



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques

Julien Cardin

► **To cite this version:**

Julien Cardin. Elaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2004. Français. NNT: . tel-00090784

HAL Id: tel-00090784

<https://theses.hal.science/tel-00090784>

Submitted on 3 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE

SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DE L'INFORMATION ET DES MATÉRIAUX

Année 2004

N° B.U. :

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes

Spécialité : Sciences des Matériaux

Julien CARDIN

à l'Université de Nantes

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES FERROELECTRIQUES POUR DES APPLICATIONS OPTIQUES

Jury

<i>Rapporteurs</i>	Marc FONTANA	Professeur, MOPS, Université de Metz
	Jacques MUGNIER	Professeur, LPCML, Université Claude Bernard Lyon I
<i>Examineurs</i>	Hartmut GUNDEL	Professeur, IREENA, Université de Nantes
	Denis REMIENS	Professeur, IEMN, Université de Valenciennes
	Dominique LEDUC	Maître de conférences, IREENA, Université de Nantes

Directeur de Thèse : Hartmut GUNDEL, Professeur

Co-encadrant : Dominique LEDUC, Maître de conférences

Laboratoire : Institut de Recherche en Électrotechnique et Électronique de Nantes Atlantique E.A.1770 (IREENA)

Composante de rattachement du directeur de thèse : Faculté des Sciences et des Techniques

Table des matières

Introduction	1
1 Matériaux ferroélectriques pour l'optique guidée	3
1.1 Caractéristiques de la ferroélectricité	4
1.1.1 Mécanisme de transition de phase ordre-désordre	6
1.1.2 Mécanisme de transition de phase displacive	6
1.2 Couches minces de PZT	9
1.3 Effets électro-optiques.	12
2 Principe de spectroscopie M-lines	16
2.1 Description du guidage optique	17
2.1.1 Définition du guide	17
2.1.2 Modes TE et modes TM	18
2.1.3 Expression des champs dans les différents milieux	20
2.1.4 Equation de dispersion	22
2.1.5 Répartition énergétique des modes guidés	24
2.2 Dispositif expérimental	27
2.2.1 Principes	28
2.2.2 Choix de la lentille de focalisation	30
2.2.3 Réalisation mécanique du coupleur à prisme	32
2.2.4 Choix du prisme	33
2.2.5 Acquisition et Automatisation	36
2.2.6 Alignement	39

Alignement du banc optique	39
Centrage du prisme	39
Recherche du zéro	40
3 Analyse des résultats expérimentaux	44
3.1 Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur : Position du problème	45
3.2 Critères d'indexation des modes	48
3.2.1 Critère d'indexation des modes de M. Matyáš	48
3.2.2 Critère d'indexation des modes : le minimum de σ_m	49
3.2.3 Evaluation du critère du minimum de σ_m	51
3.3 Optimisation	55
3.3.1 Méthode d'optimisation simplex	56
3.3.2 Evaluation de l'optimisation	57
3.3.3 Résultats de la méthode d'optimisation par le simplex	62
3.4 Précision des mesures	64
3.4.1 Calcul des incertitudes	64
3.4.2 Applications aux couches minces de PZT en phase pyrochlore et de ZnO	66
4 Méthode d'élaboration et de gravure de films de PZT	68
4.1 Protocole de réalisation de films de PZT par dépôt chimique en solution	69
4.2 Élaboration de films de PZT sur différents substrats de verre	74
4.3 Étude du traitement thermique	77
4.4 Etude de la variation du rapport zirconium sur titane	80
4.4.1 Étude de la variation du rapport zirconium sur titane de 00/100 à 100/00 pour une température de $650^\circ C$	80
4.4.2 Étude de la variation du rapport zirconium sur titane de 32/68 à 48/52 pour une température de $700^\circ C$	87
4.5 Réalisation de guides d'ondes par gravure chimique	88
5 Caractérisations optiques des films de PZT	93

5.1	Étude des films de PZT sur différents substrats de verre	94
5.2	Effet des traitements thermiques	97
5.3	Limite de résolution de la mesure par spectroscopie M-lines	100
5.4	Reproductibilité de la méthode d'élaboration de films de PZT	104
5.4.1	Homogénéité des couches de PZT	104
5.4.2	Reproductibilité d'élaboration de films de PZT à partir d'une même solution précurseur	106
5.4.3	Reproductibilité d'élaboration de films de PZT à partir de solutions précurseurs de compositions identiques	108
5.5	Variation du rapport zirconium sur titane	109
5.6	Observation de la propagation guidée dans des structures réalisés par gravure humide	112
Conclusion		116
Annexes		120
A Masque de lithographie		121
B Mesures M-lines		122
B.1	Spectres M-lines et courbes d'indexation réalisés sur PZT cristallisés à $650^{\circ}C$	122
B.2	Spectres M-lines et courbes d'indexation réalisés sur PZT cristallisés à $700^{\circ}C$	125
B.3	Spectres M-lines et courbes d'indexation réalisés sur PZT cristallisés à $700^{\circ}C$ pas de 2%	128

Introduction

Le développement des réseaux de télécommunication actuel est principalement orienté vers les systèmes haut débit. L'utilisation d'une onde lumineuse de fréquence élevée comme onde porteuse d'information permet des débits très importants. La faible absorption des fibres optiques de silice dans le proche infrarouge en fait de bons supports de transmission d'informations sur de grandes distances. Le développement des réseaux optiques haut débit accroît la demande de dispositifs optoélectroniques assurant les fonctions de source lumineuse, de modulation, d'amplification et de détection. La réalisation de nouveaux composants optiques comme des modulateurs électro-optique de phase ou d'amplitude s'inscrit donc dans cette perspective de développement des réseaux optiques haut débit.

Les modulateurs électro-optiques actuels sont principalement réalisés à partir de matériaux cristallins massifs comme le Niobate de Lithium, d'autres modulateurs sont développés à partir de matériaux polymères [1]. La possibilité de réaliser des modulateurs électro-optiques à partir de matériaux ferroélectriques céramiques a été étudiée par certains auteurs [2, 3]. L'utilisation de ces matériaux en couches minces présente les avantages d'un coût relativement faible par rapport au matériau massif et d'une intégration facilitée [4]. De plus, les céramiques de Titanate-Zirconate de Plomb (PZT) possèdent des propriétés électro-optiques qui devraient permettre leur utilisation comme matériaux actifs dans les modulateurs électro-optiques [5].

L'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité de guides d'ondes à partir de couches minces de PZT pour des applications de type modulateur électro-optiques. Ce travail de recherche se décompose en plusieurs parties : l'élaboration de couches minces par une technique sol-gel modifiée, la caractérisation structurale de films de PZT, la mise en place de la méthode de mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces par spectroscopie M-lines, la réalisation de structures guidantes linéaires ou du type Mach-Zehnder par photolithographie et gravure chimique et l'étude de la propagation dans les guides d'ondes. Le présent mémoire décrit les différents aspects de ce travail et est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est un rappel sur les matériaux ferroélectriques et sur le

zirconate-titanate de plomb en film mince plus particulièrement.

Le deuxième chapitre décrit la propagation d'une onde dans un guide d'ondes plan à saut d'indice. La méthode de mesure de l'indice de réfraction par le dispositif expérimental de spectroscopie M-lines mis en place dans le cadre de ce travail de thèse est ensuite présentée. Le principe de la méthode est rappelé, puis les différentes parties du dispositif sont décrites de manière détaillée.

Le troisième chapitre présente l'interprétation et le traitement des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie M-lines. Dans ce chapitre nous aborderons la détermination de l'indexation des modes mesurés par spectroscopie M-lines. Puis, nous décrirons la méthode d'obtention de l'indice de réfraction et de l'épaisseur. Enfin, nous expliciterons les incertitudes sur ces grandeurs recherchées.

Le quatrième chapitre s'articule autour de l'élaboration de films de PZT par dépôt chimique en solution (CSD), de leurs caractérisations structurales et de la gravure par voie humide de guide d'ondes. Le protocole d'élaboration est tout d'abord présenté puis des études de réalisation de films en fonction de différents paramètres d'élaboration sont détaillées. Enfin, la gravure humide de guides d'ondes linéaires et de type interféromètres Mach-Zehnder à partir de ces films de PZT sera présentée.

Le cinquième chapitre traite de la caractérisation M-lines des films de PZT ainsi que du couplage dans les structures guidantes réalisées par photolithographie et gravure humide. L'homogénéité des couches de PZT est examinée ainsi que l'influence de la variation de la stoechiométrie sur l'indice de réfraction.

Nous concluons ce mémoire par une discussion des différents résultats obtenus et par quelques perspectives sur la suite de ce projet.

Chapitre 1

Matériaux ferroélectriques pour l'optique guidée

Sommaire

1.1	Caractéristiques de la ferroélectricité	4
1.1.1	Mécanisme de transition de phase ordre-désordre	6
1.1.2	Mécanisme de transition de phase displacive	6
1.2	Couches minces de PZT	9
1.3	Effets électro-optiques.	12

Les modulateurs électro-optiques actuels sont principalement réalisés à partir de matériaux cristallins massifs comme le Niobate de Lithium. La possibilité de réaliser des modulateurs électro-optiques à partir de matériaux ferroélectriques céramiques a été étudiée par certains auteurs [2, 6, 7]. La littérature montre que les céramiques ferroélectriques de zirconate-titanate de plomb lanthane (PLZT) possèdent des propriétés électro-optiques qui devraient permettre leur utilisation comme modulateurs électro-optiques [8, 9, 10].

L'utilisation de céramiques en couches minces pour réaliser des applications électro-optiques dans une configuration optique guidée présente les avantages de faciliter l'intégration du dispositif et de diminuer les tensions de commande.

De plus, l'utilisation de méthodes d'élaboration de couches minces comme les procédés de dépôt chimique en solution (CSD) alternatives aux méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), d'évaporation ou de pulvérisation devrait permettre de réduire les coûts de fabrication.

1.1 Caractéristiques de la ferroélectricité

La nature d'un cristal trouve son origine dans la structure élémentaire microscopique de celui-ci. Cette structure élémentaire des cristaux est décrite en cristallographie par des représentations telles que la maille élémentaire. Il existe 32 groupes de symétrie cristalline différents, qui sont définis par des ensemble d'opérations de symétrie possibles (rotation, inversion centrale, réflexion...).

