications

- **Les Ledes inorganiques.** On les trouve dans les feux de signalisation, feux arrière de véhicules, panneaux de signalisation, lampes de poche, etc. L'acronyme Led signifie Light Emitting Diodes (en français diodes émettrices de lumière ou diodes électroluminescentes). La couleur de la lumière émise par une Led dépend de la nature du semi-conducteur. L'attractivité des Led vient de leur faible consommation d'énergie et de leur remarquable longévité (30.000 à 80.000 heures).
- **Les écrans inorganiques électroluminescents** extra plats et robustes. Ils sont capables de fonctionner entre -40°C et 85°C . De plus, ils ont un très grand angle de vue (160°) et peuvent être transparents. Enfin, ils permettent une très grande résolution ($1\ \mu\text{m}$). Néanmoins, le marché de ces écrans est encore très limité. Cette limitation est due d'une part au mode de fonctionnement qui requiert la haute tension et l'emploi de circuits de commande (drivers) spécifiques coûteux. Les écrans EL inorganiques est aujourd'hui essentiellement professionnel (domaines médical et militaire, instrumentation, systèmes de contrôle, aviation, etc.).
- **Les Diodes EL organiques** sont qualitativement semblables à celles des diodes inorganiques, mais les tensions de seuil sont nettement plus faibles (de l'ordre de 3 V) et les luminances crêtes sont beaucoup plus élevées (quelques dizaines de milliers de cd/m^2).
- **Les premiers afficheurs EL organiques** Ils sont bichromes (bleu et vert) et ont une durée de vie annoncée de 10000 heures.

3.5 Électrochimiluminescence (ECL)

L'électrochimiluminescence, ou luminescence électrogénérée, est un procédé où des espèces chimiques générées au niveau des électrodes participent à des transferts d'électrons. Ces transferts d'électrons hauts en énergie vont permettre à des molécules particulières, de type luminophore, d'atteindre leur état excité et ensuite d'émettre de la lumière sous forme de photons en retournant à leur état fondamental. L'électrochimiluminescence permet la détection et la mesure d'une substance biologique ou chimique dans un échantillon.

3.5.1 Applications

L'électrochimiluminescence (ECL) a reçu un intérêt considérable pour de larges applications en raison du potentiel remarquable de sensibilité et extrêmement large plage dynamique. Au cours des dernières années, en raison des propriétés physiques uniques (structurales, électroniques, magnétiques et optiques) et chimiques (catalytiques) des nanomatériaux (NMS), de grands efforts ont été faits pour enquêter sur leur application

dans la ECL.

L'application de ECL est très spécifique, dans le domaine médicale (les techniques d'imagerie ECL, microscopie à ECL), à la détection d'ADN, capteur ECL colorimétrique, biocapteurs (La possibilité de faire les analyses avec de très petits volumes avec une grande sensibilité).

3.6 Thermoluminescence (TL)

La thermoluminescence repose sur l'étude de la radioactivité naturelle et la capacité des cristaux contenus dans un objet à accumuler les effets de cette irradiation. La thermoluminescence correspond à l'émission de lumière (luminescence) provoquée par un apport d'énergie sous forme thermique. Le phénomène de thermoluminescence peut être diffusé en deux phases :

- Une phase de remplissage des pièges où sous l'effet des rayonnements, les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction puis « tombent » dans les pièges situés dans la bande interdite.
- Une phase d'émission de luminescence où, sous l'effet d'une augmentation de la température, les électrons repassent dans la bande de conduction puis redescendent dans la bande de valence en émettant des photons lumineux. Ceux-ci constituent le signal de thermoluminescence.

Donc l'intensité de la thermoluminescence est directement liée à la dose de rayonnement reçue par le matériau. La thermoluminescence est utilisée pour évaluer l'ancienneté de certains échantillons archéologiques (poteries, des tuiles, monnaies, etc.).

Nous récapitulons dans le tableau 3.4, les divers types de luminescence et leur origine.

Type de luminescence	Mode d'excitation	Exemple
Photoluminescence (fluorescence, phosphorescence)	lumière ou UV	colorants fluorescents azurants optiques
Electroluminescence	Champ électrique	LED
Chimiluminescence	réaction chimique	bâtons lumineux
Bioluminescence	réaction enzymatique	vers luisants, lucioles
Cathodoluminescence	électrons accélérés	tube cathodique
Radioluminescence	RX, rayonnement α, β, γ	écran de radioscopie X
Triboluminescence	frottement, rupture, déformation	sucre frotté ou broyer
Sonoluminescence	ultrasons	crevettes claquantes
Thermoluminescence	élévation de température	datation archéologique d'objets

TABLE 3.4 – Les divers types de luminescence et leur origine

4 Conclusion

La dernière décennie a vu des progrès remarquables dans les activités de recherche conduisant à d'énormes découvertes sur les nanostructures à base de ZnS qui ont trouvé des applications dans des domaines clés. Le sulfure de zinc (ZnS) est l'un des premiers semi-conducteurs découverts [19]. Il a toujours montré de remarquables propriétés fondamentales polyvalentes et une promesse pour de nouvelles applications y compris des diodes électroluminescentes (LED), l'électroluminescence, écrans plats, fenêtres infrarouges, capteurs, lasers, et biodispositifs, etc. Certaines propriétés se rapportent à ZnS sont uniques et avantageuses par rapport à ZnO, pour en nommer quelques uns, ZnS a une plus grande largeur de bande interdite 3.72 eV et 3.77 eV (pour de zinc blende (ZB) et wurtzite hexagonale (WZ) ZnS, respectivement) pour ZnO (3.4 eV).

Les nanostructures ZnS jouent un rôle clé sur le développement des cellules solaires photovoltaïques. Des progrès très récents sont mis en évidence pour l'amélioration des propriétés des structures divers de ZnS, lui ont permis de trouver de nouvelles applications potentielles, telles que les dernières réalisations en utilisant les différentes nanostructures ZnS comme émetteurs de champ, transistors à effet de champ (FET), les conducteurs de type p, catalyzators, la lumière UV et des capteurs chimiques (y compris les capteurs de gaz), les biocapteurs et les nanogénérateurs. Les nanostructures ZnS sont aussi des objets idéaux pour la fabrication de nanocapteurs de haute performance pour des applications biomédicales, tels que des capteurs de force, des capteurs d'écoulement de sang et des capteurs de détection du cancer en raison de leurs excellentes propriétés de fluorescence et de non toxicité. Il y a aussi des avantages uniques de nanostructures ZnS, les Capteurs de lumière UV, ces derniers mesurent la puissance ou l'intensité du rayonnement UV incident.

Méthodes générales de déposition et de caractérisation de couches minces

1	Introduction aux Couches minces	37
2	Méthodes générales de dépôt de couches minces	37
2.1	Méthodes physiques	37
2.2	Méthodes chimiques	45
3	Différentes techniques de caractérisations	50
3.1	Caractérisation des propriétés optiques	50
3.2	Caractérisation des propriétés structurales et morphologiques	55

1 Introduction aux Couches minces

Les couches minces représentent un secteur important dans le développement industriel de nouveaux matériaux. Le contrôle de plus en plus précis des paramètres intervenant lors du dépôt et une meilleure compréhension des processus de croissance des matériaux en couches minces ont favorisé le développement industriel de ces matériaux [1,2]. Les couches minces occupent une place de choix. Elles ont de multiples applications en particulier dans le domaine d'électronique et médicale.

Une couche mince est un élément dont une des dimensions, l'épaisseur, est nanométrique, soit donc quelques atomes ou dizaines d'atomes. Ce sont des matériaux bidimensionnels et cette bidimensionnalité entraîne une modification des propriétés physiques par rapport aux matériaux massifs (exemple : apparition de propriétés quantiques par confinement des électrons dans un plan).

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. La figure 4.1 résume ces différentes méthodes. Nous détaillons par la suite, chacune de ces méthodes.

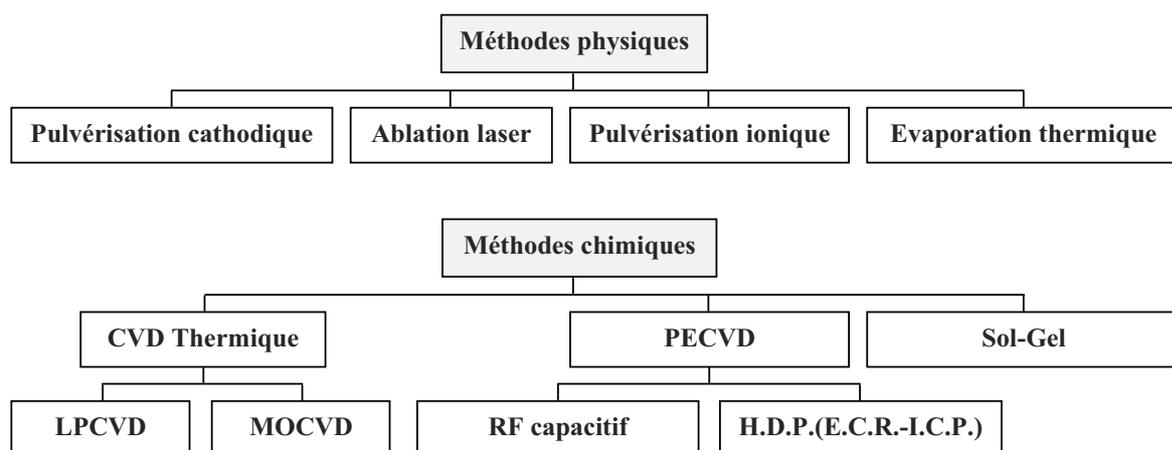


FIGURE 4.1 – Méthodes d'élaboration de couches minces

2 Méthodes générales de dépôt de couches minces

2.1 Méthodes physiques

2.1.1 Pulvérisation cathodique ou sputtering

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions, à arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat. Avant le procédé de pulvérisation cathodique était classé comme non productif, jusqu'au développement du «système diode» (diode radiofréquence, triode, cathode magnétron, etc.) qui permet d'augmenter la qualité et surtout la vitesse de dépôt. Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient maintenant

d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont peu performants au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais ils sont plus simples à mettre en œuvre que d'autres procédés et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. La cible dans ce cas est portée à un potentiel négatif (la cathode) comme indique la figure 4.2, d'où le nom de pulvérisation cathodique [39].

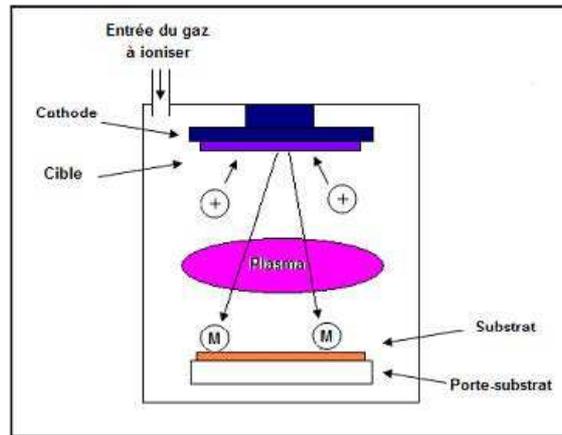


FIGURE 4.2 – Pulvérisation cathodique

Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation d'un matériau cible est gouvernée par des phénomènes électrochimiques. Les atomes de la cible sont éjectés dans un gaz ionisé (inerte ou réactif). Sous une pression dans l'enceinte, le champ électrique créé par une haute tension entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit formant ainsi un plasma. Les ions présents dans le plasma sont attirés par la cathode, et par transfert de quantité de mouvement éjectent des atomes de la cible. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur le substrat, sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi la décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique. La pulvérisation par un gaz réactif sous vide (pression d'environ 10^{-3} Pa) est souvent utilisée pour les dépôts de composés tels que les nitrures, les carbures, les oxydes, et les sulfures.

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- La pression du gaz partiel ;
- La composition du gaz partiel ;
- La puissance appliquée sur la cible ;
- La tension de polarisation du porte-substrat ;
- La densité de courant ;
- L'angle d'incidence des particules de bombardement ;
- La présence ou non des champs magnétiques ;

— La pression du gaz partiel.

Procédé diode

Le plasma est créé par une décharge électrique dans le gaz introduit entre deux électrodes (figure 4.3) : une cathode (cible) et une anode (porte-substrat).

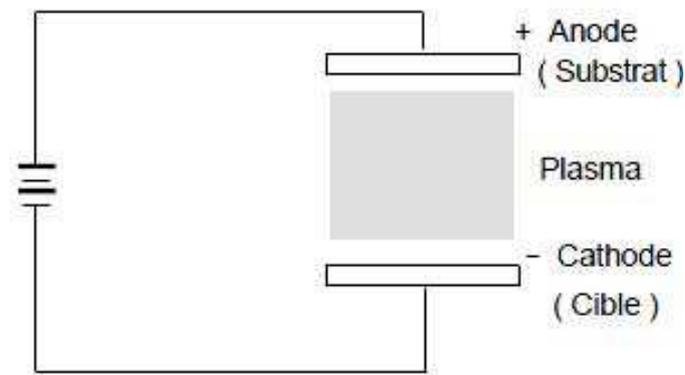


FIGURE 4.3 – Système de pulvérisation cathodique Diode

Procédé triode

Pour faciliter l'alimentation du plasma en électrons additionnels, on peut ajouter un filament chaud jouant le rôle d'une anode (3^{me} électrode pour le plasma). En appliquant une polarisation négative au fil par rapport au plasma, on éjecte les électrons émis thermiquement par celui-ci. Il faut maintenir cette tension aussi faible que possible pour limiter la pulvérisation du filament (ce qui correspond environ à 10 à 50 V). Cette technique permet de réduire la pression de travail et/ou réduire la puissance d'alimentation du plasma par la cible. La figure 4.4 illustre cette technique.

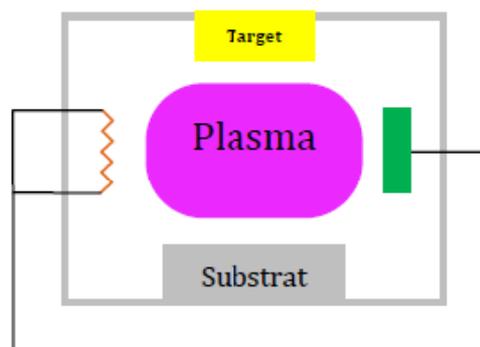


FIGURE 4.4 – Système de pulvérisation cathodique triode

Pulvérisation cathodique magnétron

L'avantage principal de cette technique est qu'un plasma dense peut être formé près de la

cathode à basse pression ($< 0.7 \text{ Pa}$). Les ions peuvent alors être accélérés du plasma à la cathode avec des pertes d'énergie moindres. De plus, cette technique présente l'avantage de reproduire pratiquement à l'identique en couche mince la composition initiale de la cible. Elle offre aussi la possibilité de pouvoir déposer des films dont la composition, la structure, l'adhérence, l'épaisseur ou encore l'homogénéité sont contrôlables, du moins sur substrats plans. Par contre, le fait de déposer des films ultra minces homogènes sur substrats cylindriques demande une adaptation des systèmes internes du réacteur. La figure 4.5 illustre cette technique.

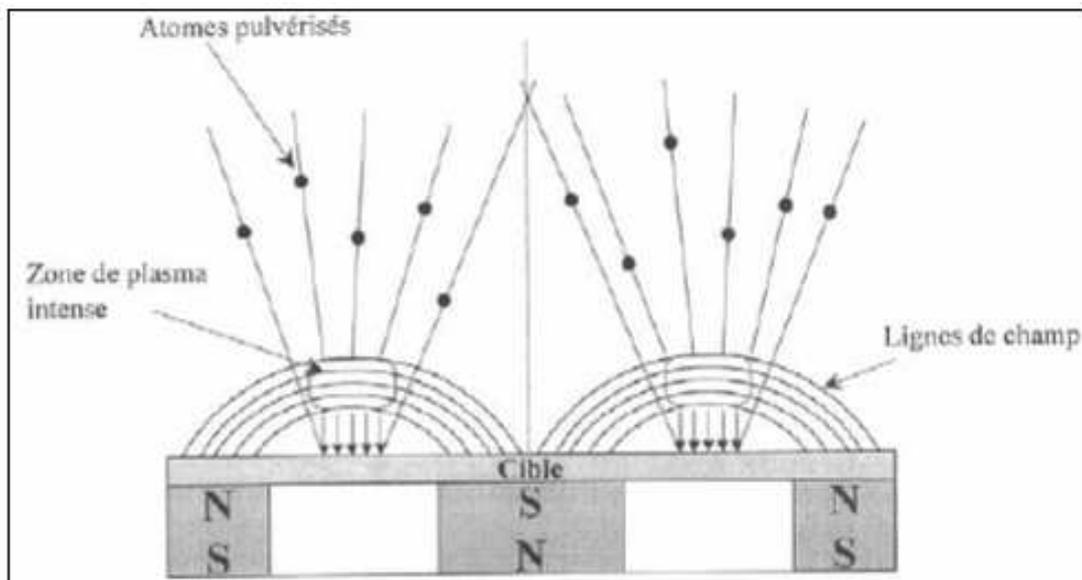


FIGURE 4.5 – Système de pulvérisation cathodique magnétron

Le bombardement ionique avant le dépôt est utilisé pour le nettoyage de la surface du substrat. Alors que le bombardement durant le dépôt modifie la structure, la morphologie et les propriétés de la couche déposée.

2.1.2 Pulvérisation ionique

La pulvérisation ionique est aussi appelé implantation ionique ou dépôt assisté par ionisation (Ion Assited Deposition-IAD). Le phénomène de pulvérisation ionique, c'est l'éjection d'atomes ou groupes d'atomes d'une cible bombardée par une particule énergétique. La technique a été initialement utilisée en 1964 pour l'amélioration de l'adhérence, le recouvrement et l'uniformité ainsi que la densification des couches PVD. Elle est utilisée par la suite pour améliorer les réactions chimiques dans l'élaboration des dépôts composés. Plus tard, le dépôt ionique s'est avéré utile pour contrôler les propriétés de couches CVD telles que la densité et les contraintes résiduelles.

Principe de la pulvérisation ionique

Le transfert de l'énergie de l'ion incident quand une particule énergétique atteint une cible constituée d'atomes, elle interagit par répulsion électrostatique avec des atomes de la cible. Ces interactions sont appelées chocs ou collisions. Pendant un choc, une partie de l'énergie de la particule incidente est alors transférée de façon élastique à l'atome atteint. En première approximation on peut considérer que ces collisions sont dues aux répulsions électrostatiques entre les noyaux de la particule [40] incidente et de l'atome de la cible. Ce phénomène a été compris par Rutherford [41] dans le cas de la diffusion de Rutherford. On considère alors la répulsion entre les atomes positivement chargés. Mais pour les faibles énergies que l'on considère, les charges positives des noyaux sont partiellement écrantées par les nuages électroniques respectifs de la particule incidente et de l'atome de la cible.