Parmi ces 32 classes de symétrie, on distingue plusieurs sous-groupes avec des propriétés physiques différentes (figure 1.1) [11]. Il existe 11 classes cristallines centrosymétriques, qui ne présentent pas de propriétés polaires. Les 21 autres classes de symétrie ne sont pas centrosymétriques et possèdent un ou plusieurs axes polaires. Excepté la classe cubique 432, les 20 autres classes de symétrie présentent des propriétés de polarisation sous contrainte mécanique, ce sont les classes cristallines «piézo-électriques». Dix de ces classes de symétrie «piézo-électriques» présentent une polarisation qui est fonction de la température, il s'agit des classes «pyroélectriques». Au sein de ce dernier ensemble «pyroélectriques» certaines classes cristallines présentent plusieurs axes polaires en absence de champ électrique. Ces solides montrent des propriétés de basculement de la polarisation selon ces différents axes polaires par application d'un champ électrique, ce sont les classes cristallines «ferroélectriques».

En absence de champ électrique et en deçà d'une certaine température de transition, les matériaux ferroélectriques possèdent plusieurs axes polaires, c'est à

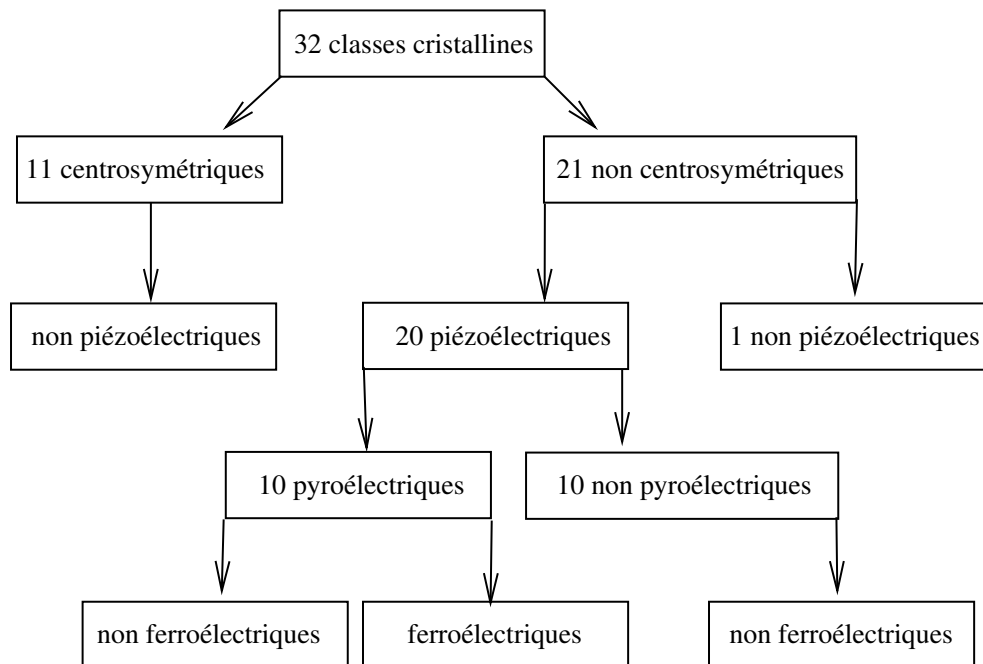


FIG. 1.1 – *Classes cristallines.*

dire des directions orientées suivant une polarisation électrique spontanée P_s . La température de transition est appelée température de Curie T_c , au delà de celle-ci la polarisation spontanée disparaît.

L'existence de moments dipolaires microscopiques d'origine ionique dans le cristal est à l'origine du phénomène de ferroélectricité. Ces moments dipolaires apparaissent lorsque le cristal possède deux centres de symétrie des charges électriques positives et négatives distincts.

Lorsque la température devient supérieure à T_c , le solide n'est plus en phase ferroélectrique mais en phase paraélectrique [12]. Cette transition de phase associée à l'augmentation de température provoque la disparition de la polarisation spontanée.

Il existe deux grandes catégories de matériaux ferroélectriques suivant le mode de transition de phase [13]. Certains ferroélectriques ont un changement de phase ferroélectrique/paraélectrique associé à une transition ordre-désordre (c'est le cas de certains cristaux liquides). D'autres matériaux ferroélectriques possèdent une transition de phase ferroélectrique/paraélectrique associée à une transition displacive qui modifie la structure cristalline, c'est le cas des structures pérovskites¹ (type ABO_3).

¹Par similarité de structure avec le minéral naturel le titanate de calcium $CaTiO_3$ on désigne toute les structures du type ABO_3 comme de structure pérovskite.

1.1.1 Mécanisme de transition de phase ordre-désordre

Dans un matériau ferroélectrique, les moments dipolaires passent d'un état ordonné à un état désordonné avec pour conséquence la disparition de la polarisation spontanée macroscopique.

Un exemple de ferroélectrique ordre-désordre est le KDP (KH_2PO_4) dans lequel les hydrogènes peuvent occuper deux sites différents dans le réseau de tétraèdre PO_4^- . Au dessus de la température critique les deux sites sont occupés avec la même probabilité, il s'agit alors d'un état désordonné sans polarisation macroscopique. Au dessous de la température critique certains sites sont occupés préférentiellement par l'hydrogène, un état ordonné existe avec une polarisation macroscopique non nulle.

1.1.2 Mécanisme de transition de phase displacive

La transition de phase peut être induite par un déplacement relatif des ions constitutifs de la maille cristalline, il s'agit alors d'une transition displacive. Les matériaux de structure pérovskites comme le titanate de baryum $BaTiO_3$ ou les solutions solides de zirconate-titanate de plomb $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ font partie des ferroélectriques displacifs.

La figure (1.2) représente une maille cubique de la solution solide de zirconate-titanate de plomb. L'ion en site A est le plomb tandis que l'ion en site B est soit un ion Titane Ti^{4+} , soit un ion Zirconium Zr^{4+} . Nous considérerons le cas d'une solution solide de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ avec un pourcentage de titane supérieur à 48%, pour lequel la phase ferroélectrique est tétragonale. Au dessus de la température

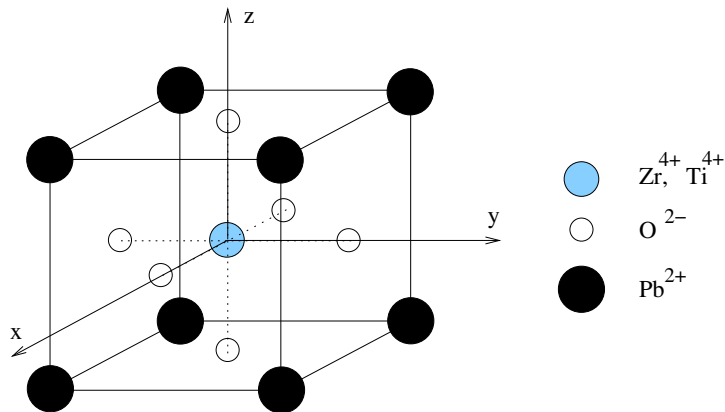


FIG. 1.2 – Maille élémentaire du zirconate-titanate de plomb en phase cubique.

de Curie, l'ion Zr^{4+} (ou Ti^{4+}) est à la fois le centre du cube formé par les ions

Pb^{2+} et le centre d'un octaèdre formé par les ions O^{2-} . Dans cette structure les barycentres des charges négatives et positives coïncident, la maille élémentaire ne présente pas de moment dipolaire avec pour conséquence que le cristal ne présente pas de polarisation spontanée (figure 1.2). Le cristal est en phase paraélectrique et dans une structure cubique.

Lorsque la température est abaissée au dessous de la température de Curie, la structure cristalline se contracte, les dimensions des atomes interviennent alors fortement dans l'arrangement cristallin. L'octaèdre d'oxygène se déforme, l'ion en site B se déplace vers une nouvelle position d'équilibre qui ne se trouve plus au barycentre de l'octaèdre d'oxygène. En première approximation et dans le cas d'une déformation cubique/tétraгонаle, ce phénomène peut s'expliquer par un déplacement selon une direction z et en sens contraire des ions Ti^{4+} (ou Zr^{4+}) et O_2^- . Ces déplacements de quelques Angströms provoquent l'apparition de deux nouvelles positions d'équilibres de l'ion en site B et d'un moment dipolaire électrique colinéaire à l'axe de déformation. Ces positions sont symétriques par rapport au barycentre de l'octaèdre d'oxygène. Il existe alors deux orientations possibles du moment dipolaire au sein de la maille : un sens haut (figure 1.3a) et un sens bas (figure 1.3b). Les axes supportés par la direction de déformation z et orientés dans les deux sens possibles de la polarisation forment deux axes polaires [11].

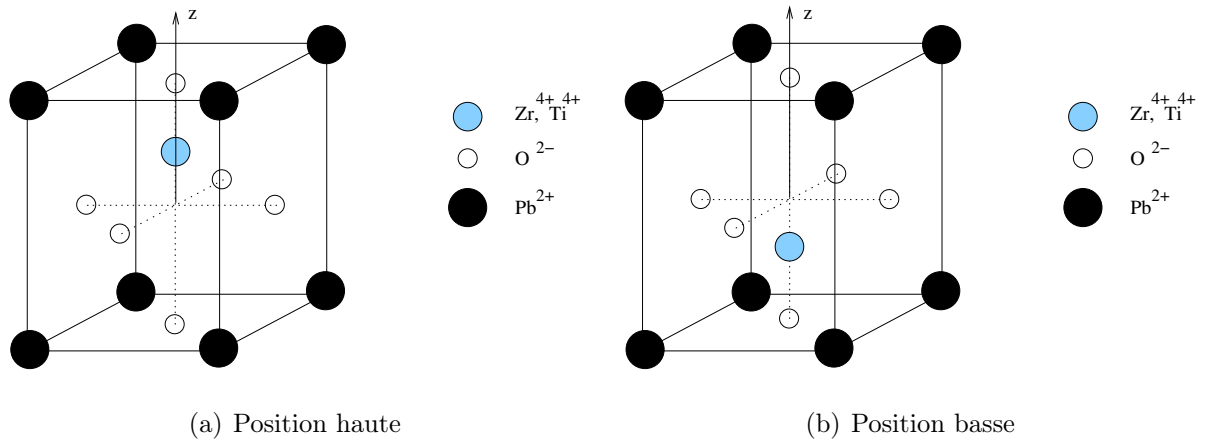
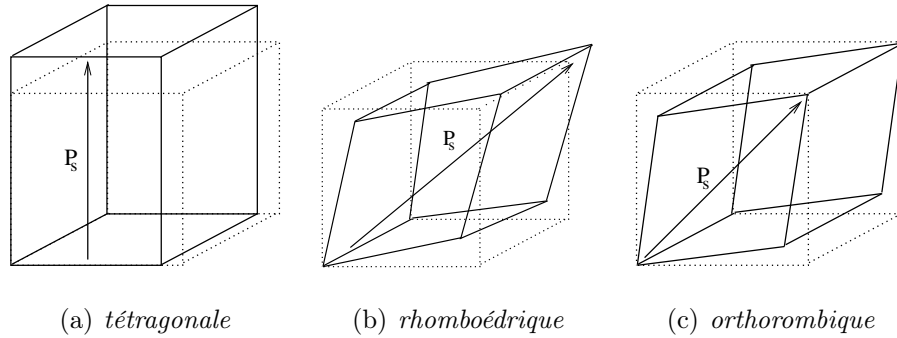


FIG. 1.3 – Déformation de la maille cubique en tétraгонаle du zirconate-titanate de plomb entraînant le déplacement de l'ion en site B vers les positions haute et basse.

Le cristal subit une transition de phase paraélectrique/ferroélectrique associée à une transition structurale cubique/tétraгонаle. Cette déformation pouvant se produire suivant une arête du cube (plan cristallin 100), il existe trois directions possibles de déformation selon les trois directions de l'espace Ox , Oy et Oz donc six axes polaires (figure 1.4a) et donc six orientations possibles des moments dipolaires.


 FIG. 1.4 – Déformations de la maille cubique dans le cas du $BaTiO_3$.

Lors d'une transition de phase paraélectrique/ferroélectrique associée à une transition structurale cubique/rhomboédrique, le cube se déforme le long de la diagonale d'espace (plan cristallin 111), il existe alors quatre axes de déformation possibles et donc huit axes polaires (figure 1.4b). Dans le cas du titanate de baryum $BaTiO_3$, la transition de phase paraélectrique/ferroélectrique associée à une transition structurale cubique/orthorombique est également possible, le cube se déforme le long d'une diagonale de surface (plan cristallin 110), il existe alors six axes de déformation possibles et donc douze axes polaires différents (figure 1.4c).

Comme nous l'avons vu précédemment, dans les matériaux ferroélectriques, la direction de polarisation est fixée par la direction de déformation de la structure cristalline. Au sein d'un matériau ferroélectrique peuvent coexister des régions de déformation suivant des directions différentes. Ceci a pour conséquence l'existence de différentes régions de polarisation uniforme, ce sont les domaines ferroélectriques. Ces domaines sont des régions du cristal où la polarisation spontanée est orientée selon un axe polaire unique.

Les domaines ferroélectriques sont séparés les uns des autres par des parois de domaine, l'orientation de la polarisation varie d'un domaine à l'autre suivant la nature de la déformation cristalline. Certains ferroélectriques, comme le *TGS* (Sulfate de Triglycine), possèdent des domaines où la polarisation est orientée à 180° de celle des domaines contiguës, on parle d'orientation antiparallèle. Dans l'exemple du *PZT* ferroélectrique en phase tétragonale, il existe six directions possibles de la polarisation suivant les directions de l'espace Ox , Oy et Oz . Par conséquent, deux domaines contigus peuvent avoir leurs polarisations antiparallèles ou perpendiculaires.

L'application d'un champ électrique à un ferroélectrique modifie le nombre et la taille des domaines, le renversement de la polarisation par application d'un champ électrique dans un matériau ferroélectrique s'établit en quatre étapes d'après Little, Cameron, Peacock et Miller [14, 15, 16, 17]. De nouveaux domaines apparaissent par

un processus de nucléation, ces domaines se développent selon l'épaisseur du cristal (dans la direction du champ électrique appliqué). Ensuite, ces domaines s'étendent perpendiculairement au sens d'application du champ électrique jusqu'à faire coalescence avec les autres domaines créés par ce champ électrique.

Outre la structure en domaine, les céramiques et les couches minces ferroélectriques sont constituées de monocristaux de petites dimensions liés entre eux par des zones appelées joints de grains. Ces joints de grains sont constitués de groupes d'atomes qui ne présentent pas l'ordre cristallin des grains. A l'intérieur de ces grains, on retrouve une structure comparable aux cristaux massifs, c'est à dire des domaines ferroélectriques où la polarisation est uniforme. La polarisation résultante d'un grain est la somme des polarisations de chaque domaine de celui-ci. Celle-ci étant propre à chaque grain, les polarisations résultantes des grains sont indépendantes les unes des autres. Les propriétés électriques et optiques des matériaux sont fortement influencées par la structure en grains.

1.2 Couches minces de PZT

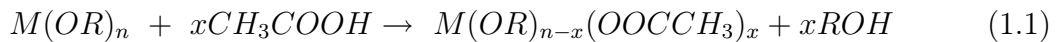
Dans ce travail de recherche, nous nous sommes particulièrement intéressés à un type de ferroélectrique, il s'agit de la solution solide de zirconate-titanate de plomb $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ appelée plus communément *PZT*. Ce matériaux polycristallin a été synthétisé pour la première fois en 1954. Il existe sous forme de céramique massive obtenu par frittage, frittage à chaud [18, 19] et sous forme de films minces obtenus par différentes techniques de dépôt.

Les céramiques transparentes du type $(Pb_yLa_{1-y})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ PLZT dérivées du PZT sont connues depuis de nombreuses années pour leurs propriétés de haute transparence dans le visible et le proche infra-rouge ($0,37$ à $6,5 \mu m$) et leurs propriétés électro-optiques importantes [20]. Les propriétés optiques de ces céramiques tout comme les propriétés diélectriques et ferroélectriques sont modifiables par la stoechiométrie de fabrication. Les céramiques massives réalisées par frittage à chaud ont été développées par Haertling, Thacher et Land il y a une trentaine d'années [18, 21, 10].

Les difficultés de mise en forme de ces céramiques massives et le fort champ électrique qu'il est nécessaire de leur appliquer pour obtenir un effet ferroélectrique ou électro-optique limitent leur utilisation dans les dispositifs intégrés. La possibilité de réaliser ces matériaux en couches minces permet de lever ces difficultés. De multiples méthodes de fabrication ont été étudiées depuis quelques années. Certaines techniques nécessitent l'utilisation de vide comme la pulvérisation cathodique

[22, 23, 24], l'ablation laser [25], les dépôts chimiques en phase vapeur CVD [26]. Les méthodes de dépôt chimique en solution [3, 27, 28] comme les techniques Sol-Gel [29], Décomposition Métal Organique (MOD) [30] et les techniques basées sur les solutions chélatées [28] ne nécessitent pas de vide. En outre, ces techniques de dépôt chimique en solution présentent l'avantage d'une stœchiométrie de fabrication modifiable relativement simplement et d'un coût de fabrication assez faible. Il est également possible d'obtenir des films relativement épais (quelques μm) et de réaliser des surfaces importantes. Les techniques de fabrication par voie chimique sont classées en trois catégories par Schwartz [31] selon les caractéristiques de la solution précurseur. Les méthodes Sol-Gel sont basées sur une réaction qui utilise du 2-méthoxyethanol. Les méthodes de décomposition métal organique sont basées sur l'utilisation de composés métal carboxylate insoluble à l'eau. Les méthodes basées sur l'utilisation de solutions chélatées comportant des ligands comme l'acide acétique forment les méthodes chélatées (chelate process).

La technique de fabrication utilisée pour réaliser les couches pérovskites de zirconate-titanate de plomb dans le cadre de notre étude est une technique dérivée de la méthode présentée par Yi et al [28, 31]. Cette méthode utilise une solution précurseur composée de ligands acide acétique modifiés, cette solution est formée à partir d'alkoxyde contenant les éléments métalliques Zr et Ti et d'un réactif composé d'acétate de plomb dissous dans de l'acide acétique. Les alkoxydes sont précurseurs des espèces en site B et l'acétate de plomb est précurseur de l'espèce en site A dans la structure pérovskite ABO_3 . La réaction principale est une chélation des alkoxydes métalliques, qui est illustrée ici pour une réaction d'un alcoxide $M(OR)_n$ avec l'acide acétique CH_3COOH :



L'alkoxyde métallique $M(OR)_n$ est transformé en chélate $M(OR)_{n-x}(OOCCH_3)_x$ par échange de ligands avec l'acide acétique. La principale raison d'utiliser des agents de chélation est la réduction de la sensibilité d'hydrolyse des composés d'alkoxyde, ce qui a pour conséquence des solutions plus stables à l'air. Cette méthode a été adaptée dans notre laboratoire sur substrat métallique d'inox par R. Seveno [32] et P. Limousin [33] pour réaliser des films dévolus à des caractérisations électriques. Notre étude ayant pour but de développer des applications en optique guidée à partir de couches de zirconate-titanate de plomb, il a été nécessaire de l'adapter aux substrats transparents. Ce choix assure un guidage optique sans absorption dans le substrat. De plus, l'utilisation de substrats transparents permet de réaliser des mesures de transmissions optiques des couches minces de PZT.

Une des difficultés rencontrées lors de la fabrication de films de PZT est l'ob-

tention d'une phase pérovskite majoritaire. En effet, une phase de structure fluorite est souvent présente dans les films de zirconate-titanate de plomb, la phase pyrochlore. La formule chimique de la phase pyrochlore est du type $A_2B_2O_6(O, OH, F)$ [34] et prend dans les films de PZT la stœchiométrie du type $Pb_2(Zr, Ti)_2O_7$. Cette phase est centrosymétrique et par conséquent paraélectrique ce qui est défavorable aux propriétés électriques et électro-optiques des films de *PZT*.

Dans les films de PZT fabriqués par méthode CSD, les phases pyrochlore et pérovskite se forment lors du traitement thermique nécessaire à la cristallisation. En fonction des paramètres de préparation des films, une phase finale majoritairement pérovskite ou pyrochlore peut être obtenue [35]. Les paramètres déterminants dans l'apparition de ces phases sont principalement la température, la cinétique de traitement thermique et la stœchiométrie du film.

La température de traitement thermique est déterminante dans le rapport des phases pérovskite/pyrochlore obtenu après cristallisation. Une température trop basse entraîne la formation d'une phase pyrochlore majoritaire. Un traitement thermique avec une montée en température très rapide est plutôt favorable à la formation d'une phase pérovskite majoritaire, il s'agit du procédé RTA (Rapid Thermal Annealing).

D'autre part, des pertes en plomb lors du traitement thermique sont également à l'origine de la formation d'une phase majoritaire pyrochlore. Il est possible de pallier ces pertes en plomb par l'utilisation d'une stœchiométrie excédentaire en plomb, mais l'ajustement de cet excès aux pertes n'est pas contrôlable. Le film de PZT est alors excédentaire en plomb après cristallisation.