Il existe deux versions courantes d'implantation ionique :

- L'implantation ionique à base de plasma : la source d'évaporation est couplée avec un plasma réactif ou inerte. Le plasma non réactif est employé pour ioniser les particules évaporées et pour les accélérer vers le substrat qui est polarisé négativement. Le substrat est ainsi bombardé par des ions énergétiques. Cet apport d'énergie aux ions permet l'obtention d'un dépôt plus dense et une meilleure adhérence. Le milieu plasma joue le rôle d'un pont entre le substrat et la cible afin de réduire le parcours des atomes et accroître la cohésion de leur trajectoire vers le substrat.
- Dans le dépôt ionique à vide : la couche est déposée dans le vide et le bombardement provient d'une source d'ions (canon à ions) ainsi, la source d'évaporation et la source d'ions énergétiques de bombardement peuvent être séparées. Ce procédé est souvent appelé dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD).

Le bombardement ionique avant le dépôt est utilisé pour le nettoyage de la surface du substrat. Alors que le bombardement durant le dépôt modifie la structure, la morphologie et les propriétés de la couche déposée. Il permet d'obtenir une bonne adhérence et densité du dépôt, mais favorise la croissance colonnaire des couches et augmente les contraintes internes du revêtement. Cette technique est avérée utile pour des applications en tribocorrosion. La figure 4.6 explique le principe de dépôt ionique.

2.1.3 Procédé de dépôt par Ablation laser (PLD)

L'idée d'utiliser l'énergie photonique pour évaporer une cible solide afin de déposer un film mince n'est pas nouvelle. Le dépôt par ablation laser (PLD) fut en effet expérimentée pour la première fois en 1965 par Smith et Turner [42] peu de temps après l'apparition des lasers. La PLD est une technique conceptuellement simple : un faisceau laser pulsé intense passe par la fenêtre optique d'une chambre à vide et est focalisé sur une cible qui peut être solide ou liquide. L'énergie est partiellement absorbée et si la densité d'énergie (fluence) est supérieure au seuil de claquage du matériau, l'interaction laser-matériau résulte en la création d'un plasma constitué d'espèces partiellement ionisées dirigé perpendiculairement

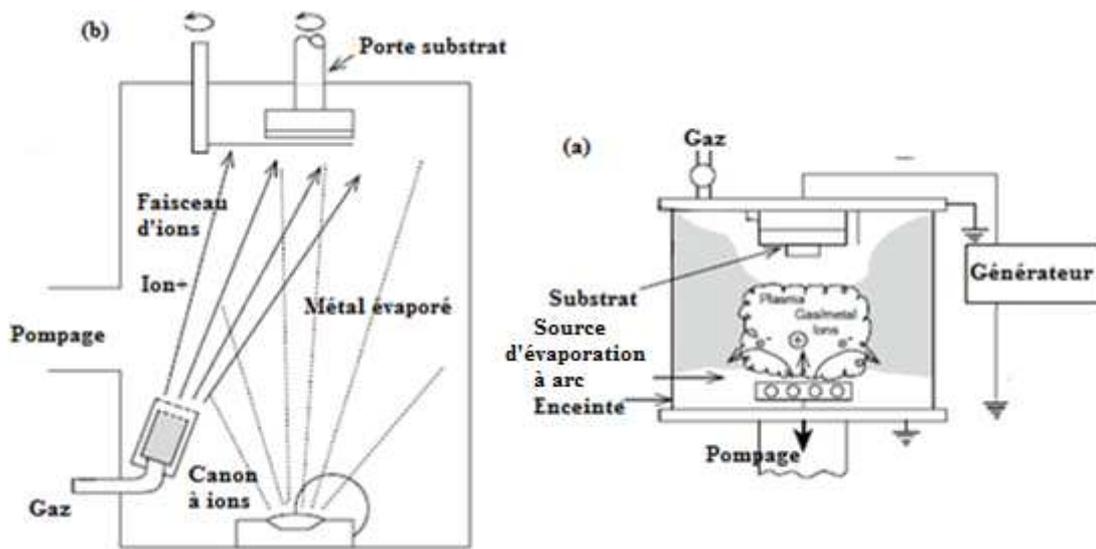


FIGURE 4.6 – Principe de dépôt ionique, a) dépôt ionique à base de plasma, b) dépôt ionique à vide.

à la surface de la cible. Un substrat est placé face à la cible à une certaine distance de celle-ci et les espèces du plasma s'y condensent. Il s'en suit donc la nucléation et la croissance du film. La figure 4.7 illustre cette technique.

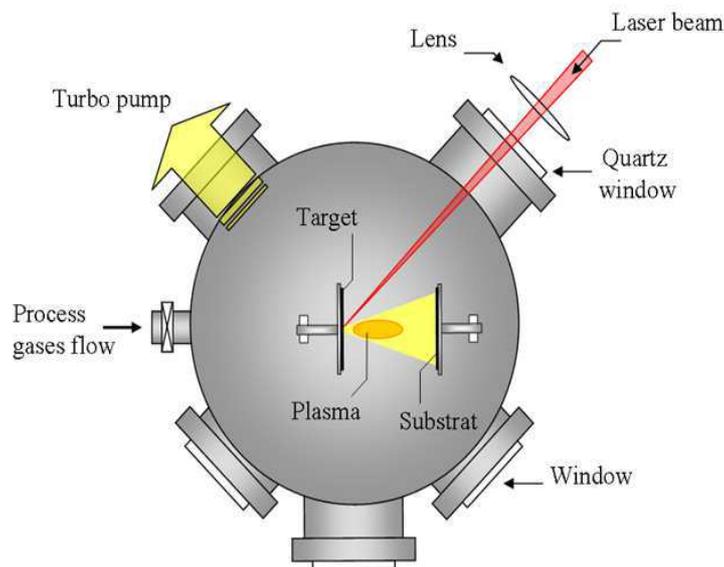


FIGURE 4.7 – Système d'ablation laser

Les principes de dépôt par ablation laser sont les suivants :

- L'interaction laser-cible ;
- La désorption et formation du panache ;
- L'expansion du panache ;
- La croissance du film.

Les principaux équipements de cette technique sont les suivants :

- Sources laser.
- Enceintes de dépôts.

Les différents matériaux développés sont :

- Films organiques.
- Films inorganiques d'oxydes et fluorures.
- Films et nanoparticules métalliques.
- Multicouches.

2.1.4 Évaporation thermique sous vide avec source résistive

Principe de la méthode

L'évaporation thermique sous vide est une technique très utilisée pour réaliser le dépôt de matériaux purs qui ne peut être réalisé qu'en atmosphère raréfiée, sans autres éléments avec qui ils pourraient se recombinaer dans le vide. Cette technologie permet de maîtriser de façon très précise les épaisseurs déposées. Elles sont également très reproductibles et de surcroît très propres. Aucun effluent ou autre ne sort de l'équipement. Ainsi l'échauffement sous vide permet à la matière d'atteindre son point de fusion puis, dans un second temps son point de vaporisation sous une pression de vapeur typique de 10^{-2} Torr pour obtenir des vitesses de dépositions utiles [43]).

Le film mince est obtenu par une condensation de la vapeur du matériau sur la surface du substrat. La température pour l'évaporation a le rôle du maintien de la charge du matériau à des températures suffisamment hautes pour obtenir la pression de vapeur désirée [44]. La chaleur d'évaporation est obtenue dans ce cas par effet Joule par un courant de typiquement quelques centaines d'ampères est passé dans la matière à évaporer via la source. Les travaux de E.Honig [45] (voir le tableau 4.1) donnent quelques températures qu'il faut atteindre pour obtenir la pression de vapeur voulue. À noter que le tungstène est couramment utilisé dans la fabrication de sources.

symbole	métal	température en (K) pour atteindre pression de vapeur			
		10^{-8} Torr	10^{-6} Torr	10^{-4} Torr	10^{-2} Torr
Al	Aluminium	958	1085	1245	1490
Ag	Argent	847	958	1105	1300
Au	Or	1080	1220	1405	1670
Ti	Titane	1335	1500	1715	2010
W	Tungstène	2390	2680	3030	3500

TABLE 4.1 – Pression de vapeur en fonction de la température pour quelques métaux communs

Qualité de vide

La distance X qui sépare le substrat du matériau à évaporer est parcourue par les atomes arrachés du matériau au cours de l'évaporation, ces derniers entrent en collision avec certains nombre de molécules du gaz résiduel de la chambre à vide. Ces collision modifient la vitesse de la direction des atomes du matériau. Plus le nombre de collisions est grand, plus faible est la probabilité d'avoir un film homogène sur le substrat. Le pourcentage de particules du métal, ψ qui arrive au substrat sans subir de collisions est donné par [46] :

$$\psi = 100 \exp \left(- \frac{X(cm)P(Torr)}{5 \times 10^{-3}} \right) \quad (4.1)$$

Autant que la pression de la chambre est faible le pourcentage de particules du métal, ψ , sera grand. Pour un vide de 10^{-5} Torr, la distance entre le substrat et le matériau à évaporer est de 25 cm, les atomes arriveront sans subir de collisions. Ce critère n'est pas suffisant, car pour un vide de 8×10^{-7} Torr, la surface subit un bombardement des molécules du gaz résiduel avec un taux de $10^{14} - 10^{15}$ molécules $cm^2 s^{-1}$ (Principe de la théorie cinétique des gaz). Donc Ce taux suffit pour couvrir la surface par une monocouche en une seconde [47].

Les éléments comme le N_2 , O_2 , vapeur d'eau qui proviennent de l'atmosphère sont la cause de l'existence du gaz résiduel dans la chambre a vide. le dégazage des surfaces du système à vide [43], la contamination du film par les molécules du gaz résiduel, ainsi que des hydrocarbures issus du reflux d'huile de la pompe à diffusion [48] pendant le dépôt influent sur la qualité du film.

En conclusion, pour s'assurer de minimiser la contamination du film lors du dépôt, un vide au minimum aussi bon que 10^{-7} Torr est requis [43].

Phénomène d'évaporation

Hertz et Knudsen ont formulé une équation avec laquelle ils sont arrivés à interpréter le phénomène d'évaporation, par la suite Langmuir a démontré que cette équation était valide pour le cas de l'évaporation à partir d'une surface solide [44]. Cette équation stipule que le taux d'atomes par unité de surface E qui passent de la phase condensée à la phase gazeuse est donné par [43] :

$$\phi = \alpha(2\pi mk_B T)^{-\frac{1}{2}}(p^* - p) \quad (4.2)$$

où :

- α est le coefficient d'évaporation qui prend des valeurs entre 0 et 1 [49],
- m est la masse molaire de l'élément évaporé,
- k_B est la constante de Boltzmann,
- p^* est la pression de vapeur de l'élément à la température T ,
- p est la pression dans la chambre à vide.

Le taux en masse évaporée par unité de surface est donnée par :

$$\Gamma = \alpha \left(\frac{m}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} (p^* - p) \quad (4.3)$$

Pour les matériaux à une pression de vapeur de 10^{-2} Torr, ce taux est de l'ordre de 10^{-4} gcm^2s^{-1} [50].

Problème de l'uniformité d'épaisseur

L'émission des atomes ne se fait pas uniformément dans toutes les directions, mais suit la loi du cosinus de Knudsen qui veut que le taux le plus élevé d'évaporation se fasse à la normale à la surface [44]. Le film résultant de la condensation de ces atomes sur un substrat plan se trouvant à une distance r d'un élément de surface dA (voir la figure 4.8), aura une distribution de masse par unité de surface de la forme [43] :

$$\frac{dm}{dA} = \frac{m}{\pi r^2} \cos \Phi \cos \theta \quad (4.4)$$

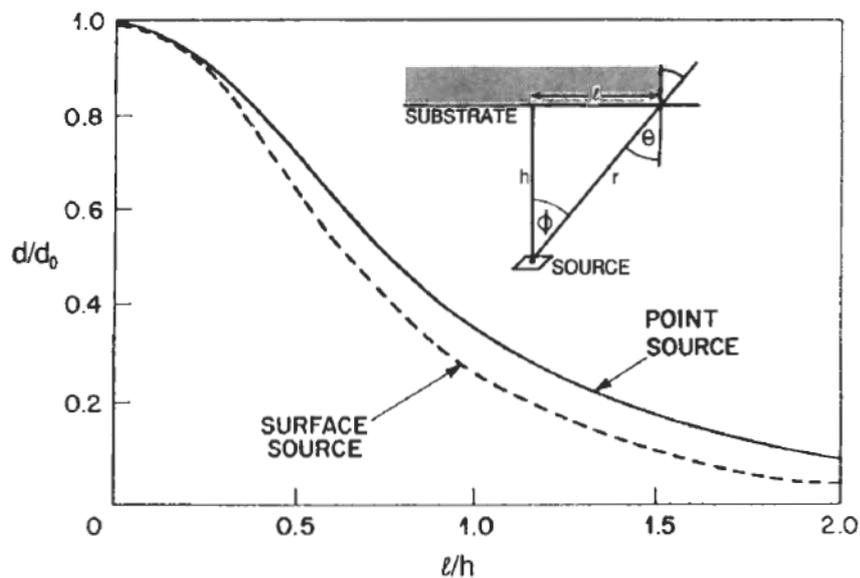


FIGURE 4.8 – Uniformité de l'épaisseur du film pour le cas d'une source surfacique ou ponctuelle (Source :[50])

Si la source est ponctuelle, la distribution aura la forme suivante :

$$\frac{dm}{dA} = \frac{m}{\pi r^2} \cos \theta \quad (4.5)$$

La croissance du film se fait préférentiellement dans la direction du flux de vapeur [51] et donc en fonction de l'angle d'incidence de la vapeur avec la surface. Ainsi, l'uniformité du film dépend de facteurs géométriques comme la position de la source par rapport au substrat, la forme de la surface du substrat et la distribution angulaire du flux de vapeur

issu de la source [52]. D'autre part, l'influence de la forme de la source sur l'uniformité de l'épaisseur a été étudiée [53].

Différentes solutions ont été proposées pour maximiser l'uniformité de l'épaisseur. Des méthodes qui consistent à faire tourner le substrat autour d'un axe [51], ou sur deux axes [54], ont été reportées. Une rotation du substrat autour de la source selon le modèle planétaire (le substrat posé à une certaine distance à la verticale de la source, tourne autour d'un axe qui passe par son centre en même temps qu'il décrit un cercle autour d'un axe qui passe par le centre de la source) a donné une variation de l'épaisseur de moins de $\pm 0.5\%$ [55, 56]. Une autre méthode consiste à mettre le substrat en rotation autour d'un axe passant par son centre et celui de la source, un masque ayant une forme appropriée est placé entre les deux et décrit lui aussi un mouvement de rotation autour d'un axe parallèle au premier axe mais décalé d'une certaine distance. Avec ce dispositif une différence d'épaisseur de $\pm 0.1\%$ sur un diamètre de substrat de 20 cm a été atteinte [57].

Assurer l'uniformité de l'épaisseur est important car l'indice de réfraction du film mince dépend de son épaisseur [58]. La variation d'épaisseur tolérée pour les films réfléchissants dans les miroirs des télescopes astronomiques est de 5% sur toute la surface du miroir [59, 60].

Les Sources d'évaporation

Un large éventail de sources résistives est disponible. Celles-ci peuvent être faites de feuilles de tantale, de tungstène ou de molybdène en des formes variées [61]. Il existe aussi des sources en filament de tungstène. Elles sont très utilisées pour évaporer des éléments comme le Al, Cu, Au etc.[62]. Toutefois le métal en fusion dans la source peut diminuer sa résistance électrique; c'est pourquoi des sources avec un dépôt protecteur de Al_{2O_3} sont proposées [44]. Mis à part les sources en filament de tungstène, la plupart des sources ont été conçues pour évaporer les métaux vers le haut. Cependant il existe des sources en boîte en tantale développées spécialement pour évaporer le SiO [46]. Ce type de sources existe aussi dans des configurations qui permettent une évaporation vers le bas. Enfin, il est à noter que les matériaux constituant la source peuvent causer la contamination du film.

Techniques d'évaporation thermique

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en tungstène dans lequel passe un courant fort avec une basse tension (400 A, 5 V, courant alternatif). Sous l'effet Joule, la nacelle chauffe et amène le matériau à son point de fusion, puis d'ébullition. Le parcours des molécules évaporées est représenté par des flèches. On voit que ça forme un cône. La figure 4.9 illustre ce phénomène. La balance à quartz est utilisée pour contrôler l'épaisseur. Afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées (très faibles variations d'épaisseur), on déplace en permanence les substrats - le porte substrat est tournant.

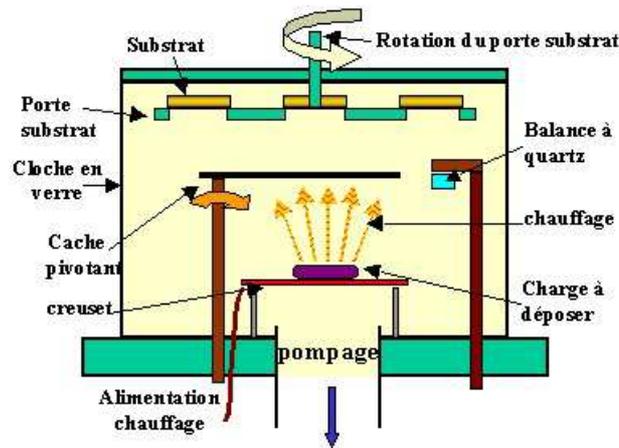


FIGURE 4.9 – Bâti de dépôt par évaporation thermique

2.2 Méthodes chimiques

2.2.1 CVD thermique

Introduction

Le dépôt chimique en phase vapeur, encore appelée "Chemical Vapour Deposition" (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz le plus souvent hydrocarbures, hydrures mais aussi fluorures, chlorures, bromures, iodures, organométalliques (y compris les carbonyles) [63], ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé [64, 65, 66].

Le dépôt chimique en phase vapeur, c'est le dépôt le plus utilisé dans l'industrie micro-électronique pour réaliser des couches minces. Par rapport aux autres méthodes comme la sublimation ou l'évaporation, une très grande variété de matériaux peut être déposée par CVD, car beaucoup de précurseurs sont disponibles sur le marché. De plus, on ne travaillant pas sous (ultra) vide mais avec une phase gazeuse à pression réduite (20 mbar à 500 mbar), les vitesses de croissance sont plus rapides qu'avec les autres méthodes. Les couches déposées présentent aussi une grande uniformité de composition et d'épaisseur ce qui permet d'utiliser des substrats de grande surface.

Principe de fonctionnement

Un réacteur CVD, présenté par la figure 4.10 est un réacteur ouvert qui fonctionne sur le principe suivant :

- Un tube en quartz est maintenu à pression constante (de 20 mbar à 1000 mbar) grâce à l'équilibre entre les injecteurs de gaz et le système de pompage.
- Dans la grande majorité des cas, le tube est parcouru par un mélange entre un gaz porteur (inerte) et les précurseurs (réactifs). La présence de ce gaz porteur permet d'ajuster plus facilement les débits, en découplant le débit total et les débits des gaz réactifs.

- En amont de l'échantillon, on assure un flux de gaz laminaire très stable, parallèle à la surface. Les propriétés d'écoulement de ce flux sont très importantes car elles garantissent la qualité des dépôts obtenus.
- L'échantillon est thermostaté par un élément chauffant. L'homogénéité thermique est aussi très importante vis à vis de la qualité du dépôt.
- à la surface de l'échantillon, les précurseurs réagissent et on dépose le matériau souhaité. Le mélange gazeux (gaz porteur, précurseurs et leurs produits de décomposition) est ensuite entraîné vers le système de pompage.

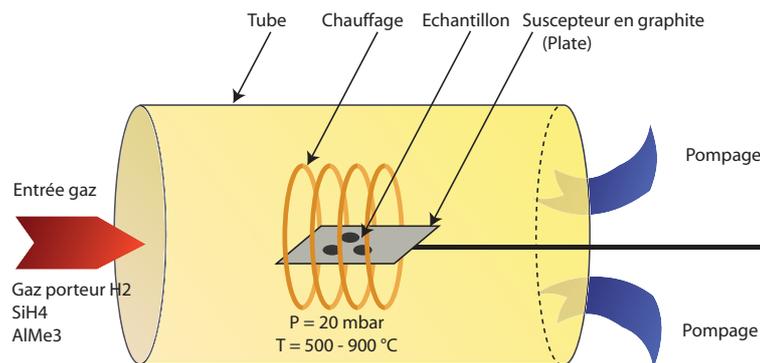


FIGURE 4.10 – Schéma type d'un réacteur CVD

La séquence des différentes étapes du dépôt est la suivante comme montrée sur la figure 4.11.

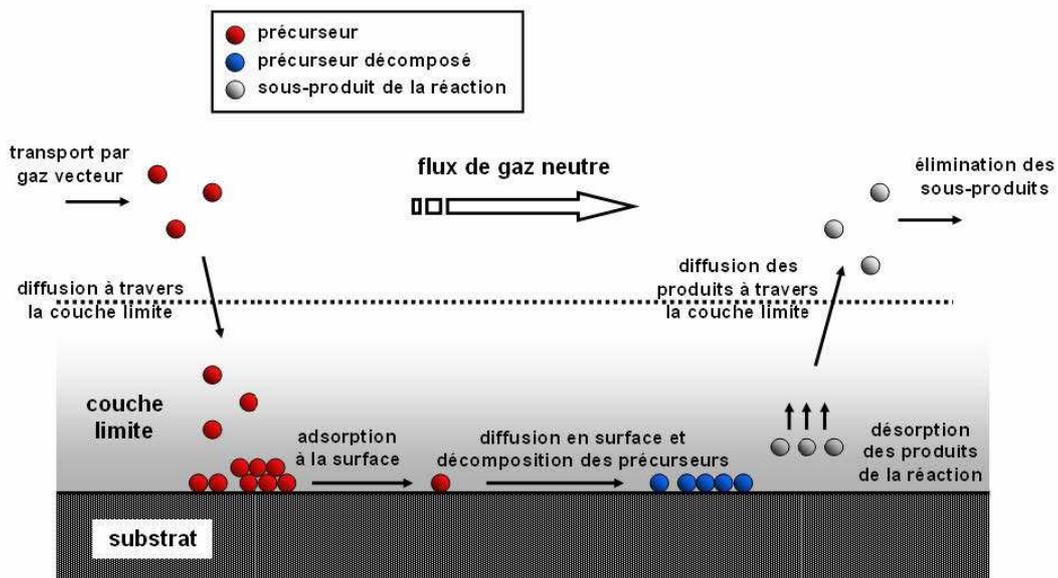


FIGURE 4.11 – Les différentes étapes du dépôt chimique en phase vapeur (dépôt CVD)

1. transport des différentes espèces gazeuses vers la surface
2. diffusion des différentes espèces gazeuses à travers la couche limite

3. adsorption de ces espèces sur la surface
4. décomposition des précurseurs gazeux sur le substrat, déplacement des espèces en surface, Incorporation dans le réseau
5. désorption des sous-produits gazeux de la réaction
6. diffusion des produits de la réaction à travers la couche limite
7. élimination des sous-produits de la réaction loin du substrat

2.2.2 CVD a basse pression (LPCVD)

La technique de LPCVD fait partie des méthodes de dépôt chimique en phase de vapeur à basse pression [67]. Celle-ci est parmi les techniques les plus utilisées pour la production de dispositifs de Si à large échelle tels que des MOSFETS, des transistors à couche mince ou des cellules solaires à grande surface. En 1996, Nakajima et al [68] furent parmi les premiers à appliquer cette technique pour l'élaboration des nc-Si. A ce jour on peut identifier deux méthodes principales de fabrication de ces nanostructures en utilisant cette technique : nanostructures déposées et nanostructures précipitées. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures plus élevées et la vitesse de dépôt est faible. Les pressions nécessaires peuvent être de 0.1 à 2 Torr. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôts les paramètres les plus importants sont la pression, la température et le type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépend la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques. Les résultats récents sur ces techniques ont montré qu'il était préférable de déposer le matériau silicium sous forme amorphe (température de dépôt autour de 550 °C) et de cristalliser ensuite la couche ainsi formée par un recuit thermique. Un type de réacteur LPCVD est illustré sur la figure 4.12.

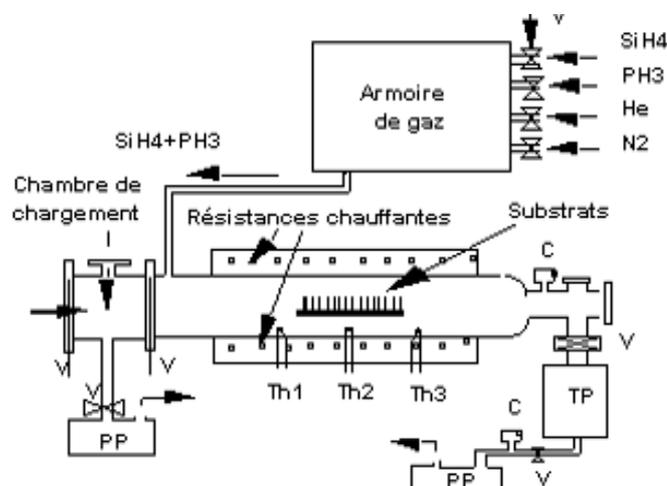


FIGURE 4.12 – Réacteur LPCVD pour déposer du polysilicium dopé au phosphore

2.2.3 MOCVD

La MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) est une technique héritée de la micro-électronique où de nombreux dépôts de surface sont réalisés en CVD (Chemical Vapor Deposition) à basse température (LT). C'est une technique de dépôt de couches minces d'atomes sur une tranche de semi-conducteur. On peut construire plusieurs couches, chacune d'une épaisseur contrôlée avec précision, pour créer un matériau qui possède des propriétés optiques et électriques spécifiques.

En utilisant cette technique, il est possible de construire une gamme de photodétecteurs et des lasers avec des semi-conducteurs et les appareils qui se trouvent au cœur de la révolution de l'information. La méthode MOCVD a été choisie par rapports aux autres méthodes en raison de sa flexibilité pour le contrôle des couches avec précision pour des applications spéciales ainsi que sa capacité à être étendue à la production à l'échelle industrielle avec facilité. On présente sur la figure 4.13 un exemple de diagramme de fonctionnement de bâti MOCVD à parois froides avec un système de chauffage du substrat [69]. Cette installation comprend une partie correspondant à la distribution des gaz, un réseau de saturateurs permettant d'obtenir les organo-métalliques sous forme gazeuse en utilisant le gaz porteur (ici, l'azote), un bâti comprenant l'enceinte de réaction avec l'arrivée des gaz, le porte substrat pouvant se déplacer, le chauffage du substrat régulé grâce à un thermocouple et un système de pompage permettant d'évacuer les gaz résiduels. La composition du gaz à la sortie des saturateurs dépend de la pression de vapeur de chaque composé précurseur et peut être ajusté par un réglage de la température de chaque saturateur. Cette étape de vaporisation des organo-métalliques peut être effectuée de diverses manières. Desu propose une méthode d'injection directe du liquide avec évaporation flash et mélange avec le gaz porteur juste avant d'entrer dans la chambre de CVD [69]. Il obtient une meilleure stabilité des précurseurs pendant la réaction chimique ce qui améliore la reproductibilité des résultats.

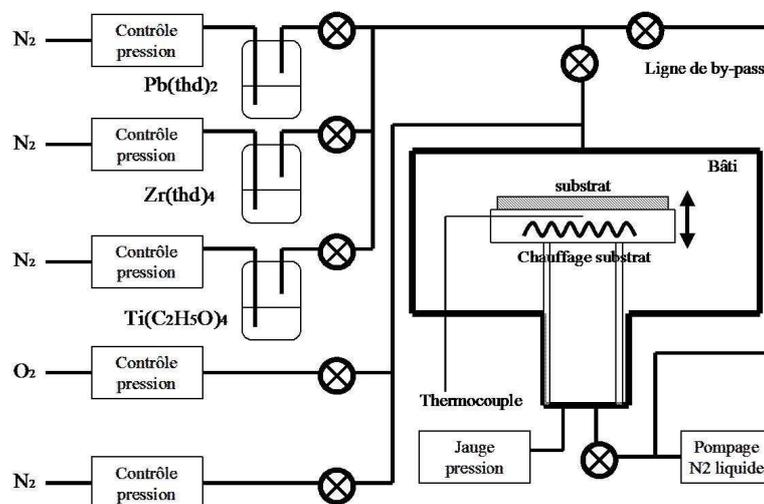


FIGURE 4.13 – Exemple de dépôt de PZT dans un bâti de MOCVD à parois froides

2.2.4 PECVD par plasma radio-fréquence (RF capacitif)

La littérature décrit généralement le plasma comme étant le quatrième état de la matière, et le plus répandu dans l'univers (plus de 99% de sa masse connue). D'un point de vue scientifique, les plasmas peuvent généralement être décrits comme des gaz quasi neutres, composés de particules chargées et non chargées, caractérisées par un comportement collectif [70]. Un plasma est obtenu lorsqu'une quantité d'énergie apportée à un gaz est suffisante pour causer l'ionisation de ce dernier. Cette source d'énergie est généralement électrique, mais elle peut également être optique (plume créée lors d'une ablation laser), thermique, etc. Dans le cas d'une excitation électrique, la majeure partie de l'énergie transférée est conférée aux électrons, qui entrent alors en collision avec les molécules du gaz. Si leur énergie est suffisante, ils fragmentent puis ionisent ces molécules, libérant des ions ainsi que des électrons supplémentaires. Donc Contrairement à la CVD classique, la PECVD permet de réaliser des dépôts sur des substrats chauffés à plus basse température, grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique de dépôt utilise un plasma de type « froid » hors équilibre thermodynamique local afin d'activer les réactions de dépôt CVD.

La technique du choix de la décharge radiofréquence pour la réalisation du réacteur PECVD dépendent des conditions expérimentales utilisées et notamment de la fréquence du courant imposé puisque celui ci définit la fréquence d'excitation lors des chocs électrons molécules.

Principe de la technique

Une source plasma à couplage capacitif est constituée de deux électrodes conductrices parallèles (généralement circulaires) disposées dans une enceinte à vide. La décharge est limitée par les parois du réacteur, qui peuvent être conductrices ou isolantes. Le champ électrique qui accélère les électrons est celui créé entre les deux électrodes. Ce champ est identique à celui existant dans une capacité Pour le générer, l'une des électrodes est connectée à une source de puissance RF (délivrante typiquement une puissance de 10 W à plusieurs kW) tandis que l'autre est reliée à la masse.

Structure d'une décharge capacitive

Une décharge capacitive, générée entre deux électrodes parallèles, se compose de deux régions distinctes illustrées sur la figure 4.14. Il s'agit du corps du plasma proprement dit (ou bulk) et des gaines de charge d'espace.

2.2.5 HDPCVD

Il y a toujours des possibilités d'apparition de trous dans la tranchée d'oxyde, et une éventuelle dispersion de l'épaisseur et de son étendue dans le cas d'un procédé PECVD

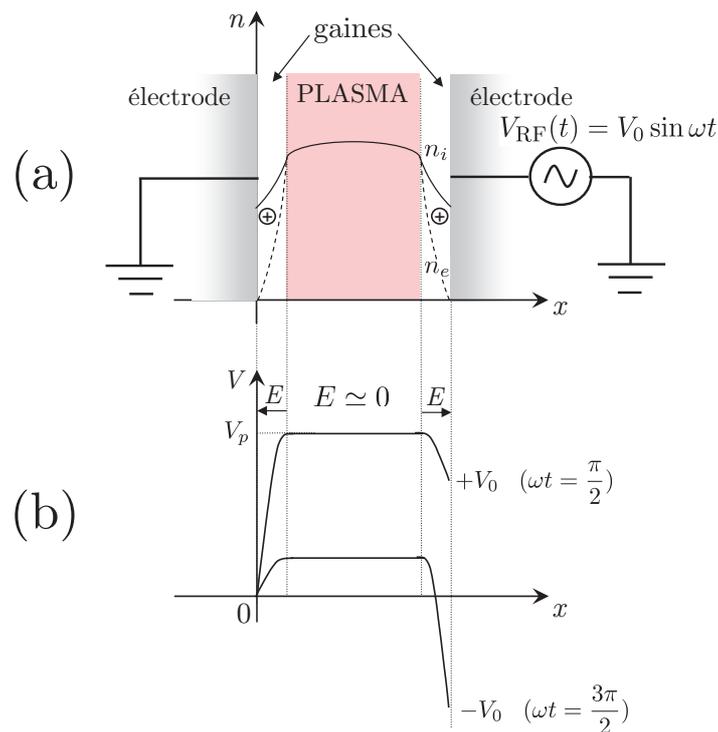


FIGURE 4.14 – Principe et structure d’une décharge capacitive : (a) profils de densités et (b) profil de potentiel à deux instants de la période RF

classique. Les trous et la moyenne de l’épaisseur déposée ainsi que l’étendue de l’épaisseur sont les paramètres de mesure qu’il faut surveiller d’un point de vue de contrôle des procédés.

En général, les plasmas à haute densité électronique (entre 10^{10} et 10^{12} cm^{-3}) sont formés via un couplage inductif. La polarisation du substrat permet d’accélérer les ions jusqu’à sa surface dans le but d’effectuer une pulvérisation physique par bombardement ionique. Dans le cas des plasmas à haute densité, le bombardement ionique est faible pour limiter les dommages physiques à la surface du substrat. De plus, ce type de plasma opérant à très basse pression (quelques mTorr), le bombardement ionique est très directionnel ce qui a un impact sur le profil de gravure et de dépôt. Cette gravure est de type ionique et est réalisée grâce à des ions d’argon (Ar^+) dont la neutralité chimique permet de ne pas dénaturer les propriétés du dépôt. Il est évident que cette technique facilite le remplissage des tranchées et permet d’empêcher l’apparition de trous. La technique est rendue possible du fait que le dépôt et le facettage par gravure ionique ont des origines physiques et chimiques différentes. Ainsi, les deux procédés sont indépendants et complémentaires. Ils peuvent être ajustés de manière à déposer des couches d’oxyde uniformes et d’excellente qualité, capables de remplir d’étroites tranchées. La technique du dépôt HDPCVD allie simultanément un dépôt d’oxyde assez isotrope à une gravure assez anisotrope. Trois gaz interviennent au cours de ce procédé [71] : l’oxygène (O_2), le silane (SiH_4) et l’argon (Ar). Les espèces pulvérisées se redéposent dans la tranchée et contribuent au remplissage homogène (sans trous) de la

tranchée.

2.2.6 Méthode sol-gel

Le terme sol-gel, a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen vers la moitié du *XIX^{me}* siècle (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845). Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », il est connu depuis longtemps. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Le procédé « sol-gel » [72] s'est imposée comme une technique privilégiée par rapport à celles beaucoup plus lourdes et coûteuses. Il a été employé pour produire de vastes gammes de compositions (des oxydes la plupart du temps) sous diverses formes : tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, poudres, fibres, enduits, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

Le procédé est une forme de chimie douce, c'est-à-dire que les synthèses sont en général réalisées à température ambiante et sous pression atmosphérique à partir de réactifs peu toxiques. Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique impliquant des sels métalliques (sous forme de nitrates ou de chlorures) et la voie métallo-organique, à base d'alkoxydes métalliques.

Principe du procédé sol-gel

Dans la technologie sol-gel trois techniques de base pour dépôt de couches minces peuvent être discernées : trempage, le filage et la pulvérisation. Dans le procédé sol-gel un agent réactif liquide est converti en un produit final en utilisant des procédés chimiques et thermiques. Il existe deux méthodes de procédés sol-gel (figure 4.15) :

- La méthode sol-gel par dip-coating
- La méthode sol-gel par spin-coating

Le procédé sol-gel consiste en plusieurs étape dont la première est la formation en milieu liquide et à basse température (<100 °C), d'une fraction des liens chimiques qui constituent l'oxyde final (sol). La difficulté réside dans l'élaboration d'une solution de précurseurs homogène, transparent et stable dans le temps. Les films sont alors obtenus au laboratoire essentiellement par la méthode de dip-coating (c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution) ou par la méthode de spin-coating (c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat). Les deux méthodes sont schématisées dans la figure 4.15. L'évaporation de solvants et la condensation se produisent simultanément lors de l'élaboration du film et entraînent la gélification du dépôt sur le substrat. Après évaporation des solvants, un traitement thermique est nécessaire à la densification du matériau déposé et à sa transformation en une phase purement inorganique.