La nature du substrat joue également un rôle important dans l'obtention d'une phase pérovskite. Le substrat influence la thermique de la cristallisation par une plus ou moins grande absorption de chaleur. En fonction de sa structure (cristalline ou amorphe), le substrat est plus ou moins favorable à une cristallisation dans une structure de type pérovskite ou pyrochlore, il modifie également la qualité des films en terme d'épitaxie. En fonction de ses propriétés de dilatation thermique le substrat provoque des contraintes mécaniques plus ou moins importantes dans la couche mince, ce qui a souvent pour conséquence des films minces en compression ou en extension. Ces films contraints font alors parfois apparaître des fractures préjudiciables à leur utilisation.

La solution solide de zirconate-titanate de plomb PZT présente des phases différentes en fonction de la stœchiométrie. Le diagramme de phase, publié par Jaffe et al en 1971 (figure 1.5), présente les différentes structures cristallines et les phases associées du PZT en céramique massive en fonction du pourcentage de *Ti* et de la

température. Pour une température supérieure à la température de Curie, le PZT est

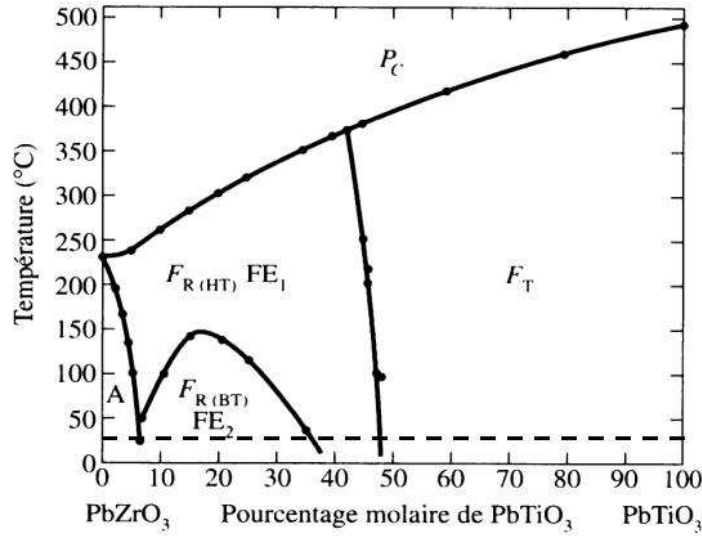


FIG. 1.5 – Diagramme de phase du PZT en céramique massive. A : Antiferroélectrique, $F_R(HT)$: ferroélectrique rhomboédrique haute température, $F_R(BT)$: ferroélectrique rhomboédrique basse température, F_T : ferroélectrique tétragonale et P_c : paraélectrique cubique [36]

en phase structurale cubique, donc en phase paraélectrique. En deçà de cette température, différentes phases structurales existent en fonction de la température et de la stoechiométrie du PZT. A température ambiante (ligne en pointillé) la phase tétragonale (F_T) existe pour un pourcentage de Ti supérieur à environ 48%. Des phases rhomboédriques haute température ($F_{R(HT)}$) et basse température ($F_{R(BT)}$) existent respectivement pour un pourcentage de Ti compris entre 48% et 36% et entre 36% et 5%. Une phase antiferroélectrique (A) existe pour un pourcentage Ti inférieur à environ 5%, cette phase possède des moments dipolaires antiparallèles. La frontière entre les phases rhomboédrique et tétragonale est appelée limite morphotrope.

1.3 Effets électro-optiques.

Certains solides sont dits anisotropes optiquement [37] et présentent des propriétés particulières telles que la double réfraction, les effets électro-optique, acousto-optique et la rotation de la polarisation de l'onde incidente. Cette anisotropie optique peut être présente spontanément, être modifiée ou créée par l'application d'une

contrainte mécanique (effet acousto-optique) ou d'un champ électrique (effet électro-optique Pockels ou Kerr). Dans un milieu isotrope, une anisotropie optique peut être induite, on parle de biréfringence induite. Dans un milieu naturellement anisotrope, la biréfringence est modifiée. Lorsque la biréfringence induite entraîne une modification de l'indice de réfraction proportionnelle au champ électrique appliqué, il s'agit de l'effet Pockels. Si la variation d'indice est proportionnelle au carré du champ électrique, alors il s'agit de l'effet Kerr.

L'effet Pockels correspond à un changement des indices de réfraction proportionnel au champ électrique appliqué. Il apparaît que l'effet électro-optique est fonction des orientations du champ électrique et de la polarisation de la lumière par rapport à la coupe cristalline. Dans le cas d'un cristal de symétrie $\bar{4}2m$ comme le KDP et si l'on souhaite utiliser un coefficient électro-optique r_{63} le champ électrique E_z doit être appliqué selon l'axe Oz et on doit faire se propager selon l'axe Oy une onde lumineuse polarisée linéairement selon Ox [38]. L'indice n_0 représente l'indice ordinaire, on obtient la variation d'indice Δn induite par effet Pockels sous la forme :

$$\Delta n = \frac{1}{2}n_0^3 r_{63} E_z \quad (1.2)$$

Les coefficients électro-optiques Pockels s'expriment en picomètre par volts (pm/V) et les ordres de grandeur sont de l'ordre de quelques dizaines de picomètres par volts ($r_{33} = 30,8 pm/V$ pour le $LiNbO_3$). Dans les céramiques du type PLZT, l'axe optique est déterminé par la polarisation du matériau et non par des considérations de symétrie comme dans le cas des monocristaux. Cette direction est donc déterminée par le champ électrique appliqué ou par d'autres sollicitations qui peuvent être thermique, lumineuse ou mécanique.

A la différence de l'effet Pockels, l'effet Kerr existe quelque soit la symétrie du cristal. Cet effet se rencontre dans la plupart des liquides (eau, CS_2). Parmi les matériaux solides, les céramiques PLZT présentent un effet Kerr important ainsi qu'une grande souplesse d'utilisation, car la biréfringence induite par le champ électrique appliqué peut être ajustée par la composition de la céramique. Ces composés sont transparents de 0,4 à 5 μm , possèdent une bande passante de quelques MHz. Ils sont principalement utilisés comme obturateur de faisceaux de grande dimension (plusieurs dizaines de centimètre de diamètre). La biréfringence induite Δn est fonction des coefficients électro-optiques Kerr s_{ij} (m^2/V^2), du carré du champ électrique E et de l'indice de réfraction n selon l'expression suivante :

$$\Delta n = \frac{1}{2}n^3 s_{ij} E^2 \quad (1.3)$$

La littérature nous donne quelques valeurs de coefficients électro-optiques linéaires Pockels (Tableau 1.1) et quadratiques Kerr (Tableau 1.2) pour le PZT, PLT

et PLZT obtenus par différentes méthodes de fabrication.

TAB. 1.1 – *Coefficients électro-optiques linéaires de PZT, PLT et PLZT*

Films	coefficient linéaire (pm/V)	Référence
Sol-gel PZT 53/47	315	[39]
Sol-gel PZT 65/35 épitaxiale	108	[40]
pulvérisation PLT 21 épitaxiale	81	[22]
Sol-gel PLT 28	59	[39]
PLT pulvérisation 28	55	[23]
Sol-gel PZT 53/47	50	[27]
Sol-gel PZT 50/50	40	[10]
pulvérisation PLT 21	28	[41]
Sol-gel PZT 60/40	24	[28]
Sol-gel PLZT 8/65/35	20	[30]
pulvérisation PZT 56/42	15	[24]
PLZT massif 8/40/60	102	[42]
PLZT massif 8/65/35	421	[43]

TAB. 1.2 – *Coefficients électro-optiques quadratique de PLT et PLZT*

Films	coefficient quadratique ($10^{-16} m^2/V^2$)	Référence
Sol-gel PLT 28	0,07	[39]
Sol-gel PZT 57/47	0,38	[39]
pulvérisation PLT 28	0,1 à 0,2	[44]
pulvérisation PLZT 9/65/35	4	[41]

La variation d'indice de réfraction Δn induite par effet électro-optique provoque une variation de la phase $\Delta\phi$ de l'onde lumineuse de longueur d'onde λ (entre les deux composantes du champ électrique associé à l'onde lumineuse) se propageant sur une longueur L dans le cristal d'épaisseur d :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi L}{\lambda} \Delta n \quad (1.4)$$

De la même manière que les lames retards, les cristaux électro-optique permettent de modifier par application d'un champ électrique l'état de polarisation d'une onde lumineuse. Différentes applications sont basées sur l'effet électro-optique [45] : la modulation de phase, la modulation de polarisation, la modulation d'amplitude, la déflexion de faisceau lumineux.

En pratique, deux configurations sont possibles pour utiliser les effets électro-optiques, suivant la manière dont on applique le champ électrique sur le cristal. La configuration longitudinale pour laquelle le champ électrique est appliqué parallèlement à la direction de propagation du faisceau (figure 1.6a) et la configuration transversale pour laquelle le champ est appliqué perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau (figure 1.6b).

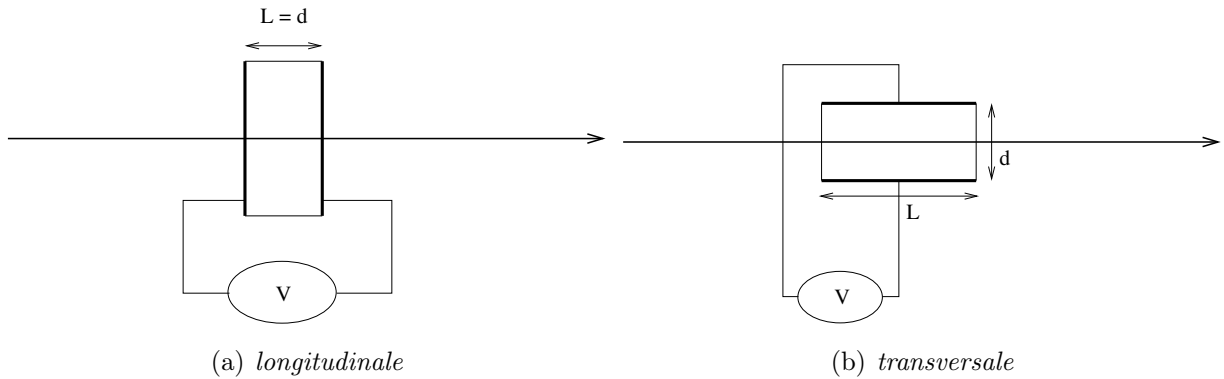


FIG. 1.6 – Configurations d'application de la tension pour obtenir l'effet électro-optique.