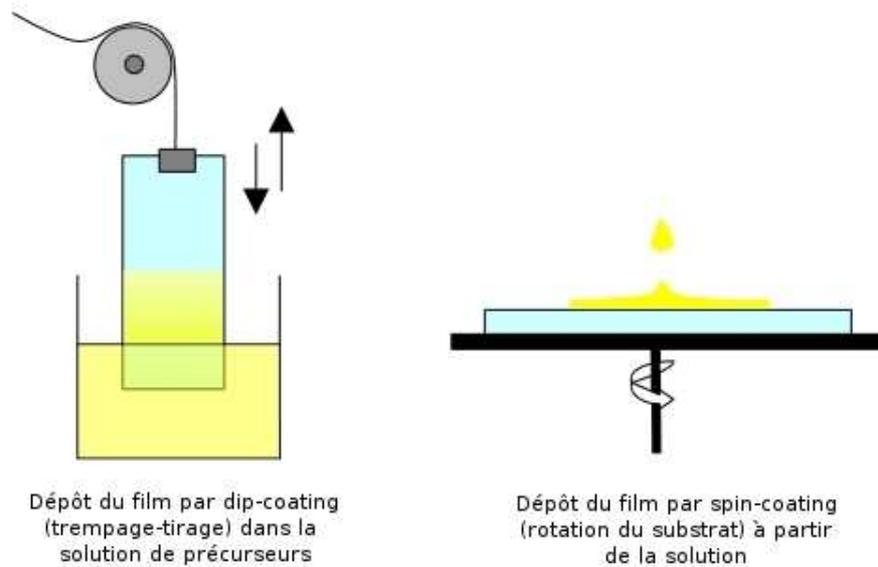


FIGURE 4.15 – Méthodes de dépôt sol-gel

3 Différentes techniques de caractérisations

3.1 Caractérisation des propriétés optiques

On a choisi, parmi les différents autres techniques existantes, de présenter les deux méthodes qu'on a utilisé dans notre travail qui sont la spectroscopie UV-visible, l'ellipsométrie, la DRX et la microscopie électronique à balayage.

3.1.1 Spectroscopie UV-visible

La spectrométrie UV-visible est une méthode simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux dans la gamme UV-Visible.

La spectroscopie UV visible est l'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse des propriétés optiques des couches minces. La mesure spectroscopique de la transmittance permet de déterminer l'épaisseur, la dispersion des indices optiques (l'énergie d'Urbach, l'indice de réfraction et le gap optique du film déposé).

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10nm, dont :

- Visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo).
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm.
- Lointain : 200 nm - 10 nm.

Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 kJmol^{-1}). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Composition du spectrophotomètre

L'élément de base de l'appareil est une cavité sphérique creuse dont l'intérieur est revêtu d'une peinture possédant un facteur de réflexion élevé, qui est souvent spécifique selon la gamme spectrale considérée. La sphère est constituée d'une configuration de 3 ports situés autour de son équateur, le port à 0° étant utilisé pour l'entrée du faisceau (on notera également que les porte-échantillons sont conçus afin de maintenir un angle de 8° entre le faisceau entrant et la normale à la surface de l'échantillon). Une fibre optique reliée par bus USB à un PC doté d'un logiciel d'acquisition permet de surveiller la longueur d'onde et un puits de lumière optionnel permet d'absorber le faisceau directement réfléchi par l'échantillon, appelé réflexion spéculaire, et de conserver ainsi uniquement la partie diffuse de la réflexion à l'intérieur de la sphère. La lumière est émise par une lampe à incandescence présentant un spectre d'émission continu dans la gamme spectrale s'étendant du proche UV au très proche IR. L'ampoule source se situe au foyer d'une lentille convergente qui fournit un faisceau collimaté de diamètre réglable à l'aide d'un diaphragme. La figure 4.17 permet d'identifier les éléments clés du montage.

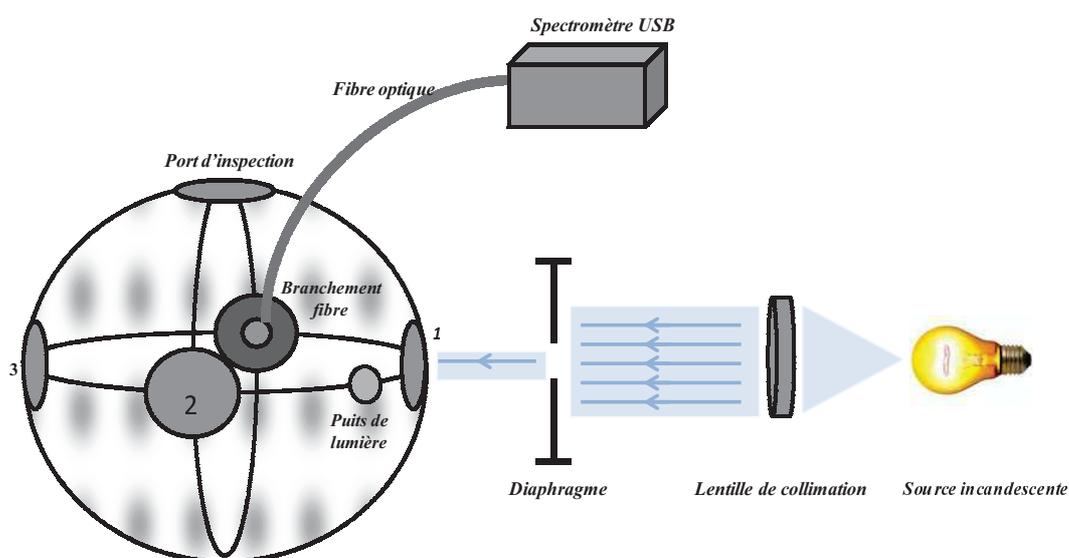


FIGURE 4.16 – Schéma descriptif de la manipulation de la sphère intégrante.

Fonctionnement de la sphère intégrante

Une mesure optique avec la sphère intégrante peut se faire en trois étapes :

- Détection du bruit (I_{bruit}) : dans ce cas les ports 1 et 3 sont ouverts afin de laisser passer le faisceau à travers la sphère.
- Mesure du signal de la référence (de la source) ($I_{reference}$) : ici le port 1 est ouvert ; on place l'échantillon sur le port 2 et une cible Lambertienne sur le port 3.
- Calcul de la grandeur photométrique souhaitée (I_{mesure}) :
 - Mesure de la transmittance : l'échantillon est placé sur le port 1, le port 2 est ouvert et une cible Lambertienne se trouve devant le port 3.
 - Mesure de la réflexion totale (spéculaire et diffuse) : le port 1 est ouvert, une cible Lambertienne est située sur le port 2, l'échantillon est sur le port 3 et le puits de lumière reste fermé.

Le côté de l'échantillon revêtu par les couches à caractériser est toujours orienté vers l'intérieur de la sphère. Les coefficients photométriques $T(\lambda)$ et $R(\lambda)$ sont déterminés à partir de l'équation suivante [73] :

$$R_{Totale\ diffusee}(\lambda), T(\lambda) = \frac{I_{mesure}(\lambda) - I_{bruit}(\lambda)}{I_{reference}(\lambda) - I_{bruit}(\lambda)} \quad (4.6)$$

Le facteur d'absorbance $A(\lambda)$ de l'échantillon dans notre gamme de mesure est calculé en raisonnant en termes de conservation du flux lumineux incident normalisé à l'unité, soit [74] :

$$A(\lambda) = 1 - R_{Totale\ diffusee}(\lambda) - T(\lambda) \quad (4.7)$$

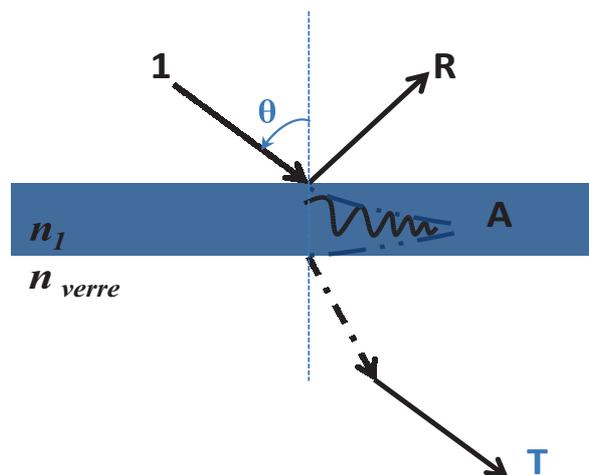


FIGURE 4.17 – Répartition d'un faisceau lumineux dans une couche mince déposée sur un substrat de verre.

Dans le cas d'une couche épaisse, il n'y a pas d'effets d'interférence, mais des réflexions multiples à l'intérieur de matériau doivent être prises en compte [75].

Le coefficient d'absorbance est lié à la transmittance $T(\lambda)$ et la réflectance $R(\lambda)$ à partir de la formule de Beer-Lambert, selon la formule suivante [76, 77] :

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln \left[\frac{T}{(1-R)^2} \right] \quad (4.8)$$

Où α est le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche.

L'indice de réfraction « n » et le coefficient d'extinction « k » sont donnés par les formules [78] :

$$n = \frac{1 + R_0^{\frac{1}{2}}}{1 - R_0^{\frac{1}{2}}} \quad (4.9)$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (4.10)$$

où R_0 est la valeur moyenne des maxima de réflexion pour chaque spectre de réflectance et λ est la longueur d'onde.

Dans le cas des films minces, cette formule n'est pas directement utilisable en raison de la présence d'interférences. Il existe alors des programmes numériques qui ont été développés à partir de la théorie de Swanepoel [75,76] qui sont capables de fournir la constante optique du matériau, une fois que le spectre de transmission est connu. Selon cette méthode, on prend en compte les enveloppes supérieure et inférieure du spectre de transmittance au-delà de la limite d'absorption. L'indice de réfraction « n », dans la zone transparente, est donnée par :

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - S^2}} \quad (4.11)$$

Avec

$$N = 2S \left(\frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} \times T_{min}} \right) + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (4.12)$$

Dans ces expressions, S est l'indice de réfraction de substrat (verre), T_{min} et T_{max} sont les transmittances minimale et maximale à la même longueur d'onde.

La mesure par la sphère intégrante présente de nombreux avantages par rapport aux mesures optiques obtenues à l'aide la spectroscopie UV-Visible classique, à savoir :

- Collecte totale de la lumière utile pour les faisceaux divergents et non-symétrique.
- Mesures insensibles au positionnement exact du détecteur.
- Atténuation du signal, avantageux dans la mesure des faisceaux haute puissance.
- Un traitement à réflexion élevée permet d'empêcher la dégradation directe de la première frappe du faisceau.
- Réflexion élevée dans la gamme UV-Visible-proche IR

3.1.2 L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'utilisation croissante des traitements de surface (optique, technologie des semi-conducteurs, métallurgie) a contribué au développement de techniques optiques d'analyse de surface : interférométrie, réflectométrie et ellipsométrie.

Le principe de l'ellipsométrie, qui a été découvert il y a plus d'un siècle, a trouvé un essor récent grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique de moteurs, permettant l'automatisation et l'optimisation des mesures, ainsi que leur exploitation de plus en plus complexe.

Les points forts de l'ellipsométrie sont : son caractère non destructif, sa large gamme de mesure (mesure d'épaisseur depuis une fraction de couche monoatomique jusqu'à quelques micromètres), sa possibilité de contrôle in situ permettant la mesure d'épaisseur de couches pendant leur croissance en temps réel. L'ellipsométrie spectroscopique, effectuée des mesures sur tout un spectre et permet d'interpréter des structures complexes : multicouche, rugosité d'interface, homogénéité, etc.

Principe

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique non destructive qui permet de déterminer l'épaisseur des films ainsi que leur indice optique. Elle est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion avec une surface ou une interface. Cette technique permet la mesure d'une grande gamme d'épaisseurs, allant d'une monocouche à quelques μm d'épaisseur, sur un empilement de couches de matériaux différents. Dans le domaine de la microélectronique, cette technique est utilisée pour mesurer les épaisseurs et l'uniformité d'un film après dépôt ou gravure. Un schéma de principe de l'ellipsométrie spectroscopique est présenté sur la figure 4.18.

La lumière utilisée en ellipsométrie spectroscopique est assimilée à une onde électromagnétique plane, composée d'un champ électrique dont \vec{E}_i le vecteur est défini par \vec{E}_i^p et \vec{E}_i^s , correspondant respectivement aux composantes complexes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Après réflexion sur l'échantillon, le champ électrique du faisceau est défini par le vecteur \vec{E}_r , dont les composantes complexes sont \vec{E}_r^p et \vec{E}_r^s . Les coefficients de réflexion à l'interface air-échantillon sont donnés par les relations de Fresnel, tel que :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_r^p}{E_i^p} = \frac{\tilde{N}_1 \cos \phi_0 - \tilde{N}_0 \cos \phi_1}{\tilde{N}_1 \cos \phi_0 + \tilde{N}_0 \cos \phi_1} \\ r_s &= \frac{E_r^s}{E_i^s} = \frac{\tilde{N}_0 \cos \phi_0 - \tilde{N}_1 \cos \phi_1}{\tilde{N}_0 \cos \phi_0 + \tilde{N}_1 \cos \phi_1} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Où \tilde{N}_0 et \tilde{N}_1 sont les indices complexes du milieu ambiant et du film, ϕ_0 l'angle

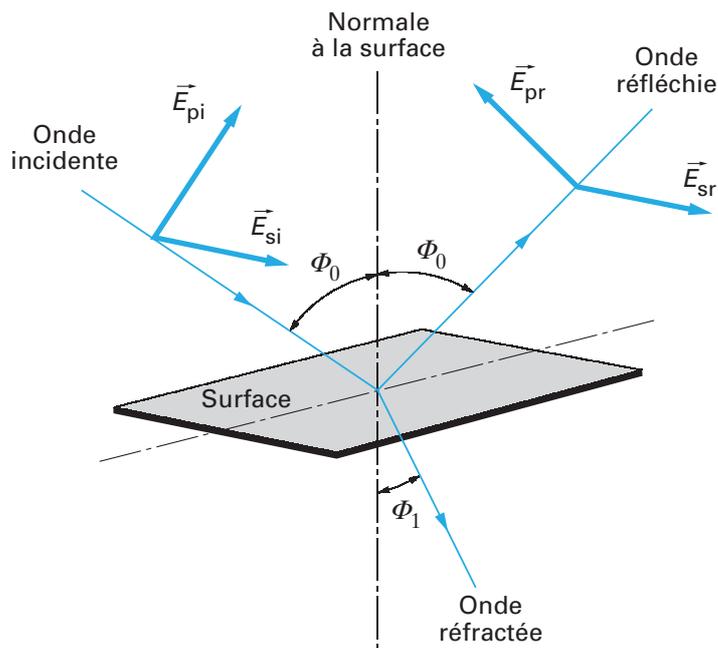


FIGURE 4.18 – Schéma de principe de l'ellipsométrie spectroscopique.

d'incidence et ϕ_1 l'angle de réfraction. En pratique, les deux grandeurs mesurées simultanément en ellipsométrie sont les angles Ψ et Δ , résultants de la formule suivante :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \times \exp(i\Delta) \quad (4.14)$$

Ces deux angles représentent le rapport des amplitudes Ψ et le déphasage Δ entre les composantes p et s à la surface de l'échantillon.

Les ellipsomètres sont toujours composés d'une source de lumière, d'un polariseur, d'un analyseur et d'un détecteur. Certains équipements possèdent en outre un compensateur placé avant ou après la réflexion, ou un modulateur. Un schéma de principe de l'ellipsomètre est présenté sur la Figure 4.19. Il existe différents types d'ellipsomètres à modulation : à polariseur tournant, à analyseur tournant, à compensateur tournant et à modulation de phase.

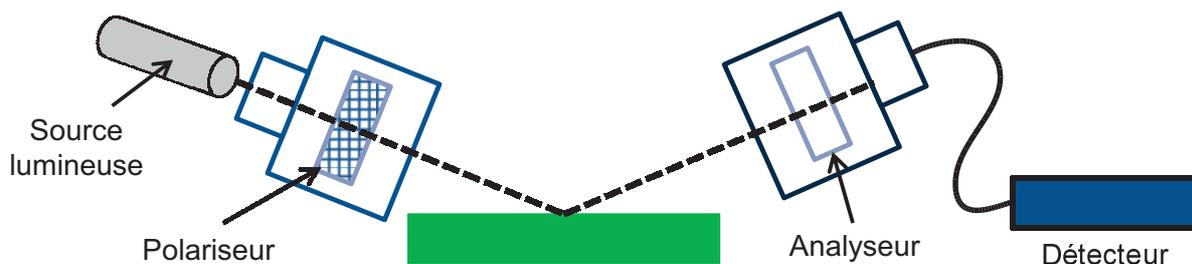


FIGURE 4.19 – Schéma de principe d'un équipement d'ellipsométrie spectroscopique.

Intérêt et utilité de la méthode

La grande précision de cette méthode polarimétrique est liée au fait que l'on enregistre deux informations expérimentales par longueur d'onde, à la différence des méthodes optiques plus classiques dites photométriques où seules les variations d'intensité du rayonnement lumineux sont enregistrées. Cette technique permet d'accéder aux indices optiques des films et aussi à leurs épaisseurs lorsque les matériaux sont transparents ou peu absorbants sur l'ensemble ou partie du spectre lumineux.

Dès lors que l'on cherche à déterminer l'indice complexe et l'épaisseur d'un matériau en couche mince déposé sur un substrat, la détermination directe des grandeurs recherchées n'est généralement pas possible. Il faut alors analyser les données expérimentales (Ψ et Δ ou grandeurs équivalentes selon le type d'ellipsomètre utilisé, à l'aide du modèle. L'échantillon est décrit par un modèle morphologique incluant une ou plusieurs couches minces sur un substrat. Chacun des matériaux est associé à un ensemble de valeurs d'indice optique (indice complexe).

Dans le cas général, les matériaux en couche mince à l'étude peuvent être caractérisés en utilisant des lois physiques et optiques de dispersion, fonction de leur nature. Il s'agit dans ce cas de choisir une loi de dispersion appropriée et de déterminer les paramètres caractéristiques de cette loi. Les indices optiques complexes sont alors fonctions de paramètres et de l'énergie photons incidents.

L'ensemble des grandeurs recherchées (épaisseurs des matériaux, paramètres des lois de dispersion, et autres paramètres morphologiques, etc.) s'obtient par ajustement des données expérimentales et théoriques.

3.2 Caractérisation des propriétés structurales et morphologiques

3.2.1 Diffraction de rayons X (DRX)

W.K.Rontgen a découvert les rayons X en 1895 à l'université de Wurzburg [79], il faut attendre jusqu'à 1912 lorsque Laue par des expériences fait apparaître le premier cliché de diffraction d'un petit cristal de blende [80]. Par contre W.L.Bragg utilisa et développa la diffraction des rayons X pour identifier les structures cristallines des matériaux [81]. Depuis, de nombreuses applications ont été développées dans les domaines cristallographie, de la physique et de la métallurgie. Actuellement la méthode de diffraction des rayons X (DRX) est très utilisée pour caractériser et comprendre la microstructure et l'état mécanique des matériaux cristallins.