On introduit ici V_π la tension demi-onde qu'il est nécessaire d'appliquer au cristal pour obtenir un déphasage de l'onde lumineuse transmise de π . Dans le cas de la configuration longitudinale, on peut montrer que cette tension demi-onde est indépendante de la longueur L parcourue par l'onde dans le solide et dans le cas d'une configuration transversale, cette tension demi-onde est une fonction du facteur géométrique $\frac{d}{L}$. En diminuant ce facteur géométrique, il est donc possible de diminuer la tension demi-onde. Les faibles épaisseurs d mises en jeu en optique guidée permettent donc de réduire considérablement les tensions de commande des dispositifs électro-optiques en configuration transversale.

Chapitre 2

Principe de spectroscopie M-lines

Sommaire

2.1	Description du guidage optique	17
2.1.1	Définition du guide	17
2.1.2	Modes TE et modes TM	18
2.1.3	Expression des champs dans les différents milieux	20
2.1.4	Equation de dispersion	22
2.1.5	Répartition énergétique des modes guidés	24
2.2	Dispositif expérimental	27
2.2.1	Principes	28
2.2.2	Choix de la lentille de focalisation	30
2.2.3	Réalisation mécanique du coupleur à prisme	32
2.2.4	Choix du prisme	33
2.2.5	Acquisition et Automatisation	36
2.2.6	Alignement	39

L'utilisation de la lumière pour des applications optoélectroniques fait souvent appel à des guides d'ondes. L'intérêt de l'optique guidée est de permettre la propagation de la lumière sur une grande distance avec une faible atténuation. De plus, certaines propriétés optiques non-linéaires nécessitent des interactions photons-matière importantes et les guides, de part leurs faibles sections, permettent d'atteindre des densités énergétiques suffisant à l'établissement des interactions non-linéaires. Dans le chapitre précédent, nous avons rappelé que dans une configuration transversale les tensions de commande des dispositifs électro-optique sont d'autant plus faibles que le rapport d/L est petit. L'utilisation de guides d'ondes dans les dispositifs électro-optiques est intéressant pour la faible valeur de ce facteur géométrique.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à une description du guidage optique en utilisant une approche électromagnétique classique. Les propriétés des guides d'ondes plans comme leur nombre de modes, la répartition énergétique des modes guidés seront notamment discutées. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons le dispositif et le principe de la spectroscopie M-lines. Différentes partie du banc de mesure M-lines ainsi que les étapes d'alignements seront décrites de manière détaillée.

2.1 Description du guidage optique

Dans cette partie nous allons présenter les principes de la propagation guidée. Ces descriptions s'appuient sur le modèle du guide d'ondes plan [46] à saut d'indice constitué d'un empilement de trois films diélectriques différents : un superstrat (dans notre cas il s'agit de l'air) d'indice de réfraction n_a et de dimension semi-infinie, une couche diélectrique guidante d'indice de réfraction n_c et un substrat d'indice de réfraction n_s et également de dimension semi-infinie (figure 2.1). Les guides d'ondes plan seront considérés comme homogènes, isotropes et non-absorbants. Nous aborderons les propriétés du guidage optique utiles à la description de nos couches minces puis à la compréhension du principe de la caractérisation M-lines.

2.1.1 Définition du guide

On se place dans le cas d'un guide d'ondes plan à saut d'indice de réfraction. Le superstrat et le substrat ont des indices de réfraction inférieurs à celui de la couche guidante (figure 2.1). On considère des ondes électromagnétiques se propageant suivant l'axe Oz dans la couche guidante.

Le champ électrique \vec{E} et l'excitation magnétique \vec{H} dans un guide d'ondes

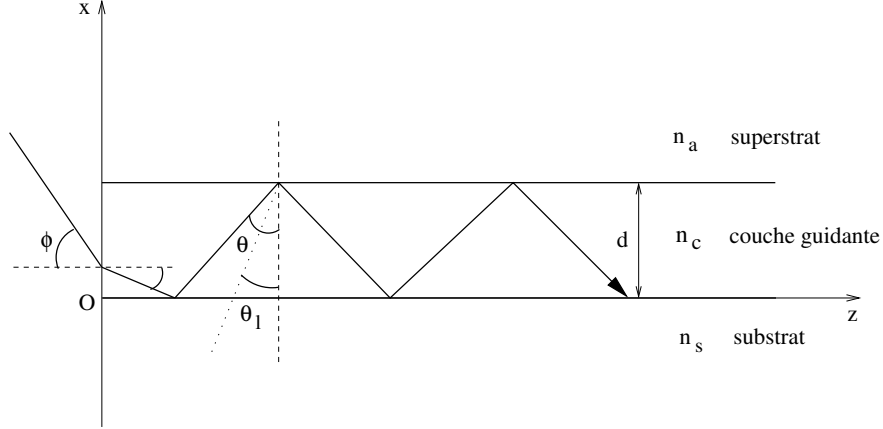


FIG. 2.1 – Guide d'ondes plan à saut d'indice asymétrique.

sont solutions des équations de Maxwell. Le diélectrique est supposé linéaire homogène et isotrope, il est non magnétique et ne possède pas de charges libres. Les équations de Maxwell s'écrivent alors sous la forme suivante [47].

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0 \quad \text{avec} \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0 \quad \text{avec} \quad \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (2.2)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.4)$$

2.1.2 Modes TE et modes TM

Le champ électrique \vec{E} s'exprime en fonction de l'excitation magnétique \vec{H} par la relation de Maxwell-Faraday (équation 2.3) :

$$\begin{cases} -\mu_0 \partial_t H_x = \partial_y E_z - \partial_z E_y \\ -\mu_0 \partial_t H_y = \partial_z E_x - \partial_x E_z \\ -\mu_0 \partial_t H_z = \partial_x E_y - \partial_y E_x \end{cases} \quad (2.5)$$

De même, l'excitation magnétique \vec{H} s'obtient à partir de la relation de Maxwell-Ampère (équation 2.4) :

$$\begin{cases} \epsilon \partial_t E_x = \partial_y H_z - \partial_z H_y \\ \epsilon \partial_t E_y = \partial_z H_x - \partial_x H_z \\ \epsilon \partial_t E_z = \partial_x H_y - \partial_y H_x \end{cases} \quad (2.6)$$

Le champ électrique \vec{E} et l'excitation magnétique \vec{H} d'une onde électromagnétique quelconque peuvent s'exprimer dans une base particulière formée par les ondes transverses électriques (TE) et les ondes transverses magnétiques (TM). Une onde est transverse électrique lorsque son champ électrique ne possède pas de composante selon la direction de propagation Oz . De même, une onde est transverse magnétique lorsque son excitation magnétique ne possède pas de composante selon la direction de propagation Oz . Les composantes du champ électrique et de l'excitation magnétique en mode (TE) et (TM) s'écrivent sous la forme :

$$\mathbf{TE} \quad \vec{E} \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{H} \begin{pmatrix} H_x \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{TM} \quad \vec{E} \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} \quad \vec{H} \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Les relations (2.5) et (2.6) deviennent :

$$\mathbf{TE} \quad \begin{cases} \mu_0 \partial_t H_x = \partial_z E_y \\ \mu_0 \partial_t H_y = 0 \\ \mu_0 \partial_t H_z = -\partial_x E_y \end{cases} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{TM} \quad \begin{cases} \epsilon \partial_t E_x = -\partial_z H_y \\ \epsilon \partial_t E_y = 0 \\ \epsilon \partial_t E_z = \partial_x H_y \end{cases} \quad (2.10)$$

Les composantes de l'excitation magnétique \vec{H} en (TE) ne sont fonctions que de la composante du champ électrique E_y . De la même façon, les composantes du champ électrique \vec{E} en (TM) ne sont fonctions que de la composante de l'excitation magnétique H_y . Il est donc possible d'étudier séparément les modes (TE) et (TM), sachant qu'ensuite toute onde peut être obtenue par une combinaison linéaire de ces modes. Dans la suite de cet exposé nous nous intéresserons uniquement aux ondes transverse électrique et transverse magnétique. Les calculs en (TE) seront détaillés et les résultats seront donnés pour les ondes (TM).

Le champ électrique $\vec{E}(x, y, z, t)$ et l'excitation magnétique $\vec{H}(x, y, z, t)$ sont à priori fonctions des variables de position et du temps. En fait, il existe une invariance du milieu matériel en translation suivant la direction Oy . Les champs ne dépendent donc pas de la variable y , il deviennent $\vec{E}(x, z, t)$ et $\vec{H}(x, z, t)$. En mode (TE), il suffit de connaître la composante du champ électrique $E_y(x, z, t)$ pour déterminer $H_x(x, z, t)$ et $H_z(x, z, t)$. Les équations de propagation des champs $\vec{E}(x, z, t)$

et $\vec{H}(x, z, t)$ sont déterminées en développant les rotationnels des équations (2.3) et (2.4), on obtient alors les équations d'ondes suivantes :

$$\begin{cases} \Delta \vec{E}(x, z, t) + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(x, z, t)}{\partial t^2} = \vec{0} \\ \Delta \vec{H}(x, z, t) + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}(x, z, t)}{\partial t^2} = \vec{0} \end{cases} \quad (2.11)$$

Dans le cas d'un milieu matériel unique une solution de ces équations de propagation est une onde plane de la forme :

$$\begin{cases} \vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \\ \vec{H}(x, z, t) = \vec{H}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \end{cases} \quad (2.12)$$

Cette onde se propage globalement suivant la direction du vecteur d'ondes \vec{k} et est d'extension transversale infinie. Dans le cas du guide d'ondes plan, l'onde se propage suivant Oz mais elle est d'extension transverse finie dans la direction Ox pour que les champs s'annulent en dehors du guide. Les champs solutions des équations de propagation dans le guide d'ondes sont donc de la forme :

$$\begin{cases} \vec{E}(x, z, t) = \vec{\mathcal{E}}(x) e^{-i(\omega t - \beta z)} \\ \vec{H}(x, z, t) = \vec{\mathcal{H}}(x) e^{-i(\omega t - \beta z)} \end{cases} \quad (2.13)$$

$\vec{\mathcal{E}}(x)$ et $\vec{\mathcal{H}}(x)$ sont les enveloppes des champs $\vec{E}(x, z, t)$ et $\vec{H}(x, z, t)$ et β est la constante de propagation. En mode (TE) le champ électrique $\vec{E}(x, z, t)$ est orienté suivant la direction Oy :

$$\vec{\mathcal{E}}(x) = \mathcal{E}_y(x) \vec{e}_y \quad (2.14)$$

Les équations (2.11) peuvent alors s'exprimer en fonction de l'indice de réfraction n du milieu diélectrique considéré et de la norme du vecteur d'ondes dans le vide $k_0 = \frac{\omega}{c}$:

$$\begin{cases} \Delta \mathcal{E}_y(x) + (n^2 k_0^2 - \beta^2) \mathcal{E}_y(x) = 0 \\ \Delta \mathcal{H}_y(x) + (n^2 k_0^2 - \beta^2) \mathcal{H}_y(x) = 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

2.1.3 Expression des champs dans les différents milieux

La nature des solutions des équations d'ondes (2.15) dépend du signe du terme $(n^2 k_0^2 - \beta^2)$. Les différentes solutions de l'équation d'ondes en champ électrique sont présentées sur la figure (2.2) en fonction des valeurs de la constante de propagation β [46]. Ces solutions sont propagatives lorsque le terme $(n^2 k_0^2 - \beta^2)$ est supérieur à zéro et elles sont de la forme d'une atténuation exponentielle dans le cas contraire, il s'agit

alors d'un champ évanescent. Un mode guidé est caractérisé par une propagation dans la couche et par des champs évanescents dans le substrat et le superstrat. Les conditions d'existence d'un mode guidé sont donc $\beta > n_s k_0$, $\beta > n_a k_0$ et $\beta < n_c k_0$. Comme l'indice de réfraction du superstrat est inférieur à celui du substrat la condition de guidage optique s'écrit sous la forme :

$$k_0 n_c > \beta > k_0 n_s > k_0 n_a \quad (2.16)$$

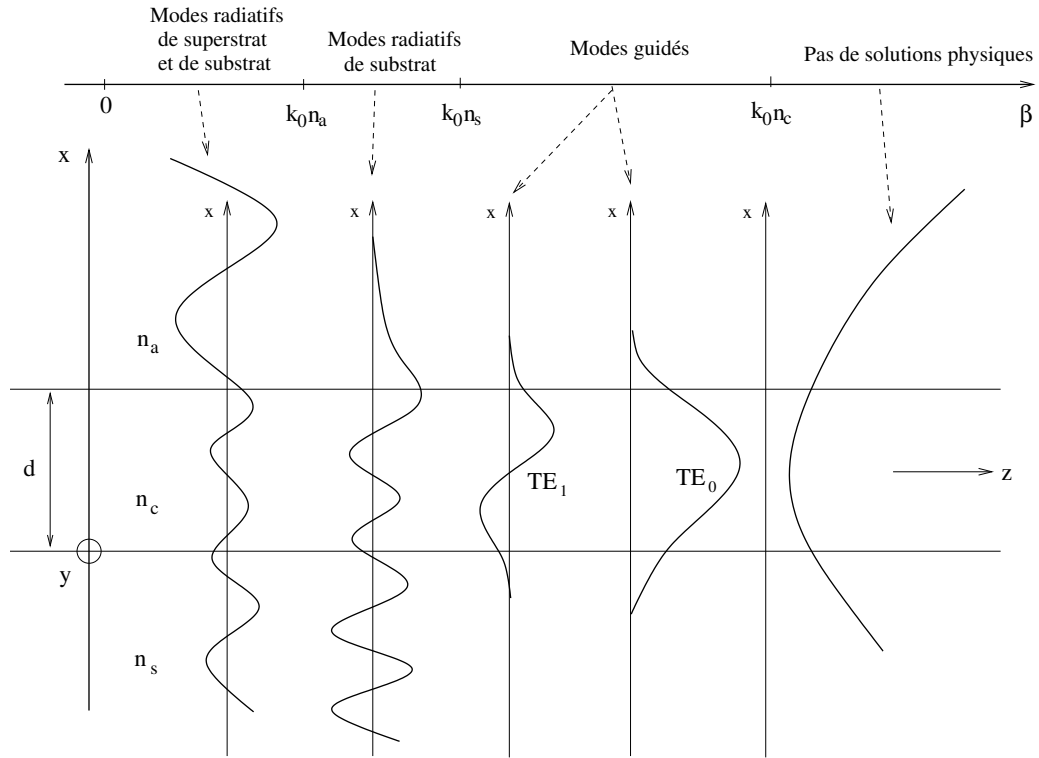


FIG. 2.2 – Champ électrique pour différentes valeurs de la constante de propagation.

Dans ces conditions, les champs électriques solutions des équations d'ondes en mode TE pour les trois milieux considérés sont de la forme :

$$E_y(x) = \begin{cases} B_a e^{-a_a x} & \text{pour } x > d \\ A_c e^{i a_c x} + B_c e^{-i a_c x} & \text{pour } 0 < x < d \\ A_s e^{a_s x} & \text{pour } x < 0 \end{cases} \quad (2.17)$$

Les grandeurs a_s , a_c et a_a sont liées à la constante de propagation par les relations :

$$a_s = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_s^2}, \quad a_c = \sqrt{k_0^2 n_c^2 - \beta^2}, \quad a_a = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_a^2} \quad (2.18)$$

De l'équation (2.3) découlent les expressions de l'excitation magnétique :

$$H_x(x) = \begin{cases} -\frac{\beta}{\omega\mu_0} B_a e^{-a_a x} & \text{pour } x > d \\ -\frac{\beta}{\omega\mu_0} A_c e^{ia_c x} - \frac{\beta}{\omega\mu_0} B_c e^{-ia_c x} & \text{pour } 0 < x < d \\ -\frac{\beta}{\omega\mu_0} A_s e^{a_s x} & \text{pour } x < 0 \end{cases} \quad (2.19)$$

$$H_z(x) = \begin{cases} -\frac{i a_a}{\omega\mu_0} B_a e^{-a_a x} & \text{pour } x > d \\ -\frac{a_c}{\omega\mu_0} A_c e^{ia_c x} + \frac{a_c}{\omega\mu_0} B_c e^{-ia_c x} & \text{pour } 0 < x < d \\ \frac{i a_s}{\omega\mu_0} A_s e^{a_s x} & \text{pour } x < 0 \end{cases}$$

2.1.4 Equation de dispersion

Les conditions de continuité du champ électrique et de l'excitation magnétique aux interfaces $x = 0$ et $x = d$ conduisent à un système de quatre équations à quatre inconnues :

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & a_c & a_c & ia_s \\ e^{-a_a d} & e^{ia_c d} & e^{-ia_c d} & 0 \\ a_a e^{-a_a d} & a_c e^{ia_c d} & a_c e^{-ia_c d} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_a \\ A_c \\ B_c \\ A_s \end{pmatrix} = 0 \quad (2.20)$$

Le système d'équation précédent possède des solutions non-triviales si son déterminant est nul, cette condition permet d'écrire les équations de dispersion des guides d'ondes plans respectivement en mode TE et TM :

$$\begin{cases} \mathbf{TE} & \tan a_c d = \frac{\frac{a_s}{a_c} + \frac{a_a}{a_c}}{1 - \frac{a_s a_s}{a_c^2}} \\ \mathbf{TM} & \tan a_c d = \frac{g_a \frac{a_a}{a_c} + g_s \frac{a_s}{a_c}}{1 - g_a g_s \frac{a_s a_a}{a_c^2}} \quad \text{avec } g_a = \frac{n_c^2}{n_a^2} \text{ et } g_s = \frac{n_c^2}{n_s^2} \end{cases} \quad (2.21)$$

Les deux membres de l'équation de dispersion (2.21) pour les modes (TE) sont représentés sur la figure (2.3) en fonction de l'indice effectif $N = \beta/k_0$. Les

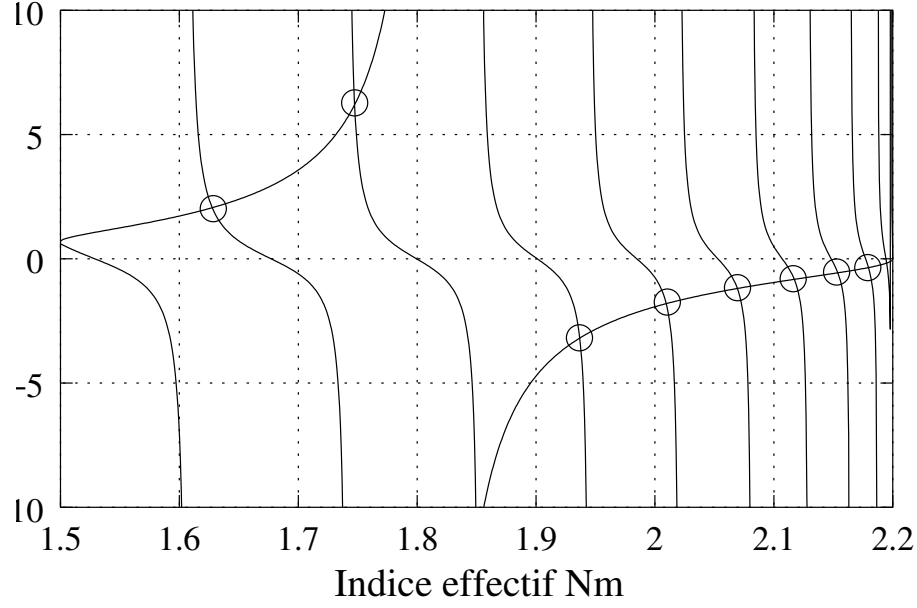


FIG. 2.3 – Equation de dispersion TE en fonction de l'indice effectif N_m pour un guide plan asymétrique : $n_s = 1,5$, $n_c = 2,2$, $n_a = 1$ et $d = 2 \mu\text{m}$

intersections des courbes donnent les solutions de l'équation de dispersion. Chaque solution correspond à un mode guidé d'ordre m et d'indice effectif N_m . Etant donnée la nature discrète des modes guidés, on exprime souvent l'équation de dispersion sous la forme suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{TE} \quad m\pi = dk_0 \sqrt{n_c^2 - N_m^2} - \arctan \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n_c^2 - N_m^2}} - \arctan \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_c^2 - N_m^2}} \\ \mathbf{TM} \quad m\pi = dk_0 \sqrt{n_c^2 - N_m^2} - \arctan \frac{n_c^2}{n_a^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n_c^2 - N_m^2}} - \arctan \frac{n_c^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_c^2 - N_m^2}} \end{array} \right. \quad (2.22)$$

A partir de la relation (2.22) nous avons déterminé le nombre de modes de propagation (TE) possibles dans un guide d'ondes plan symétrique en fonction de l'épaisseur d de la couche guidante et pour différents sauts d'indice de réfraction $\Delta n = n_c - n_s$ (l'indice de réfraction du superstrat est identique à celui du substrat) (figure 2.4). Plusieurs constatations importantes peuvent être déduites de cette figure. Le nombre de modes de propagation augmente avec l'épaisseur de la couche guidante indépendamment du saut d'indice. Pour une même épaisseur de couche guidante le nombre de modes guidés augmente avec la valeur du saut d'indice. Un guide monomode pourra avoir par conséquent une section d'autant plus grande que la différence d'indice entre ses couches guidante et confinantes sera petite. Or, la