Principe

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [82, 83]. C'est une méthode d'analyse non destructive des matériaux cristallins. Elle permet d'avoir des informations sur la microstructure des couches

minces, c'est-à-dire sur la phase cristallographique, sur la taille de cristallites ainsi que sur les directions cristallographiques préférentielles de croissance des cristallites (texture), et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ICDD des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins. La figure 4.20 illustre bien le principe de diffraction des rayons X

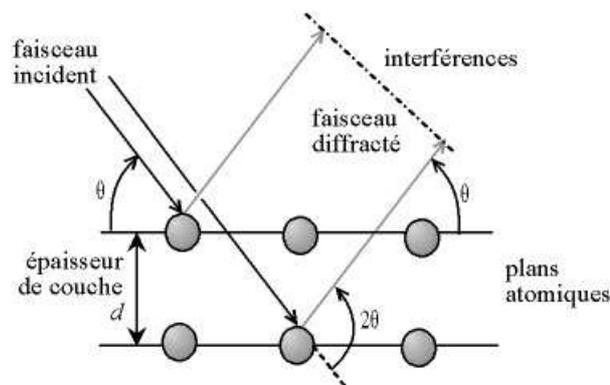


FIGURE 4.20 – Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire. d est la distance réticulaire, θ est l'angle de Bragg

Le principe de la méthode consiste à appliquer un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X (entre 0.1 et 10 nm) sur un échantillon orienté ou non. L'analyse des phases cristallines est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire. Ainsi, lorsque le rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est absorbée entraînant l'excitation des atomes et l'émission de radiations par les plans atomiques. Le faisceau diffracté mesuré résulte de l'ensemble des interactions constructives des rayons émis par les atomes d'un même plan. Selon la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.15)$$

où :

- n nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction.
- λ longueur d'onde du rayonnement.
- d distance réticulaire.

— θ angle de diffraction.

Après diffraction on obtient un diffractogramme du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ ou de la distance réticulaire d (en Å). L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues. Donc Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction (voir figure 4.21).

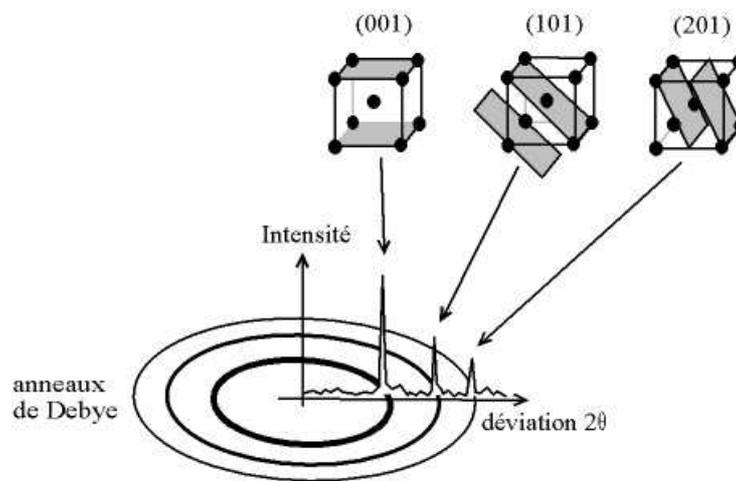


FIGURE 4.21 – Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

3.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Technique de la microscopie électronique

La technique de microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images de bonne qualité avec une résolution proche du nanomètre. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon, qui va entraîner l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le faisceau d'électrons va balayer l'échantillon et les électrons résultants vont être analysés à l'aide d'un détecteur.

L'image est formée sur un écran synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon prend la forme d'une poire de diffusion, comme présenté sur la figure 4.22. Ses dimensions sont fonction de l'énergie initiale du faisceau ainsi que de la composition du matériau à analyser.

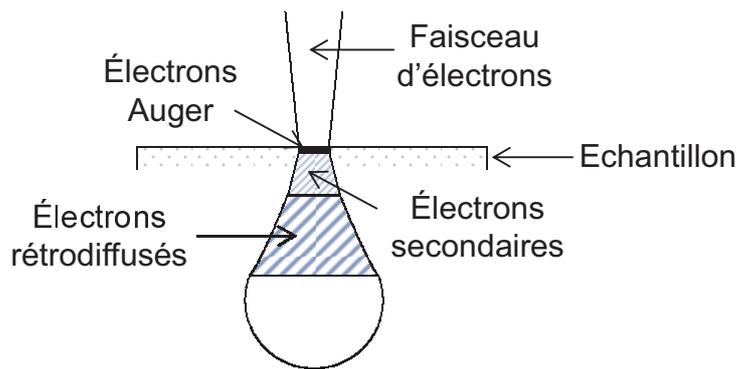


FIGURE 4.22 – Poire de diffusion entre les électrons primaires du faisceau et l'échantillon

Description du MEB

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé des éléments suivants :

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon.
- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire.
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon.
- Un écran vidéo pour l'observation des images.
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions.

Principe de fonctionnement

Un faisceau d'électrons (produit par un canon à électrons) est émis grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant et se déplace sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde et l'échantillon génère un faisceau d'électrons appelés « secondaires » (Ceux-ci sont dotés d'une énergie basse). Ces derniers sont alors accélérés par la haute tension (jusqu'à 30 kV) créée entre le filament et l'anode vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu (À chaque point, l'intensité est convertit en un signal électrique). Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. La bobine peut-être assimilé à une lentille optique au niveau du point focal. Son rôle est de dévier le faisceau d'électrons en délivrant un champ magnétique. En effet, lorsqu'on fait varier ce champ magnétique, le courant change lui aussi. Au milieu des bobine se situe la pièce polaire qui est un guide magnétique. Ces bobines sont appelées « bobines de correction ».

Le MEB (figure 4.23) a également été utilisé en mode STEM, c'est à dire en mode transmission afin d'observer des structures plus complexes. La détection des électrons diffusés élastiquement donne lieu à des contrastes qui dépendent des angles de collection (pour les faibles angles l'information sera un contraste en champ clair (Bright Field) et pour des angles élevés, le contraste sera en fond noir (Dark Field). Enfin, l'interaction inélastique des électrons du faisceau incident avec l'échantillon nous informe sur la nature chimique des éléments. Ceci grâce à la spectroscopie dispersive des photons X (STEM EDX).

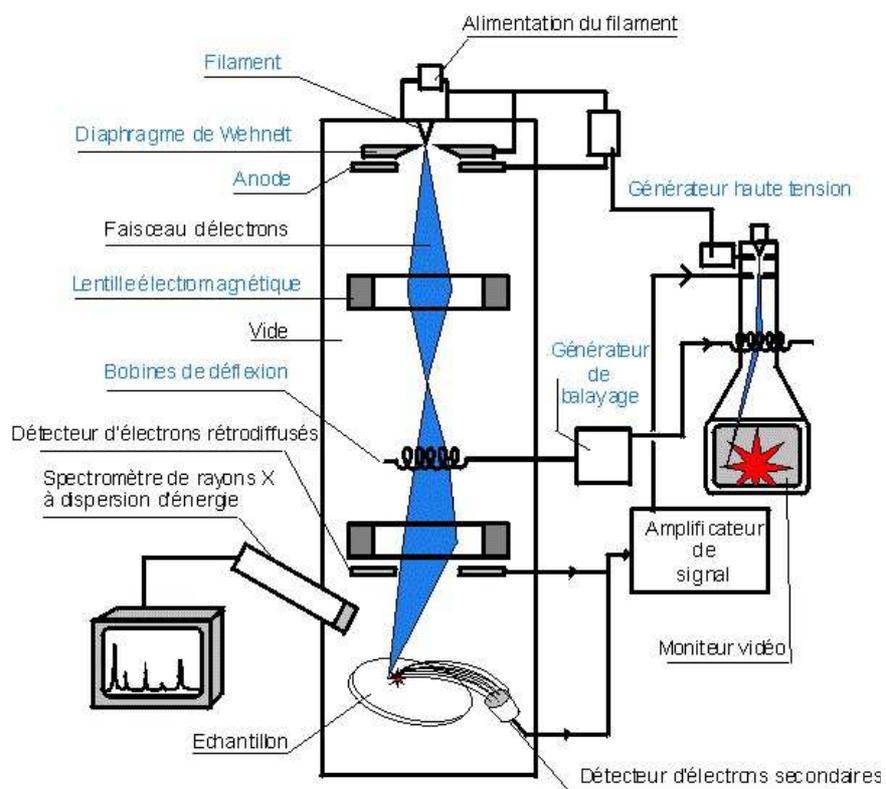


FIGURE 4.23 – Principe d'un MEB

Protocole expérimental et résultats expérimentaux

1	Introduction	61
2	Protocole expérimental	61
2.1	Nettoyage des substrats	61
2.2	Préparation du matériau à déposer	61
2.3	Conduite d'une expérience de déposition thermique	62
3	Caractérisation Physicochimiques des films obtenus	63
3.1	Caractérisation structurale	63
3.2	Caractérisation morphologique	64
3.3	Microanalyse	64
4	Caractérisation des propriétés optiques	65
4.1	Spectre de transmittance	65
4.2	Épaisseur des films	66
4.3	Absorption optique	66
4.4	Détermination de la bande interdite	66
4.5	Détermination du spectre de l'indice de réfraction	67
4.6	Détermination de l'énergie de désordre	67
5	Discussion des résultats	67
5.1	Qualité cristallinité	68
5.2	Taille des cristallites	68
5.3	Bande interdite et énergie de désordre	68
6	Applications	68
6.1	Application en tant que couche antireflet	68
6.2	Application en tant que couche tampon	69

6.3	Application en tant que filtre bleu	69
7	Conclusion	69

1 Introduction

Nous présentons, dans ce chapitre, les techniques expérimentales retenues dans le cadre du présent travail et l'ensemble des résultats obtenus. Nous présentons aussi l'analyse et la confrontation de ces résultats à ceux rapportés dans la littérature pour aboutir enfin aux applications possibles du matériau étudié.

2 Protocole expérimental

Avant d'entamer une opération de dépôt, les substrats doivent passer par une procédure de nettoyage et le matériau à déposer doit être préparé pour pouvoir réaliser des dépôts avec succès.

2.1 Nettoyage des substrats

Les substrats utilisés dans notre cas sont des lames minces du verre sodocalcique dont les dimensions sont : longueur=75 mm, largeur=25 mm et une épaisseur de l'ordre de 1 mm. Ces substrats doivent être nettoyés afin de rendre leur surface très propre et ce dans le but d'éliminer le maximum possible des contaminants qui pourraient affecter la qualité des couches minces à déposer. L'opération de nettoyage a été effectuée dans un bac à ultrason selon la procédure suivante :

- Nettoyage à l'aide d'un détergent commercial pendant 20 min à $T = 90^{\circ}\text{C}$;
- Rinçage avec de l'eau désionisée chauffée vers 90°C ;
- Nettoyage dans l'éthanol pendant 20 min ;
- Rinçage avec de l'eau désionisée chauffée vers 90°C ;
- Nettoyage avec de l'acétone pendant 20 min ;
- Rinçage avec de l'eau désionisée chauffée vers 90°C ;
- Séchage sous un jet d'azote.

Le choix du verre sodocalcique a été dicté par les trois facteurs suivants :

- Sa disponibilité sur le marché local ;
- Bon marché ;
- Il se prête bien pour les mesures optiques notamment la transmittance.

2.2 Préparation du matériau à déposer

Contrairement à plusieurs travaux réalisés sur du ZnS poudre, nous avons opté dans notre cas pour le ZnS massif livré sous forme de cristaux dont les dimensions vont de 1 à 2 cm et ayant une pureté de 99,99%. Ces cristaux volumineux ont été cassés pour obtenir des cristaux millimétriques adaptés au chargement dans les creusets et faciles à chauffer pour les porter à la température de fusion puis vaporisation.

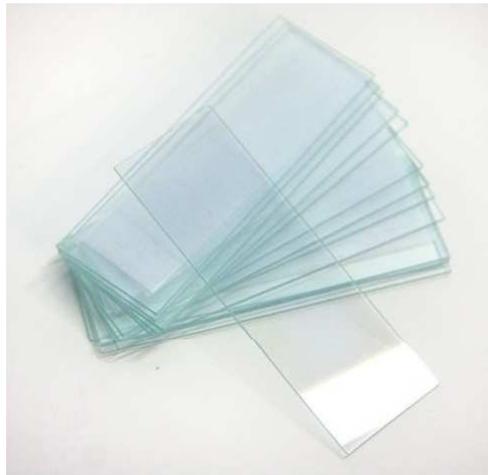


FIGURE 5.1 – Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces

2.3 Conduite d'une expérience de dépôt thermique

Les couches minces de ZnS ont été réalisées à l'aide d'évaporation thermique. Nous avons utilisé un évaporateur thermique de marque BALZERS de Type BA 360 capable de fournir une puissance de 4.5 kW et dont le vide limite est de l'ordre de 10^{-7} Torr. La procédure d'évaporation passe par les étapes suivantes :

- Étape de chargement des substrats et du matériau à déposer.
- Étape de pompage conduite de la façon suivante :
 - Mettre sous tension ;
 - Ouvrir le robinet d'eau de refroidissement ;
 - Mettre en route la pompe primaire ;
 - Pomper dans la cloche jusqu'à une pression de l'ordre de 0.05 Torr ;
 - Basculer le pompage sur la pompe à diffusion jusqu'à avoir une pression entre 0.1 et 0.05 Torr ;
 - Mettre en route la pompe à diffusion ;
 - Laisser chauffer l'huile (entre 10 et 15 min) ;
 - Basculer le pompage vers la cloche jusqu'à obtenir une pression de l'ordre de 0.05 Torr ;
 - Basculer le pompage vers la position vide secondaire (la pompe primaire et à diffusion pompent toutes les deux dans la cloche) ;
 - Une fois le vide secondaire est dans la gamme 2×10^{-6} - 10^{-7} Torr, on peut commencer le dépôt.
- Étape de dépôt a été exécutée comme suit :
 - Augmenter le courant doucement (par palier de 10 A/min) ;
 - Une fois le creuset contenant l'échantillon est bien chaud (creuset rouge), attendre entre 5-10 min pour permettre à l'échantillon de dégazer (jusqu'à stabilisation du vide) ;

- Augmenter le courant doucement jusqu'à fusion de l'échantillon ;
- Ouvrir l'obturateur (shutter) ;
- Augmenter le courant jusqu'à obtenir une vitesse de déposition différente de zéro (entre 0.1 et 1 Å) ;
- Augmenter le courant pour avoir la vitesse de dépôt voulue ;
- Maintenir ce courant jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée ou que l'échantillon est épuisé ;
- Fermer l'obturateur ;
- Diminuer le courant doucement (50 A/min).
- Étape de déchargement des échantillons :
 - Mettre le levier de changement de position du pompage sur la position neutre (isoler la cloche des deux pompes) ;
 - Lancer la ventilation de la cloche ;
 - Ouvrir la cloche et récupérer les échantillons (substrats avec dépôt).

Les conditions expérimentales pour un essai typique sont les suivantes :

- Distance source-substrat de l'ordre de 20 cm ;
- Vide avant dépôt : 2×10^{-6} Torr ;
- Vide durant dépôt : 5×10^{-5} Torr ;
- Courant et tension d'évaporation : 300 A et 10 V ;
- Temps de dépôt : 1.5 à 10 nm selon épaisseur voulue.



FIGURE 5.2 – L'évaporateur thermique utilisé pour réaliser les couches mince de ZnS

3 Caractérisation Physicochimiques des films obtenus

Après avoir réalisé les dépôts de couches minces à base de ZnS, nous avons procédé à plusieurs caractérisations pour accéder à la structure, la morphologie, la composition chimique et les propriétés optiques des couches déposées.

3.1 Caractérisation structurale

La structure cristalline des couches déposées a été déterminée à l'aide de la technique de la diffraction des RX en utilisant un diffractomètre de type D5000, de marque Siemens, de configuration $\theta - 2\theta$ et ayant une source de radiation CuK de longueur d'onde $\lambda = 0.15406$ nm. Nous avons représenté sur la figure 5.3 ci-dessous un diagramme de diffraction typique des couches minces de ZnS déposées. On constate que le diagramme de diffraction est composé d'un seul pic attribué à la famille des plans réticulaires (111) de la phase cubique de ZnS. La netteté et l'intensité du pic indique la bonne cristallinité des couches de ZnS déposées. L'orientation préférentielle (111) est la plus rencontrée et a été rapportée par plusieurs auteurs [84, 85, 86].

Il est à noter que le ZnS peut avoir la structure cristalline cubique appelée Zinc blende ou hexagonale appelée Wurtzite. La structure cubique est rencontrée à la température ambiante alors que la structure hexagonale s'opère à des températures élevées à la pression atmosphérique [87]. Notons aussi que la transition de la structure cubique vers la structure hexagonale s'opère autour de 1020 °C [30].

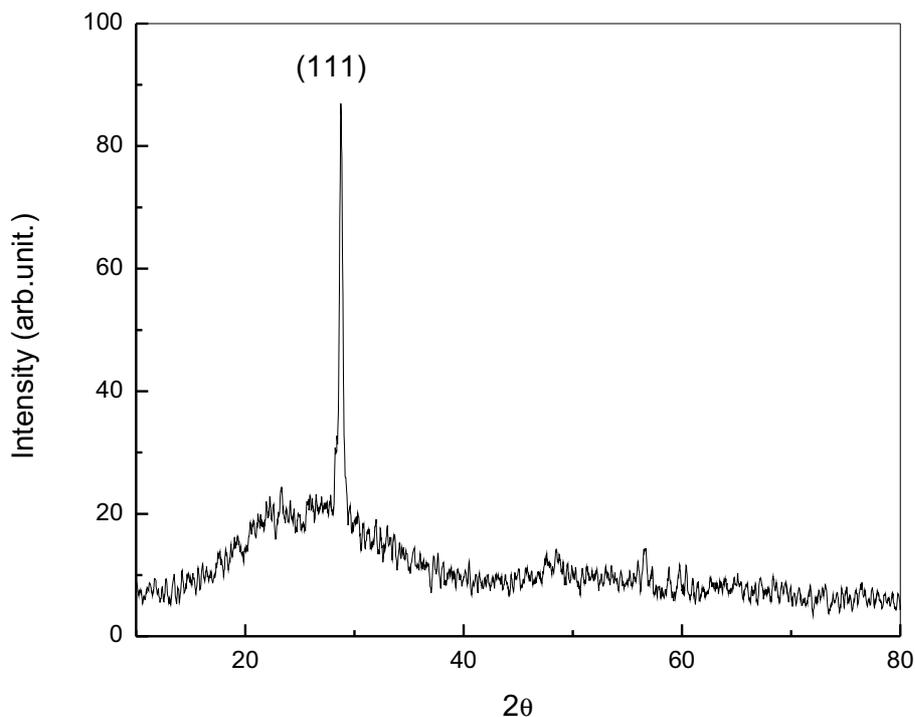


FIGURE 5.3 – Diagramme de RX d'une couche de ZnS déposée par évaporation thermique

3.1.1 Détermination de la taille des cristallites

Pour déterminer la taille des cristallites D , nous avons utilisé la formule de Scherer [44] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation du diffractomètre (0.145 06 nm), β est la largeur à mi-hauteur, θ l'angle de Bragg et K est constante égale à 0.9. La valeur moyenne de la taille des cristallites est de 40 nm.