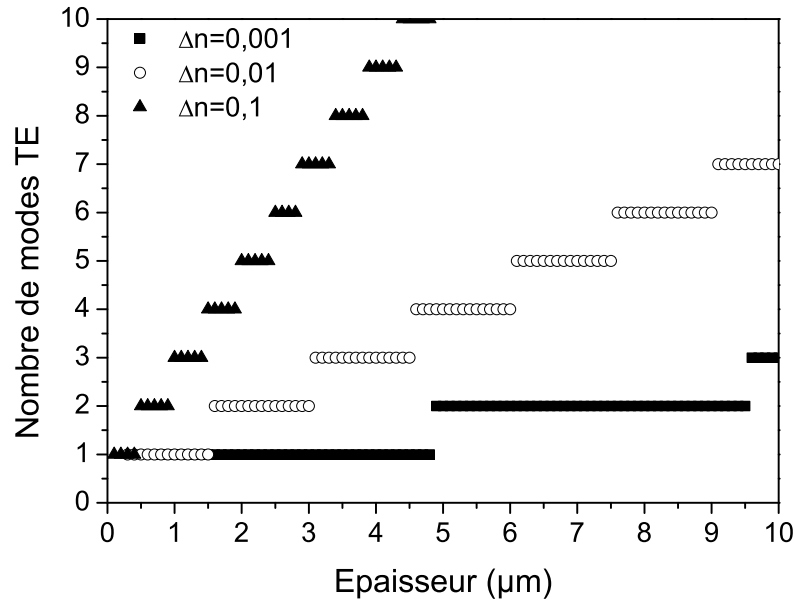


FIG. 2.4 – Nombre de mode (TE) d'un guide d'ondes plan symétrique en fonction de l'épaisseur d et pour différents sauts d'indice : $n_c = 2,2$, $n_s = n_a$.

section d'un guide d'ondes doit être relativement grande si l'on souhaite réaliser l'insertion optique par la tranche avec un minimum de pertes optiques. En pratique, une fibre optique classique monomode possède un diamètre de coeur de $8\mu\text{m}$ pour un saut d'indice de l'ordre de 10^{-3} . Ces dimensions donnent un ordre d'idée des valeurs à atteindre. La réalisation d'un guide d'ondes monomode de section de coeur suffisamment grande pour l'insertion optique est donc conditionnée par les dimensions de la structure guidante et par une faible différence d'indice de réfraction entre le milieu guidant et les milieux périphériques. Lorsque l'on souhaite réaliser un guide d'ondes avec un nombre de modes contrôlé (monomode ou multimode) à partir de matériaux en couches minces, il est par conséquent nécessaire de disposer d'une méthode précise de mesure des indices de réfraction et des épaisseurs des milieux guidant et confinants.

2.1.5 Répartition énergétique des modes guidés

La répartition de la densité d'énergie dans le guide d'ondes plan d'ondes est représentée par la moyenne temporelle du vecteur de Poynting [48] qui, par définition,

est donnée par l'expression :

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \Re\{\vec{E} \times \vec{H}^*\} \quad (2.23)$$

Pour les modes **TE**, l'expression (2.23) devient :

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \Re \left\{ \begin{pmatrix} E_y H_z^* \\ 0 \\ -H_x^* E_y \end{pmatrix} \right\} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -H_x^* E_y \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

La composante P_x est purement imaginaire, par conséquent dans un mode guidé la densité moyenne d'énergie selon Ox est nulle. La propagation de l'énergie se produit donc uniquement selon l'axe du guide (direction Oz). A partir des équations de Maxwell, il est possible d'écrire la densité d'énergie sous la forme suivante :

$$\vec{P} = -\frac{1}{2} \frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y E_y^* = -\frac{1}{2} \frac{\beta}{\omega \mu_0} |E_y|^2 \quad (2.25)$$

La répartition latérale de l'énergie se propageant selon l'axe d'un guide d'ondes plan est représentée pour les trois premiers modes TE sur la figure (2.5). Une faible

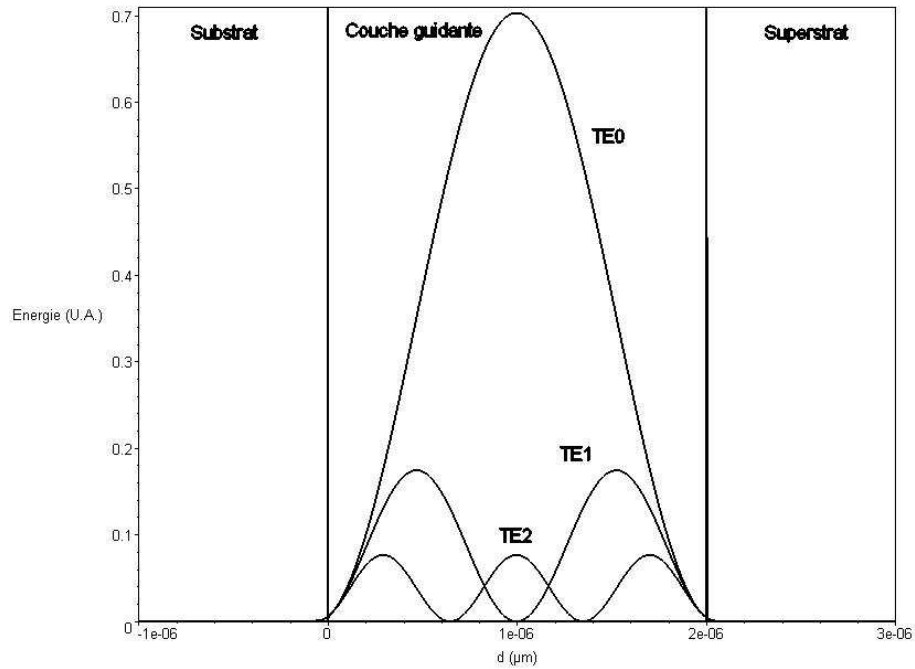


FIG. 2.5 – Densité d'énergie des trois premiers modes TE du guide d'ondes plan en fonction de l'épaisseur : $n_s = 1,5$, $n_c = 2,2$, $n_a = 1$ et $d = 2 \mu\text{m}$.

partie de l'énergie se propage dans le substrat et dans le superstrat, il s'agit des contributions du champ évanescent présent dans les deux milieux confinants.

Les énergies dans les trois milieux différents sont calculées par l'intégrale de la densité d'énergie sur l'épaisseur de la couche considérée [48]. Pour caractériser la quantité d'énergie effectivement piégée dans le guide entre 0 et $+d$ on définit la quantité appelée le facteur de confinement optique η comme le rapport de l'énergie dans le guide d'ondes plan sur l'énergie totale dans les trois milieux diélectriques :

$$\eta = \frac{\int_0^d |E_y(x)|^2 dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} |E_y(x)|^2 dx} \quad (2.26)$$

La figure (2.6) suivante représente l'évolution du facteur de confinement optique des trois modes pour TE₀, TE₁ et TE₂ en fonction de l'épaisseur du guide plan. On

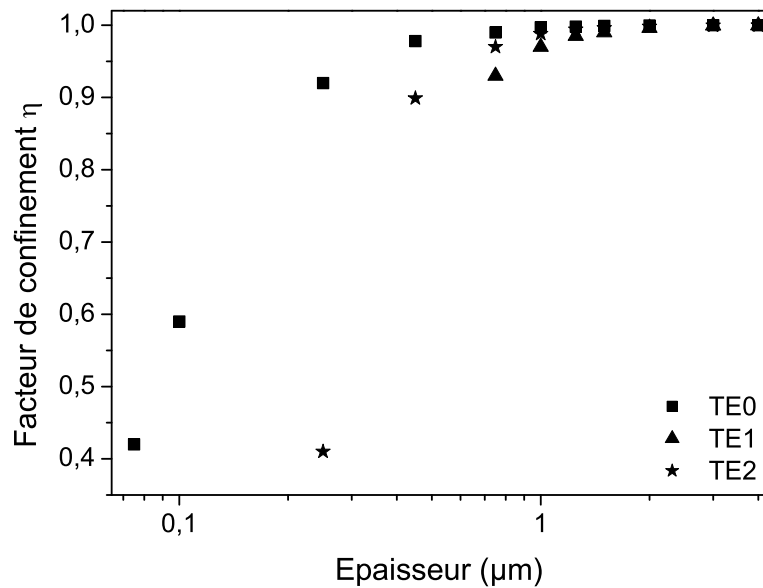


FIG. 2.6 – Facteur de confinement des trois modes TE₀, TE₁ et TE₂ en fonction de l'épaisseur pour un guide plan asymétrique : $n_s = 1,5$, $n_c = 2,2$, $n_a = 1$ et $d = 2 \mu m$.

constate que lorsque plusieurs modes sont possibles le mode d'ordre le plus faible montre un facteur de confinement le plus élevé. Le transport de l'énergie dans les guides d'ondes est donc plus favorable par l'utilisation des mode fondamentaux TE₀ et TM₀. Pour cette raison, les guides d'ondes sont principalement réalisés dans des structures monomodes.

2.2 Dispositif expérimental

Lorsque l'on souhaite réaliser des guides d'ondes optiques à partir de films minces diélectriques, les paramètres fondamentaux à connaître sont l'indice de réfraction et l'épaisseur. Nous avons montré dans la partie précédente comment une faible variation d'indice de réfraction ou d'épaisseur des milieux constitutifs d'un guide d'ondes influençait de manière importante le guidage optique et notamment la transition entre un guide monomode et multimode. Il est donc nécessaire de mesurer avec précision ces paramètres.

Différentes techniques de mesures permettent de déterminer ces grandeurs sur des couches minces diélectriques [49]. L'ellipsométrie permet de mesurer des épaisseurs allant de quelques couches atomiques à 100 *nm*, elle nécessite des échantillons plans et les surfaces analysées sont de quelques millimètres carré. L'ellipsométrie est une méthode de mesure indirecte. Il est nécessaire d'utiliser un modèle pour décrire la réponse d'un échantillon. Les relations reliant les données ellipsométriques à l'indice de réfraction et à l'épaisseur de la couche mince ne sont pas inversibles, il est donc nécessaire de réaliser un ajustement entre les données expérimentales et théoriques. L'efficacité de la méthode est conditionnée par l'utilisation du modèle de couche mince adéquat.