3.1.2 Évaluation de la déformation

La déformation au sein d'une couche déposée est définie comme étant le rapport :

$$\epsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (5.2)$$

où a et a_0 sont respectivement les paramètres de maille dans la couche déposée et le ZnS massif.

La déformation ϵ existe couramment dans les couches minces à la suite de contraintes et peut affecter les propriétés réelles de la couche déposée et peut être évaluée en utilisant l'expression suivante [88] :

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (5.3)$$

La valeur estimée pour la déformation est égale à 8.4×10^{-3} .

3.2 Caractérisation morphologique

La figure 5.4 ci-dessous montre une image typique des couches déposées de ZnS prise à l'aide d'un MEB Jeol 6400. Comme on peut le voir, la couche déposée est continue et dense et est exempte de fissuration ou de trous. Les grains cubiques d'une taille homogène sont dispersés au hasard sur la surface de la couche et leur taille moyenne est trouvée égale à 0.5 μm . Notons au passage à ne pas confondre la taille des grains (0.5 μm) avec celle des cristallites (40 nm), car un grain est un ensemble de cristallites.

3.3 Microanalyse

La composition chimique des couches déposées a été analysée en exploitant la technique EDX du MEB JEOL 6400 qu'on a utilisé ci-dessus pour étudier la morphologie.

Un coup d'œil au spectre fait ressortir les remarques suivantes :

- Tous les éléments constituant le sulfure de zinc, Zn et S, sont présents ;
- Le rapport atomique moyen de Zn/S varie entre 1.83 et 2 ;

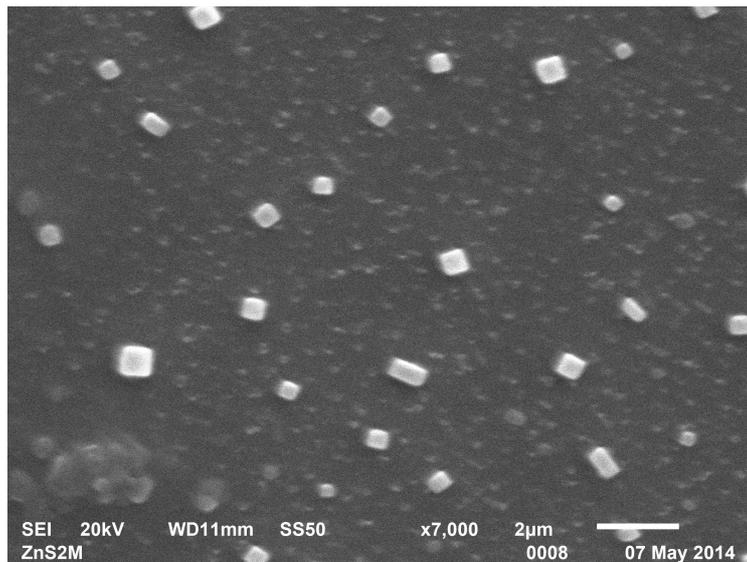


FIGURE 5.4 – Image typique par MEB des couches minces de ZnS préparées

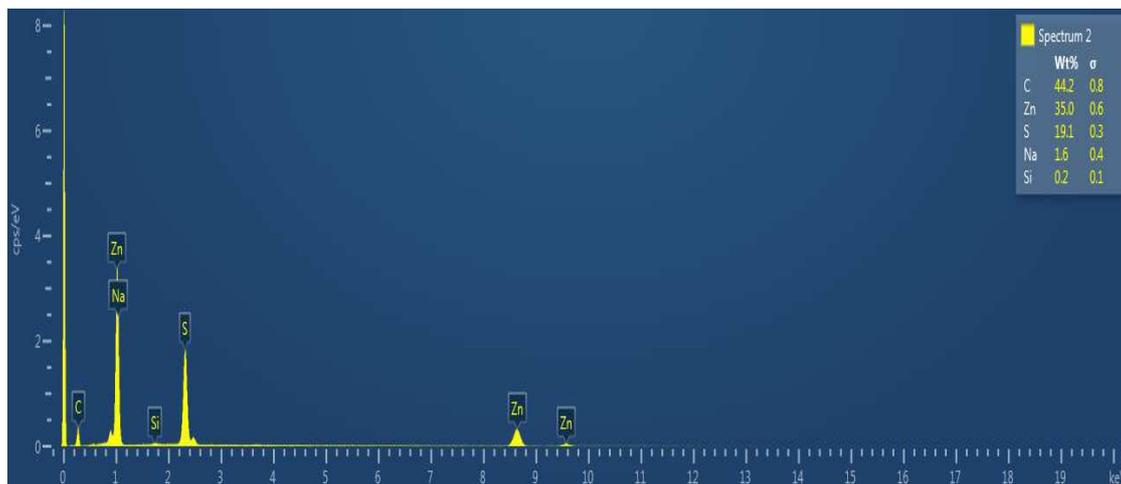


FIGURE 5.5 – Spectre EDX illustrant la composition de ZnS

— Absence de l'oxygène.

Ces remarques montrent bien que les couches minces de ZnS préparées par évaporation thermique sont pratiquement stœchiométriques et exemptes de contamination par l'oxygène. Les faibles pourcentages de Si et Na sont très probablement dus au substrat en verre sodo-calciques et le carbone provient de l'huile des pompes.

4 Caractérisation des propriétés optiques

Les propriétés optiques d'une couche mince à base d'un matériau donné gouvernent les performances de tout dispositif électronique ou optique constitué de ce matériau. Il est donc capital d'essayer d'accéder aux propriétés optiques des couches préparées par évaporation

thermique de ZnS. Nous nous intéressons principalement au spectre de transmittance, absorption optique, spectre de l'indices de réfraction et le gap optique dont la connaissance est capitale pour les applications visées par le présent travail, à savoir l'utilisation des couches préparées comme couches antireflet dans l'industrie du photovoltaïque. Les propriétés optiques des couches déposées ont été examinées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-3101PC dans la gamme UV-VIS allant de 200 à 800 nm.

4.1 Spectre de transmittance

La figure 5.6 ci-dessous illustre le spectre de transmittance optique des couches de ZnS déposées par évaporation thermique dans le domaine spectral UV-VIS. Un coup d'œil à la courbe nous permet de dresser les principales remarques suivantes :

- La valeur de la transmittance dépasse 85% dans le domaine visible ;
- La transmittance optique montre une longueur d'onde de coupure vers 340 nm ;
- Des franges d'interférence dans le domaine VIS due aux multiples réflexions sur les deux interfaces de la couche déposée.

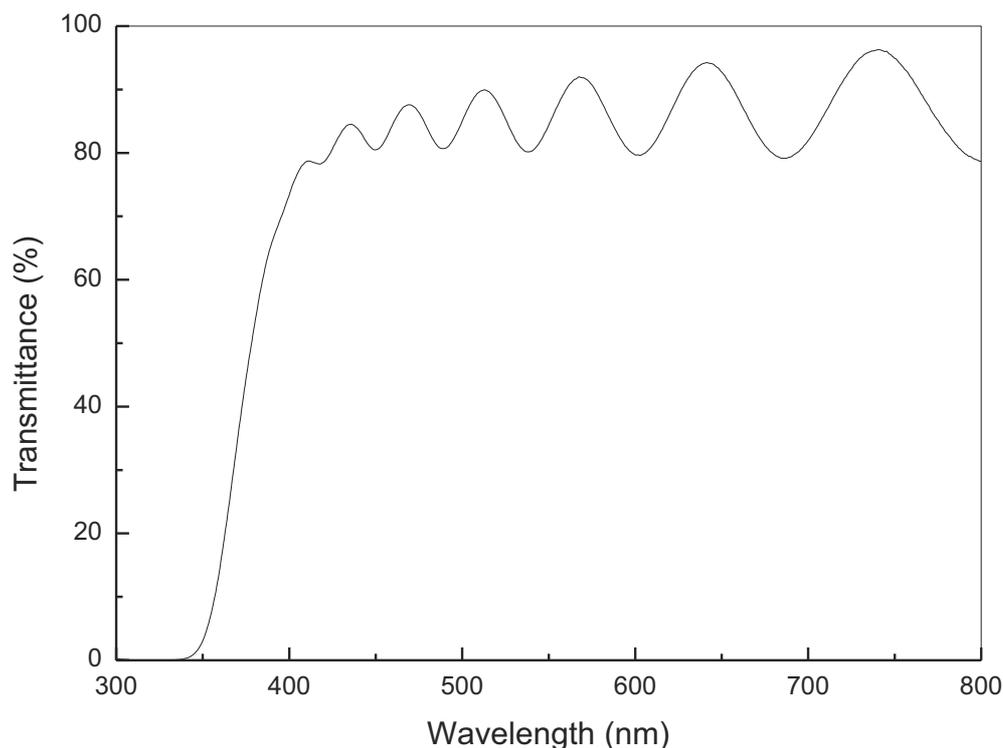


FIGURE 5.6 – Spectre de transmittance typique UV-VIS enregistrée dans ZnS

Pour les deux premières remarques, nous y reviendrons vers la fin du chapitre, alors que la présence de franges dans le domaine VIS indique que les couches préparées sous les conditions expérimentales sont continues et uniformes [89].

4.2 Épaisseur des films

Pour déterminer l'épaisseur des couches déposées, on tire profit des franges obtenues dans le domaine visible. On accède à l'épaisseur des échantillons en appliquant la formule suivante [90] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (5.4)$$

où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction évalués aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 correspondant à deux maxima (minima) consécutifs. Dans le présent cas, l'épaisseur de la couche de ZnS déposée est de 980 nm.

4.3 Absorption optique

Le coefficient d'absorption optique α dans la région de l'absorption fondamentale est déterminé, pour chaque énergie des photons, à partir du spectre de transmission en utilisant l'expression [90] :

$$\alpha = - \left(\frac{\ln(T)}{d} \right) \quad (5.5)$$

où d est l'épaisseur de la couche déposée et T est le coefficient de transmittance. La figure 5.7 ci-dessous montre la variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons. On constate que l'absorption ne commence à prendre effet que vers la fin du domaine visible qui est le début du domaine UV (3.25 eV).

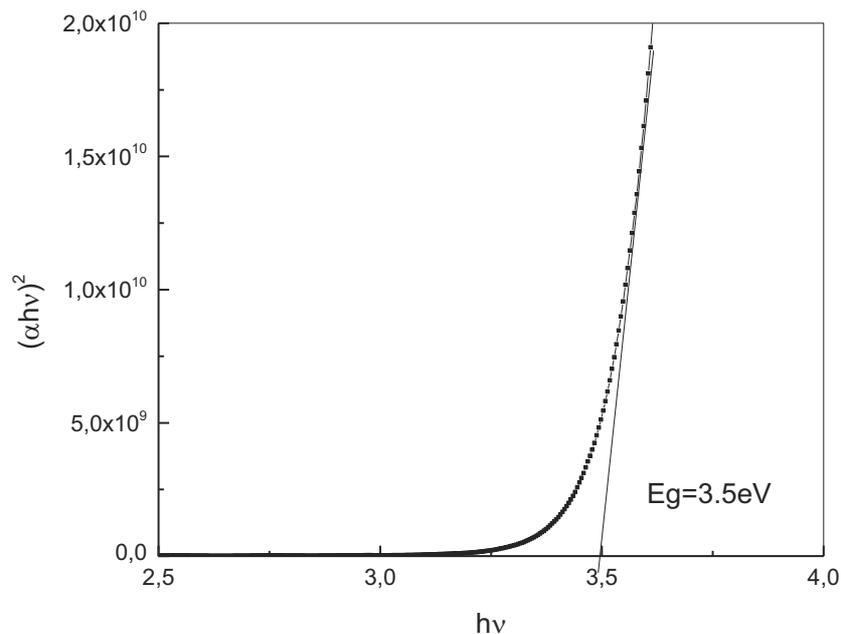


FIGURE 5.7 – Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons

4.4 Détermination de la bande interdite

La bande interdite (le gap optique) est un paramètre d'une grande importance pour un semi-conducteur, car il nous renseigne sur les possibilités d'interaction rayonnement-matière. Ce paramètre peut être déterminé pour les couches de ZnS déposées en appliquant le modèle de Tauc [91] et le modèle de Davis et Mott [92] dans la région de haute absorbance à l'aide de l'expression :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.6)$$

où α est le coefficient d'absorption, h est l'énergie du photon, E_g est la largeur de la bande interdite et A est une constante. Pour $n = \frac{1}{2}$, les données de transition fournissent le meilleur ajustement linéaire de la courbe dans la région au voisinage de bande mettant en jeu des transitions directs. La bande des couches déposées peut être déduite à partir de la représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) des photons en extrapolant la portion de la ligne droite pour couper l'axe des énergies (comme le montre la figure 5.8). L'abscisse d'intersection correspond à la valeur de la bande interdite. La valeur estimée dans notre cas est égale à 3.5 eV. Nous reviendrons sur ce point vers la fin du chapitre.

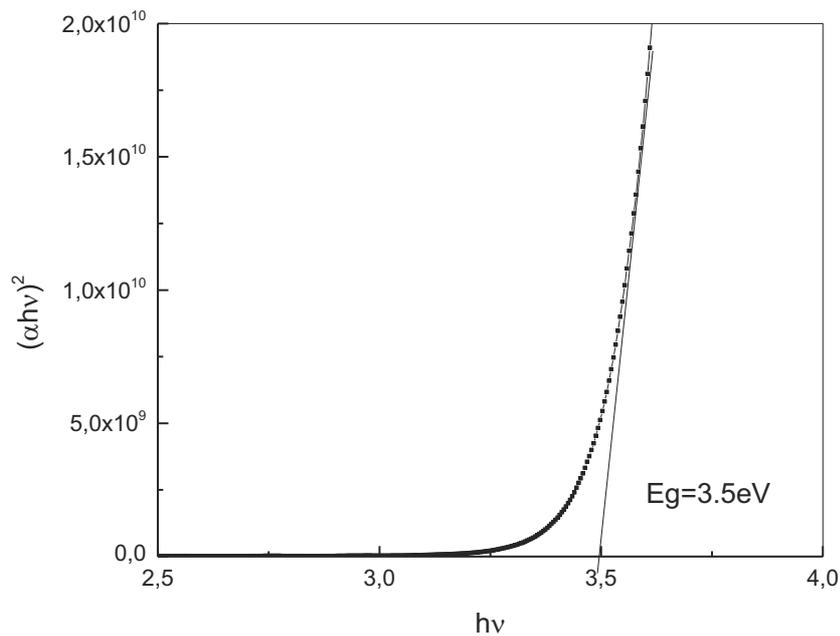


FIGURE 5.8 – Détermination graphique de la bande interdite

4.5 Détermination du spectre de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction est évalué par l'ajustement de la courbe de transmittance [93, 94]. La figure 5.9 illustre les variations de cette grandeur optique en fonction de la longueur d'onde. On constate que la valeur de l'indice de réfraction varie de 2.5 à 1.6 dans le domaine visible.

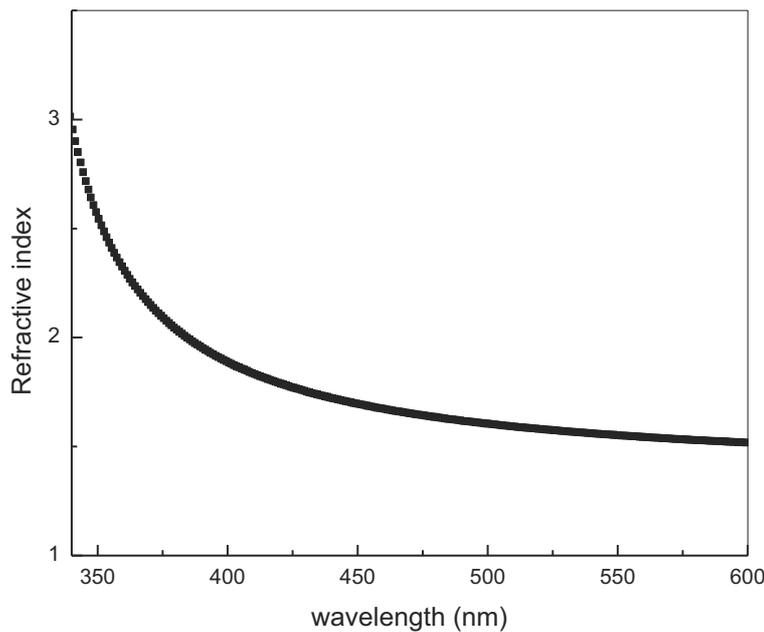


FIGURE 5.9 – Variation de l'indice de réfraction des couches de ZnS déposée en fonction de la longueur d'onde

4.6 Détermination de l'énergie de désordre

A cause de certain désordre dans le réseau cristallin des couches déposées, des états localisés apparaissent au voisinage des bords de bandes conduisant à la formation des queues de bande dans la structure du diagramme de bandes. Ces états de queues de bande sont responsables de l'absorption dans la gamme de faibles énergies où le coefficient d'absorption est donné par l'expression [95] :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (5.7)$$

où α_0 est le facteur pré-exponentiel, $h\nu$ est l'énergie des photons et E_U est la largeur de la queue de bande ou l'énergie de désordre communément appelée la queue d'Urbach [95]. La valeur de ce paramètre peut être estimée à partir de la pente inverse de la représentation linéaire de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$. La valeur estimée pour E_U est égale à 0.160 eV.

5 Discussion des résultats

Dans ce paragraphe, nous allons comparer les résultats expérimentaux obtenus sous nos conditions expérimentales avec ceux rencontrés dans la littérature.

5.1 Qualité cristallinité

Comme nous l'avons mentionné dans le précédent paragraphe relatif à la caractérisation structurale, le pic obtenu est net et est très intense comparé à ce qui a été rapporté par d'autres auteurs [96, 97]. L'insert, dans la figure 5.10. ci-dessous, tiré de la référence [96] montre qu'un pic d'intensité acceptable n'a pu être obtenu qu'à partir d'une épaisseur de 1240 nm, alors que notre pic intense a été obtenu pour une épaisseur de 980 nm. Nous pensons que l'utilisation de cristaux millimétriques au lieu de poudres et la vaporisation relativement lente ont contribué à l'obtention de cette qualité cristalline.

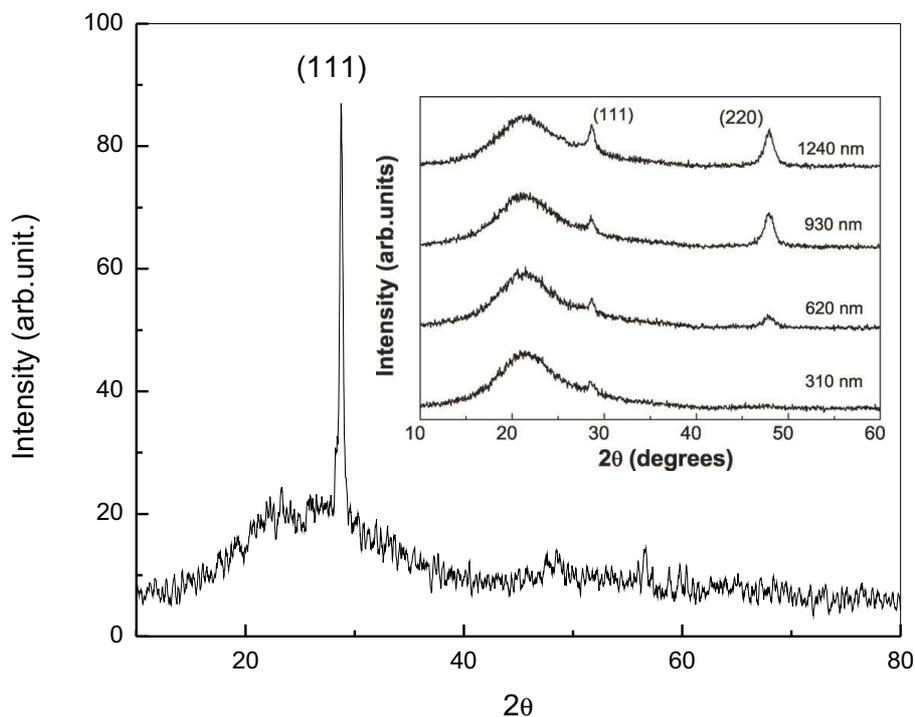


FIGURE 5.10 – Comparaison de notre diagramme de RX avec celui tiré de la référence [96].

5.2 Taille des cristallites

La taille des cristallites pour les couches déposées par évaporation thermique de ZnS obtenue sous nos conditions expérimentales est de 40 nm. Cette valeur se situe dans la gamme 20-80 nm rapporté par d'autres auteurs [98].

5.3 Bande interdite et énergie de désordre

La largeur de la bande interdite déterminé pour les couches minces de ZnS déposées par évaporation thermique est égale à 3.5 eV très proche de la valeur de 3.6 eV [99] déterminée dans le cas de couches de ZnS déposées par la même technique, i.e. l'évaporation thermique. Cette valeur se situe aussi dans la gamme 3.42-3.71 eV rapportée par H. Zhu et al [100] en utilisant la technique d'électrodéposition cathodique.

L'énergie de désordre, estimée à 0.16 eV, est relativement loin de la gamme des valeurs 1.1-1.38 eV rencontrée dans littérature pour des couches minces de ZnS déposées sur un substrat de verre en utilisant la technique d'évaporation flash [101]. Cet écart peut être attribué à la qualité cristalline des couches minces obtenues dans notre cas.

6 Applications

6.1 Application en tant que couche antireflet

Nous avons trouvé dans le paragraphe relatif aux propriétés optiques que la transmittance des couches de ZnS déposées par évaporation thermique dépasse 85% et que l'indice de réfraction s'échelonne de 2.5 à 1.8 dans la gamme UV-VIS. Ces valeurs sont proches de l'indice de réfraction du matériau requis pour réaliser une couche antireflet (AR) sachant que l'indice de réfraction idéal d'un revêtement antireflet doit satisfaire à la condition :

$$n_{AR} = \sqrt{n_{substrat}n_{air}} \quad (5.8)$$

Ceci est de l'ordre de 1.8 dans le cas où le substrat est le silicium. Par conséquent, le ZnS préparé, en raison de sa grande largeur de bande interdite et de son indice de réfraction, peut être un candidat pour faire partie d'un revêtement de couche antireflet pour des cellules solaires à base de silicium.

6.2 Application en tant que couche tampon

En plus d'une transmittance qui dépasse 85%, les couches déposées de ZnS ont une bande interdite de largeur de l'ordre de 3.5 eV. Cela peut être un avantage pour utiliser ZnS comme une alternative au matériau CdS utilisé comme une couche tampon pour les cellules solaires CIGS. En effet, le matériau CdS est caractérisé par une bande interdite étroite (2.4 eV) et par la suite, ZnS peut transmettre plus de photons à la couche absorbante qui améliore la réponse spectrale de la cellule solaire CIGS [102].

6.3 Application en tant que filtre bleu

Le spectre de transmittance a montré une longueur d'onde de coupure vers 340 nm. Cela veut dire que toutes les longueurs d'onde inférieures sont arrêtées par une couche mince à base de ZnS. Ce résultat nous permet de dire que ZnS peut être utilisé comme un filtre pour les radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 340 nm, à commencer par la région bleue du domaine visible.

7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la structure cristalline, la morphologie, la composition chimique et les propriétés optiques. Ces résultats ont été confrontés à ceux rapportés dans la littérature. L'accord enregistré entre les deux résultats indique que nos conditions expérimentales sont dignes de crédibilité.

CHAPITRE 6

Conclusion générale

Rappelons, tout d'abord, que l'objectif principal de notre travail était la réalisation de couches antireflet à partir de matériaux disponibles, bon marché et non nocifs par des techniques qui ne nécessitent pas d'équipement très sophistiqué, dans le but de minimiser la composante réfléchie sur la face éclairée d'une cellule solaire.

Nous avons procédé, dans une première étape, à une étude bibliographique pour avoir une idée plus claire sur les différentes couches constituant une cellule solaire, le rôle que doit jouer chacune d'elles et les propriétés qu'elles doivent posséder. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux matériaux susceptibles de répondre aux différentes exigences pour être utilisés comme une couche antireflet. Une fois la liste des matériaux prometteurs est cernée, nous nous sommes penchés sur les techniques de réalisation et les méthodes de caractérisations nécessaires pour explorer les propriétés des couches élaborées.

Une compilation bibliographique a montré que le sulfure de zinc est un matériau de choix tant pour l'application visée que pour d'autres applications autour desquelles gravitent notre laboratoire. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour ce matériau, qui continue à révéler ses potentialités dans les différents domaines utilisant les couches minces à base de ce matériau.

Concernant la technique de réalisation des couches minces à base de sulfure de zinc, nous avons pensé au départ utiliser les voies chimiques qui sont d'une utilisation facile, malgré le prix de revient du précurseur dans certains cas. Cependant, les difficultés rencontrées pour acquérir les produits chimiques, d'une part, et le retard accusé dans l'acquisition de l'équipement, d'autre part, nous ont obligé d'opter pour la voie physique, en l'occurrence l'évaporation thermique.

Après avoir rénové le système de pompage primaire du système, nous avons procédé à des essais préliminaires pour déterminer les paramètres optimaux de dépôt tels que la distance source-substrat, la position des substrats, le courant et la tension. Ainsi, pour un essai typique, les substrats ont été maintenus à une distance de 20 cm de la source sous un vide de base de 2×10^{-6} Torr et une pression de dépôt d'environ 10^{-5} Torr et un courant d'évaporation de 300 A sous une polarisation de 10 V. Le temps d'évaporation varie de 1.5 à 10 minutes en fonction de l'épaisseur finale.

Les couches de sulfures de Zinc déposées, par évaporation thermique sur des substrats en verre sodocalcique, ont été soumises à différentes caractérisations pour voir si leurs performances répondent aux exigences de l'application envisagée. Dans ce contexte, nous avons effectué des caractérisations structurales par diffraction des RX, de morphologie et de microanalyse par microscopie électronique à balayage et optiques par spectrométrie UV-VIS.

Les résultats de la diffraction des RX ont montré que les couches préparées ont une bonne qualité cristalline avec une taille moyenne de l'ordre de 40 nm pour les cristallites. La morphologie explorée par MEB a révélé une structure cubique homogène pour les grains avec une taille moyenne de l'ordre de 0.5 μm . L'analyse par EDX a montré que la

stœchiométrie des couches minces de ZnS est respectée avec un rapport atomique moyen de Zn / S qui varie entre 1.83 et 2 et que ces couches ne sont pas contaminées par l'oxygène.

La caractérisation par la spectrométrie UV-VIS a montré que la transmittance des couches minces de ZnS dépasse 85% dans le domaine visible et montre une longueur d'onde de coupure pour les longueurs d'onde inférieures à la radiation bleue. L'analyse de la variation du coefficient d'absorption nous a permis d'accéder au gap optique situé à 3.5 eV. De même, l'étude des variations de l'indice de réfraction a montré que ce paramètre optique, d'importance capitale pour les applications optiques, varie de 2.5 à 1.6 dans le domaine VIS.

Les résultats obtenus ont été confrontés à ceux rapportés dans la littérature. Un bon accord a été enregistré, notamment pour la transmittance, le gap optique et l'indice de réfraction. L'écart relativement important entre la valeur obtenue, dans le présent travail, pour l'énergie de désordre et les valeurs rapportées dans la littérature pourrait être attribué à la qualité cristalline de nos couches.

En s'appuyant sur les résultats obtenus, notamment la transmittance, le gap optique et l'indice de réfraction, nous pouvons conclure que les couches minces de ZnS peuvent être envisagées comme couches antireflet pour les cellules solaires à base de silicium ou comme couche tampon en remplaçant le sulfure de cadmium dans les cellules solaires CIGS.

Comme perspective, il serait souhaitable de procéder à la réalisation de cellule CIGS en remplaçant la couche de sulfure de cadmium (CdS) par ZnS et d'étudier la possibilité d'injecter un pourcentage d'oxygène pour avoir une bonne adaptation entre la couche absorbante CIGS et la couche tampon ZnS.

Liste des tableaux

3.1	Caractéristiques structurales de ZnS blende	24
3.2	Caractéristiques structurales de ZnS wurtzite	26
3.3	Les valeurs calculées des paramètres réticulaires, des volumes spécifiques, de tailles des particules de ZnS obtenues à différentes températures de recuit (Source :[30]).	28
3.4	Les divers types de luminéscence et leur origine	34
4.1	Pression de vapeur en fonction de la température pour quelques métaux communs	42

Table des figures

1.1	Limitation des ressources fossiles(Source : [1])	6
2.1	Structure d'une cellule photovoltaïque	12
2.2	Cellule photovoltaïque à base d'une jonction PN	12
2.3	Cellule photovoltaïque à base d'une configuration PIN	13
2.4	Cellule photovoltaïque à base d'une structure Schottky	13
2.5	Cellule photovoltaïque à base d'une structure MIS	14
2.6	Cellule photovoltaïque à base d'une hétérojonction	14
2.7	Cellule photovoltaïque à base de double et triple jonction	15
2.8	Composantes d'un rayonnement incident sur un empilement de trois milieux différents	15
2.9	Principaux matériaux utilisés dans les revêtements antireflets	18
2.10	Revêtements antireflets utilisés dans le cas de cellules CIGS	18
3.1	Maille élémentaire de ZnS blende	23
3.2	Maille élémentaire de ZnS wurtzite	25
3.3	Modèles montrant la différence entre les structures cristallines wurtzite et blende de zinc (Source :[30]).	27
3.4	Dispersion de la bande de WZ et ZB ZnS calculées selon LDA (traits pleins) et LDA + U (lignes pointillées). Le niveau de Fermi est mis à zéro énergie (Source :[30]).	27
3.5	Diagrammes de XRD des nanocristaux ZnS recuits à différentes températures prises avec un rayonnement Cu Ka . Les pics marqués avec ZB et WZ correspondent aux structuresde zinc blende et wurtzite respectivement (Source :[30]).	27
3.6	Graphe de différences d'énergie $\Delta.E_{WZ-ZB}$ entre les structures WZ et ZB (Triangles), $\Delta.E_{6H-ZB}$ entre les structures 6H et ZB (Carrées), $\Delta.E_{4H-ZB}$ entre les structures 4H et ZB (Cercles), et pour des nanofils de ZnS en fonction du diamètre du nanofils (Source :[30]).	29

3.7	Énergie de formation de nanofils de ZnS en fonction du diamètre du tube (Cercle plain en rouge), les nanotubes monoparois (Triangle noir), les nanotubes à double parois (Carrés en vert) et des nanotubes à paroi triple (Triangle violet). Les lignes en pointillés représentent l'énergie des nanofeuillets de ZnS contenant respectivement un à quatre couches atomique (Source :[30]).	29
3.8	Exemple de luminescence causée par une collision interatomique	30
3.9	Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski montrant la différence entre la fluorescence et la phosphorescence.	31
4.1	Méthodes d'élaboration de couches minces	37
4.2	Pulvérisation cathodique	38
4.3	Système de pulvérisation cathodique Diode	39
4.4	Système de pulvérisation cathodique triode	39
4.5	Système de pulvérisation cathodique magnétron	39
4.6	Principe de dépôt ionique, a) dépôt ionique à base de plasma, b) dépôt ionique à vide.	41
4.7	Système d'ablation laser	41
4.8	Uniformité de l'épaisseur du film pour le cas d'une source surfacique ou ponctuelle (Source :[50])	44
4.9	Bâti de dépôt par évaporation thermique	45
4.10	Schéma type d'un réacteur CVD	46
4.11	Les différentes étapes du dépôt chimique en phase vapeur (dépôt CVD)	46
4.12	Réacteur LPCVD pour déposer du polysilicium dopé au phosphore	47
4.13	Exemple de dépôt de PZT dans un bâti de MOCVD à parois froides	48
4.14	Principe et structure d'une décharge capacitive : (a) profils de densités et (b) profil de potentiel à deux instants de la période RF	49
4.15	Méthodes de dépôt sol-gel	50
4.16	Schéma descriptif de la manipulation de la sphère intégrante.	51
4.17	Répartition d'un faisceau lumineux dans une couche minces déposée sur un substrat de verre.	52
4.18	Schéma de principe de l'ellipsométrie spectroscopique.	54
4.19	Schéma de principe d'un équipement d'ellipsométrie spectroscopique.	55
4.20	Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire. d est la distance réticulaire, θ est l'angle de Bragg	56
4.21	Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)	57

4.22	Poire de diffusion entre les électrons primaires du faisceau et l'échantillon . . .	57
4.23	Principe d'un MEB	58
5.1	Lame de verre utilisée comme substrat pour nos couches minces	61
5.2	L'évaporateur thermique utilisé pour réaliser les couches mince de ZnS	63
5.3	Diagramme de RX d'une couche de ZnS déposée par évaporation thermique	63
5.4	Image typique par MEB des couches minces de ZnS préparées	64
5.5	Spectre EDX illustrant la composition de ZnS	65
5.6	Spectre de transmittance typique UV-VIS enregistrée dans ZnS	65
5.7	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons	66
5.8	Détermination graphique de la bande interdite	67
5.9	Variation de l'indice de réfraction des couches de ZnS déposée en fonction de la longueur d'onde	67
5.10	Comparaison de notre diagramme de RX avec celui tiré de la référence [96].	68

Bibliographie

- [1] Le web pédagogique. Energies renouvelables et énergies fossiles. <http://lewebpedagogique.com/svt3ic/energie/energies-renouvelables-et-energies-fossiles/>.
- [2] Armin G. Aberle. Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65(1-4) :239–248, January 2001.
- [3] Z. Jehl, F. Erfurth, N. Naghavi, L. Lombez, I. Gerard, M. Bouttemy, P. Tran-Van, A. Etcheberry, G. Voorwinden, B. Dimmler, W. Wischmann, M. Powalla, J. F. Guillemoles, and D. Lincot. Thinning of CIGS solar cells : Part II : Cell characterizations. *Thin Solid Films*, 519 :7212–7215, August 2011.
- [4] Myriam Paire, Laurent Lombez, Jean Francois Guillemoles, and Daniel Lincot. Toward microscale Cu ?In,Ga...Se₂ solar cells for efficient conversion and optimized material usage : Theoretical evaluation. *Journal of Applied Physics*, 108 :034907, August 2010.
- [5] Judith A. Ruffner, Marc D. Himel, Victor Mizrahi, George I. Stegeman, and Ursula J. Gibson. Effects of low substrate temperature and ion assisted deposition on composition, optical properties, and stress of zns thin films. *Appl. Opt.*, 28(24) :5209–5214, Dec 1989.
- [6] Chang Kuen-Huei Hwang Huey-Liang Shao, Le-Xi. Zinc sulfide thin films deposited by rf reactive sputtering for photovoltaic applications. *Applied Surface Science*, 212-213(Complete) :305–310, 2003.
- [7] K.T. Hillie and H.C. Swart. Effects of sno₂ surface coating on the degradation of zns thin film phosphor. *Applied Surface Science*, 253(20) :8513 – 8516, 2007.
- [8] S Armstrong, P.K Datta, and R.W Miles. Properties of zinc sulfur selenide deposited using a close-spaced sublimation method. *Thin Solid Films*, 403 ?404 :126 – 129, 2002. Proceedings of Symposium P on Thin Film Materials for Photovoltaics.
- [9] B Mamri. Modélisation d’une cellule solaire à puits quantique en gaas/algaas, mémoire de magistère en électronique, 2014.
- [10] A. E. Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l’influence des rayons solaires. *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires*, 9 :561–567, 1839.
- [11] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. A new silicon p ?n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 1954.

- [12] S. M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, October 2006.
- [13] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Enseignement de la physique. Masson, 1987.
- [14] R.W. Miles, K.M. Hynes, and I. Forbes. Photovoltaic solar cells : An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 51(1 ?3) :1 – 42, 2005.
- [15] N Boubrik. Comparaison des effets antireflets du SnO_2 et ZnO utilisées comme couches antireflets sur les propriétés de la cellule solaire à homojonction. Master's thesis, Université Mouloud Mammeri Tizi ousou, Algerie, 2013.
- [16] Jean-Marie Malherbe. Cours "couche anti reflets", août 2007. <http://www.lesia.obspm.fr/perso/jean-marie-malherbe/cours/>.
- [17] Franck Delmotte. *Thin film and multilayer optics for XUV spectral domain (1 nm to 60 nm)*. Habilitation à diriger des recherches, Université Paris-Sud, February 2010.
- [18] Z. Benmohamed, M. Remram, and A. Laugie. Influence des Couches Antireflets sur les Performances d'une Cellule Solaire au Silicium Multicristallin. *Rev. Energ. Ren. : Valorisation*, pages 43–46, 1999.
- [19] Davidson WL. X-ray diffraction evidence for zns formation in zinc activated rubber vulcanizates. *Phys Rev*, 74 :116–117, 1948.
- [20] O-Dmitri GOLBERG Xiaosheng FANG, Yoshio B. Recent progress in one-dimensional zns nanostructures :syntheses and novel properties. *Journal of Materials Sciences and Technology*, 24(04) :512, 2008.
- [21] M. Aven and J.S. Prener. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* . Edited by M. Aven and J. S. Prener. Noord-Hollandsche U.M., 1967.
- [22] Herbert A. Weakliem. Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 36(8), 1962.
- [23] T. Buch, B. Clerjaud, B. Lambert, and P. Kovacs. Electron-paramagnetic-resonance study of $3d^5$ ions in mixed-polytype zinc sulfide. *Phys. Rev. B*, 7 :184–191, Jan 1973.
- [24] D. Langer. New method for the determination of impurity levels with respect to the bands of the host crystal($\text{ZnS}:\text{Mn}$). *Journal of Luminescence*, 1 :341–347, 1970.
- [25] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and Alex Zunger. Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 46 :10086–10097, Oct 1992.
- [26] Hongxia Chen, Daning Shi, Jingshan Qi, Jianming Jia, and Baolin Wang. The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende zns nanowires. *Physics Letters A*, 373(3) :371 – 375, 2009.
- [27] T. K. Tran, W. Park, W. Tong, M. M. Kyi, B. K. Wagner, and C. J. Summers. Photoluminescence properties of zns epilayers. *Journal of Applied Physics*, 81(6), 1997.

- [28] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and B. G. Svensson. Electronic structure and optical properties of Zn_x ($x = O, s, se, te$) : A density functional study. *Phys. Rev. B*, 75 :155104, Apr 2007.
- [29] S Zh Karazhanov, P Ravindran, A Kjekhus, H Fjellvåg, U Grossner, and BG Svensson. Electronic structure and band parameters for zn_x ($x= o, s, se, te$). *Journal of crystal growth*, 287(1) :162–168, 2006.
- [30] Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K. Gautam, Liang Li, Limin Wu, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. Zns nanostructures : From synthesis to applications. *Progress in Materials Science*, 56(2) :175 – 287, 2011.
- [31] S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, and B. R. Ratna. Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of zns. *Phys. Rev. B*, 60 :9191–9193, Oct 1999.
- [32] Toru Akiyama, Kosuke Sano, Kohji Nakamura, and Tomonori Ito. An empirical interatomic potential approach to structural stability of zns and znse nanowires. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(4R) :1783, 2007.
- [33] Xiaosheng Fang, Yoshio Bando, Ujjal K. Gautam, Changhui Ye, and Dmitri Golberg. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications. *J. Mater. Chem.*, 18 :509–522, 2008.
- [34] Tianyou Zhai, Xiaosheng Fang, Liang Li, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. One-dimensional cdsnanostructures : synthesis, properties, and applications. *Nanoscale*, 2 :168–187, 2010.
- [35] Xiaosheng Fang, Yoshio Bando, Ujjal K. Gautam, Tianyou Zhai, Haibo Zeng, Xijin Xu, Meiyong Liao, and Dmitri Golberg. Zno and zns nanostructures : Ultraviolet-light emitters, lasers, and sensors. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 34(3-4) :190–223, 2009.
- [36] Satyanarayana V.N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, Debasis Bera, and S. Seal. One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, 52(5) :699 – 913, 2007.
- [37] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan. One-dimensional nanostructures : Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, 15(5) :353–389, 2003.
- [38] Wujian Miao. Electrogenenerated chemiluminescence and its biorelated applications. *Chemical Reviews*, 108(7) :2506–2553, 2008. PMID : 18505298.
- [39] Alain BILLARD and Frédéric PERRY. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu*, base documentaire : TIB360DUO.(ref. article : m1654), 2015.
- [40] C. García-Rosales, W. Eckstein, and J. Roth. Revised formulae for sputtering data. *Journal of Nuclear Materials*, 218(1) :8 – 17, 1995.

- [41] F.R.S.* E. Rutherford. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. *Philosophical Magazine*, 21(6) :669 – 668, 1911.
- [42] Howard M. Smith and A. F. Turner. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Appl. Opt.*, 4(1) :147–148, Jan 1965.
- [43] Donald M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. William Andrew Publishing, 1998.
- [44] R. GLANG and L.I. MAISSEL. *Handbook of thin film technology*. McGraw-Hill New York, 1970.
- [45] R. E. HONIG. Vapor pressure data for the solid and liquid elements. *RCA Review*, 23 :567, 1962.
- [46] R.R. Willey. *Practical Design and Production of Optical Thin Films*. Optical Science and Engineering. Taylor & Francis, 2002.
- [47] Elaine M. McCash. *Surface chemistry*. Oxford University Press, Oxford ; New York, 2001.
- [48] H. L. Caswell. Analysis of the residual gases in several types of high-vacuum evaporators. *IBM J. Res. Dev.*, 4(2) :130–142, April 1960.
- [49] Milton Ohring. *Materials science of thin films : deposition and structure*. Academic Press, San Diego, CA, 2nd ed edition, 2002.
- [50] Saul Dushman, editor. *Scientific foundations of vacuum technique*. Wiley, New York, 2. ed edition, 1962.
- [51] Klaus H. Behrndt. Angle-of-incidence and stress effects on rotating and stationary substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2(2), 1965.
- [52] J. A. Dobrowolski, M. Ranger, and R. L. Wilkinson. Measurements of angular evaporation characteristics of sources. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1(3), 1983.
- [53] L. Holland and W. Steckelmacher. The distribution of thin films condensed on surfaces by the vacuum evaporation method. *Vacuum*, 2(4) :346–364, October 1952.
- [54] B. W. Tao, X. W. Deng, Y. Zhang, and Y. R. Li. Thickness uniformity of large-area double-sided thin films simultaneously deposited with biaxial substrate rotation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 22(4), 2004.
- [55] K. H. Behrndt and D. W. Doughty. Fabrication of multilayer dielectric films. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 3(5), 1966.
- [56] Klaus H. Behrndt. Thickness distribution and step coverage in a new planetary substrate holder geometry. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 9(2), 1972.
- [57] Jv Ramsay, Rp Netterfield, and Egv Mugridge. Large-area uniform evaporated thin films. *Vacuum*, 24(8) :337–340, August 1974.
- [58] O. S. Heavens. *Optical properties of thin solid films*. Dover Publications, New York, 1991.

- [59] Finn E. Christensen, William W. Craig, David L. Windt, Mario A. Jimenez-Garate, Charles J. Hailey, Fiona A. Harrison, Peter H. Mao, James M. Chakan, Eric Ziegler, and Veijo Honkimaki. Measured reflectance of graded multilayer mirrors designed for astronomical hard x-ray telescopes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 451(3) :572 – 581, 2000.
- [60] M. Boccas, T. Vucina, C. Araya, E. Vera, and C. Ahhee. Protected-silver coatings for the 8-m gemini telescope mirrors. *Thin Solid Films*, 502(1?2) :275 – 280, 2006. Selected Papers from the 5th International Conference on Coatings on Glass (ICCG5)- Advanced Coatings on Glass and Plastics for Large-Area or High-Volume ProductsICCG-5Selected Papers from the 5th International Conference on Coatings on Glass (ICCG5)- Advanced Coatings on Glass and Plastics for Large-Area or High-Volume Products.
- [61] L. Holland. *Vacuum deposition of thin films*. Chapman and Hall, London, 6. printing edition, 1970.
- [62] R. V. Stuart. *Vacuum technology, thin films, and sputtering : an introduction*. Academic Press, New York, 1983.
- [63] Aimé Richardt and Anne-Marie Durand. *Les interactions ions énergétiques-solides applications aux dépôts, aux modifications de surfaces, et aux gravures de couches minces*. Ed. In Fine, Paris, 1997.
- [64] C. E. Moro ?anu. *Thin films by chemical vapour deposition*. Number vol. 7 in Thin films science and technology. Elsevier ; Editura Tehnic ?, Amsterdam ; New York : Bucharest, Romania, 1990.
- [65] Hugh O. Pierson and Hugh O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition*. Noyes Publications, Norwich, NY, 2nd ed edition, 1999.
- [66] David A. Glocker, S. Ismat Shah, and William D. Westwood, editors. *Handbook of thin film process technology*. Institute of Physics Pub, Bristol, UK ; Philadelphia, 1995.
- [67] Jiandong Ye, Shulin Gu, Shunmin Zhu, Tong Chen, Liqun Hu, Feng Qin, Rong Zhang, Yi Shi, and Youdou Zheng. The growth and annealing of single crystalline zno films by low-pressure mocvd. *Journal of Crystal Growth*, 243(1) :151 – 156, 2002.
- [68] Anri Nakajima, Yoshihiro Sugita, Kazuo Kawamura, Hirofumi Tomita, and Naoki Yokoyama. Si quantum dot formation with low-pressure chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(2B) :L189, 1996.
- [69] DESU-S.B. KINGON, A.I. Ferroelectric thin films. boston : Mrs tutorial program. *Chemical Vapor Deposition*, Section 8 :349–383, 1998.
- [70] Alfred Grill. *Cold plasma in materials fabrication : from fundamentals to applications*. IEEE Press ; Institute of Electrical and Electronics Engineers, Piscataway, NJ : New York, 1994.

- [71] S.-M. Suh, S. L. Girshick, U. R. Kortshagen, and M. R. Zachariah. Modeling gas-phase nucleation in inductively coupled silane-oxygen plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 21(1), 2003.
- [72] A Cornet and J.-P Deville. *Physique et ingénierie des surfaces*. EDP sciences, Les Ulis, 1998.
- [73] Thomas Wood. *Application des techniques d'optique guidée à la détection de gaz*. PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat dirigée par Flory, François Le Rouzo, Judikaël et Mazingue, Thomas Micro et Nano-électronique Aix-Marseille 2013.
- [74] J.F. Pierson, E. Duverger, and O. Banakh. Experimental and theoretical contributions to the determination of optical properties of synthetic paramelaconite. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(3) :968–973, March 2007.
- [75] Claudia Malerba, Francesco Biccari, Cristy Leonor Azanza Ricardo, Mirco D'Incau, Paolo Scardi, and Alberto Mittiga. Absorption coefficient of bulk and thin film Cu_2O . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(10) :2848 – 2854, 2011.
- [76] Hsin-Chun Lu, Chun-Lung Chu, Chi-You Lai, and Yu-Hsiang Wang. Property variations of direct-current reactive magnetron sputtered copper oxide thin films deposited at different oxygen partial pressures. *Thin Solid Films*, 517(15) :4408 – 4412, 2009.
- [77] M.F. Al-Kuhaili. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu_2O). *Vacuum*, 82(6) :623 – 629, 2008.
- [78] R. Boucher. The structural and optical property dependence of disordered copper oxide on oxygen content. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(5) :906 – 910, 2005.
- [79] J. J. Slade, S. Weissmann, K. Nakajima, and M. Hirabayashi. Stress-strain analysis of single cubic crystals and its application to the ordering of CuAu . i. paper ii. *Journal of Applied Physics*, 35(11), 1964.
- [80] M. Laue. Theoretischer teil. *Naturwissenschaften*, 39(16) :361–363, 1952.
- [81] W.H. Bragg and W.L. Bragg. *The Crystalline State : A general survey, by W. L. Bragg*. The Crystalline State. G. Bell, 1955.
- [82] Ron Jenkins and R. L. Snyder. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. Number v. 138 in Chemical analysis. Wiley, New York, 1996.
- [83] J Ian Langford and Daniel Louër. Powder diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 59(2) :131, 1996.
- [84] Shuwen Xue. Effects of thermal annealing on the optical properties of Ar ion irradiated ZnS films. *Ceramics International*, 39(6) :6577 – 6581, 2013.
- [85] Changhyun Jin, Hyunsoo Kim, Kyungjoon Baek, and Chongmu Lee. Effects of coating and thermal annealing on the photoluminescence properties of ZnS/ZnO one-

- dimensional radial heterostructures. *Materials Science and Engineering : B*, 170(1 ?3) :143 – 148, 2010.
- [86] Z.Z. Zhang, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, C.X. Shan, Y.M. Lu, Y.C. Liu, B.H. Li, D.X. Zhao, B. Yao, and X.W. Fan. The growth of single cubic phase zns thin films on silica glass by plasma-assisted metalorganic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 513(1 ?2) :114 – 117, 2006.
- [87] L. I. Berger. *Semiconductor Materials*. Chemical analysis. CRC Press, New York, New York, 1997.
- [88] M. Dhanam, P.K. Manoj, and Rajeev.R. Prabhu. High-temperature conductivity in chemical bath deposited copper selenide thin films. *Journal of Crystal Growth*, 280(3 ?4) :425 – 435, 2005.
- [89] S. A. Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *Journal of Applied Physics*, 83(4) :2104, 1998.
- [90] J.I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover books explaining science and mathematics. Dover, 1971.
- [91] J. Tauc, editor. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Springer US, Boston, MA, 1974.
- [92] E. A. Davis and N. F. Mott. Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22(179) :0903–0922, 1970.
- [93] Pramod K Sharma, V K Varadan, and V V Varadan. Optical, dielectric and fatigue properties of solgelderived 2 μm thick pb(zr 0.53 ti 0.47)o 3 ferroelectric films. *Smart Materials and Structures*, 11(6) :956, 2002.
- [94] A.E. Abdelrahman, W.M.M. Yunus, and A.K. Arof. Optical properties of tin sulphide (sns) thin film estimated from transmission spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(12 ?13) :1447 – 1451, 2012.
- [95] Franz Urbach. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Phys. Rev.*, 92 :1324–1324, Dec 1953.
- [96] Xiaochun Wu, Fachun Lai, Limei Lin, Jing Lv, Binping Zhuang, Qu Yan, and Zhigao Huang. Optical inhomogeneity of zns films deposited by thermal evaporation. *Applied Surface Science*, 254(20) :6455 – 6460, 2008.
- [97] N. Kamoun Allouche, T. Ben Nasr, N. Turki Kamoun, and C. Guasch. Synthesis and properties of chemical bath deposited zns multilayer films. *Materials Chemistry and Physics*, 123(2 ?3) :620 – 624, 2010.
- [98] K.R. Murali and S Kumaresan. Characteristics of brush plated zns films. *Chalcogenide Letters*, 6(1) :17 – 22, 2009.

- [99] Jung-Yu Liao and Kuo-Chuan Ho. A photovoltaic cell incorporating a dye-sensitized zns/zno composite thin film and a hole-injecting {PEDOT} layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86(2) :229 – 241, 2005.
- [100] H Zhu, J F Huang, Y Wang, L Y Cao, H Y He, and J P Wu. Synthesis and characterisation of zns optical thin films through cathodic electrodeposition technique. *Surface Engineering*, 27(1) :42–45, 2011.
- [101] NF Habubi, SS Chiad, and WA Jabbar. Effects of annealing on the electronic transitions of zns thin films. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 65 :39, 2011.
- [102] Synthesis and photoluminescent properties of zns nanocrystals doped with copper and halogen. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3) :718 – 725, 2003.

Abstract: In the present work, we were interested in the realization and characterization of ZnS thin films deposited on glass substrate by thermal evaporation from millimetric crystals of ZnS. The structural, compositional and optical properties of the films were studied by X-ray diffraction, SEM microscopy and UV-VIS spectroscopy. The obtained results show that the films are pin hole free and have a cubic zinc blend structure with (111) preferential orientation. The estimated optical band gap is 3.5 eV and the refractive index in the visible wavelength ranges from 2.5 to 1.8. The good cubic structure obtained for thin layers enabled to conclude that the prepared ZnS films may have application as buffer layer in replacement of the harmful CdS in CIGS thin film solar cells or as an antireflection coating in silicon-based solar cells.

Keywords: ZnS; thin films; thermal evaporation; buffer layer; antireflection coating

Résumé: Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la réalisation et la caractérisation de films minces à base de ZnS déposés sur un substrat de verre par évaporation thermique à partir de cristaux millimétriques de ZnS. Les propriétés structurales, de composition et optiques des films ont été étudiées par la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-VIS. Les résultats obtenus montrent que les films sont dépourvus de trous et ont une structure cubique de zinc blend avec comme orientation préférentielle (111). La bande interdite estimée est de 3,5 eV et l'indice de réfraction varie dans les gammes de longueurs d'onde visibles de 2,5 à 1,8. La bonne structure cubique obtenue pour les couches minces réalisées a permis de conclure que les films de ZnS préparés peuvent avoir une application comme couche tampon en remplacement du CdS nocif dans les cellules solaires à couches minces CIGS ou comme un revêtement antireflet dans les cellules solaires à base de silicium.

Mots-clés: ZnS; des films minces; évaporation thermique; la couche tampon; couche antireflet

ملخص: قمنا في هذا العمل بإنجاز و توصيف أغشية رقيقة من كبريت الزنك التي تم ترسيبها على ركيزة من الزجاج عن طريق التبخير الحراري لبلورات مليمتريه من كبريت الزنك. فقد تمت كذلك دراسة الخصائص البنيوية و التركيبية والبصرية بواسطة حيود الأشعة السينية و مطيافية المسح المجهرى و التحليل الطيفي في المجالين فوق البنفسجي و المرئي. تظهر النتائج المتحصل عليها أن الأغشية الرقيقة التي تم تحضيرها خالية من الثقوب ولها بنية مكعبة مع أفضلية التوجيه حسب (111). وتم أيضا من خلال النتائج المتحصل عليها تقدير قيمة الشريط الممنوع بـ 3.5 إلكترون فولط و حصر تغيرات قرينة الانكسار في المجال المرئي حيث تبين أنها تتناقص من 2.5 إلى 1.8. كما سمحت لنا البنية المكعبية الجيدة التي تحققت في الأغشية الرقيقة التي قمنا بإنجازها من أن نستنتج أنه يمكن استعمال هذه الأغشية كنافذة بصرية لاستبدال الأغشية الضارة المصنوعة من كبريت يد الكادميوم والمستعملة في الخلايا الشمسية CIGS أو كطلاء ضد الانعكاس في الخلايا الشمسية المصنوعة من السيليكون.

كلمات مفتاحية: ZnS، الأغشية الرقيقة، التبخير الحراري، طبقة النافذة البصرية، طلاء ضد الانعكاس