Des techniques basées sur des mesures de transmission ou de réflexion sur des couches minces permettent également de remonter aux indices de réfraction et à l'épaisseur [50]. Ces techniques sont adaptées à des films plus épais qu'en ellipsométrie. Le formalisme de l'optique des couches minces développé par Abeles permet de remonter aux paramètres recherchés par des méthodes comme celle des enveloppes. Ces techniques doivent cependant être couplées à un autre appareil fournissant l'épaisseur physique des couches pour donner des mesures d'indices précises.

La spectroscopie M-lines est basée sur l'excitation sélective de modes guidés dans un film mince par un champ évanescent. Cette méthode est bien adaptée lorsque l'on souhaite étudier des films diélectriques pour des applications du type optique guidée car outre la détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur avec une relativement grande précision elle permet également une étude modale de la structure guidante [51].

Dans la suite nous allons aborder successivement le principe de la spectroscopie M-lines, le choix de la lentille de focalisation, la réalisation du dispositif mécanique de couplage, le choix du prisme, l'acquisition du signal lumineux et l'automatisation du dispositif de mesure et les différentes procédures d'alignement préalable à la mesure.

2.2.1 Principes

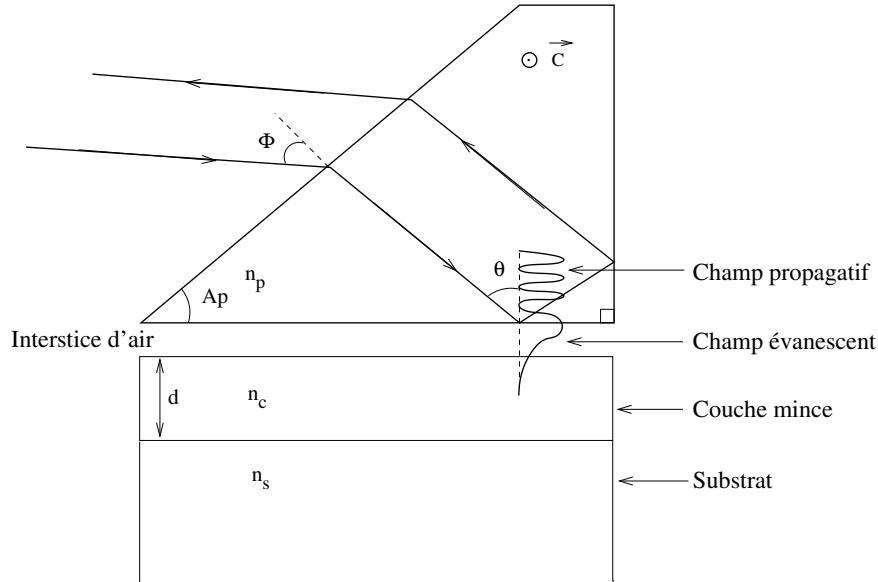


FIG. 2.7 – *Couplage par champ évanescent.*

Le principe de la spectroscopie M-lines est de réaliser une excitation sélective des modes guidés d'un film mince par couplage par champ évanescent [52, 53, 54, 55, 56, 57, 58]. Un prisme est approché de la couche mince à analyser pour former le système « substrat, couche mince, gap d'air, prisme » (figure 2.7). Le faisceau incident subit une réflexion totale sur la base du prisme. Dans cette configuration, l'amplitude de l'onde présente dans le gap d'air décroît exponentiellement avec la profondeur, il s'agit d'une onde évanescente. D'autre part, la couche mince étudiée peut être assimilée à un guide d'ondes plan dans laquelle il existe un nombre fini de modes de propagation donnés par l'équation de dispersion (2.22). Le couplage est obtenu lorsqu'est réalisé l'accord de phase entre l'onde incidente et un des modes guidés. Cela se produit quand la composante horizontale du vecteur d'ondes ($n_p k_0 \sin \theta$) de l'onde incidente dans le prisme est égale à celle du mode guidé à exciter (β_m). En faisant varier l'angle d'incidence θ on obtient les différentes conditions d'accord de phase pour chaque mode de propagation guidé de la couche mince. A chaque couplage la fraction de l'onde transmise dans la couche mince est soustraite au signal réfléchi. Si on enregistre l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de l'angle d'incidence on obtient donc un spectre comportant des pics d'absorption pour chaque angle qui réalise l'accord de phase (angle synchrone).

Les angles synchrones θ_m permettent, connaissant l'indice de réfraction du

prisme n_p , de déterminer les indices effectifs des modes guidés

$$\mathbf{N}_m = n_p \sin(\theta_m) \quad (2.27)$$

qui sont reliés à l'indice et à l'épaisseur de la couche étudiée par l'équation de dispersion (2.22). Il suffit donc de mesurer deux angles synchrones et de résoudre l'équation de dispersion pour déterminer l'indice et l'épaisseur de la couche.

Si un seul mode est excité alors l'un des deux paramètres (n_c ou d) doit être connu par une autre technique de mesures pour déterminer le paramètre manquant. Si le nombre de modes détectés est supérieur à deux, le problème devient surdéterminé, la précision dans la détermination de l'indice et l'épaisseur en est alors augmentée [51].

Le dispositif de spectroscopie M-lines mis au point utilise la configuration en réflexion représentée sur la figure (2.8). La source lumineuse est un laser Helium-

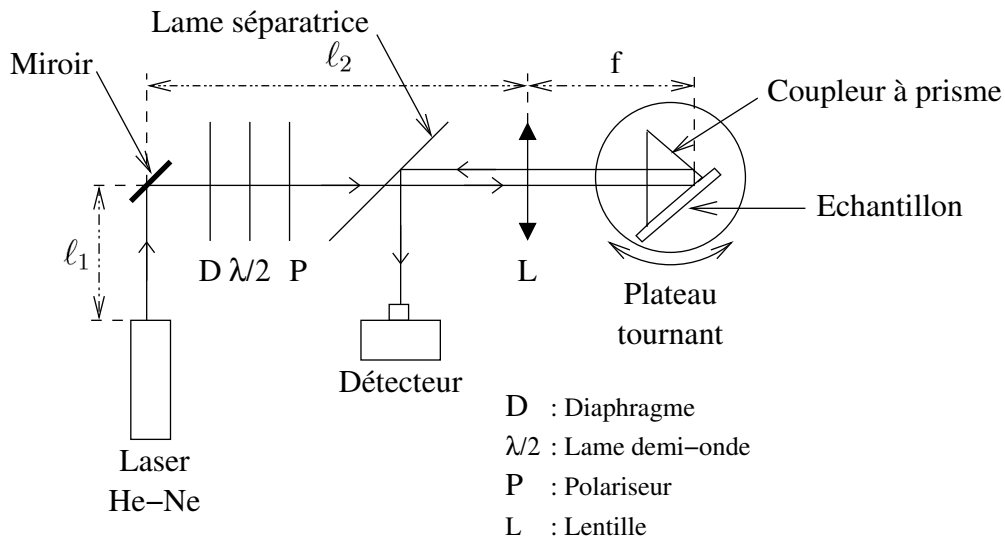


FIG. 2.8 – Schéma du dispositif de spectroscopie M-lines.

Néon qui émet à $632,8 \text{ nm}$. Le faisceau laser est réfléchi par un miroir, traverse le diaphragme D puis la lame demi-onde $\lambda/2$ et le polariseur P qui permettent de régler la polarisation de l'onde lumineuse incidente. Le faisceau laser traverse ensuite une lame séparatrice puis est focalisé dans un prisme par la lentille L . Ce faisceau est alors réfléchi deux fois dans le prisme à angle droit avant de ressortir de celui-ci parallèlement à la direction d'incidence. La lame séparatrice réfléchit à 90° une partie de ce faisceau lumineux sortant vers le détecteur où l'intensité est mesurée. Les couches minces que l'on souhaite analyser sont pressées contre la base de ce prisme. L'ensemble prisme/film forme ce que l'on appelle un coupleur à prisme.

Le prisme se trouve dans un support mécanique, lui même vissé sur trois microdéplacements orientés selon les trois directions de l'espace Ox , Oy et Oz . Cet ensemble est fixé sur un plateau tournant de précision, qui en assure la rotation par rapport au faisceau laser incident. Les microdéplacements selon Ox et Oy permettent de réaliser le centrage du prisme par rapport au centre de rotation du moteur. Le microdéplacement selon Oz règle la hauteur du prisme par rapport au faisceau laser incident. Le plateau tournant repose sur un microdéplacement orienté perpendiculairement au banc optique support de la lentille L afin de faire coïncider le centre de rotation du moteur et le faisceau incident.

2.2.2 Choix de la lentille de focalisation

Le laser est un Hélium-Néon émettant dans le rouge à $632,8 \text{ nm}$, principalement en mode TE_{00} (à 95%). Le faisceau qui en est issu peut être considéré comme un faisceau gaussien dont le waist se trouve en sortie du tube laser et vaut $400 \mu\text{m}$. Pour déterminer sa taille au niveau de la couche mince nous utilisons le formalisme de l'optique matricielle, sachant que si $q(z_1)$ est le rayon de courbure complexe du faisceau au point z_1 alors son rayon de courbure $q(z_2)$ en un point en aval est donné par la relation ABCD [59] :

$$q(z_2) = \frac{Aq(z_1) + B}{Cq(z_1) + D} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi w^2(z)} \quad (2.28)$$

où les termes A , B , C et D sont les coefficients de la matrice de transfert pour passer du plan de coordonnée z_1 au plan de coordonnée z_2 . Les termes $w(z)$ et $R(z)$ représentent respectivement le rayon du faisceau et le rayon de courbure du front d'ondes.

Dans le cas présent (figure 2.9), le faisceau laser se propage dans l'air sur la distance $\ell_1 + \ell_2$. Il traverse la lentille L de focale f , puis se propage sur la distance ℓ_3 jusqu'au prisme. Le faisceau est alors réfracté dans le prisme d'indice n_p et se propage dans celui-ci sur une distance ℓ_p . La matrice de transfert de l'ensemble de ces éléments optiques s'écrit comme le produit des matrices de transfert de chaque élément individuel [59] :

$$\mathbf{M}_t = \mathbf{M}_{\ell_p} \cdot \mathbf{M}_{n_p} \cdot \mathbf{M}_{\ell_3} \cdot \mathbf{M}_L \cdot \mathbf{M}_{\ell_2} \cdot \mathbf{M}_M \cdot \mathbf{M}_{\ell_1} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

La matrice de transfert du système total \mathbf{M}_t s'obtient sous la forme :

$$\mathbf{M}_t = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\ell_3 + \frac{\ell_p}{n_p}}{f} & \left(1 - \frac{\ell_3 + \frac{\ell_p}{n_p}}{f}\right) (\ell_1 + \ell_2) + \ell_3 + \frac{\ell_p}{n_p} \\ -\frac{1}{n_p f} & -\frac{\ell_1}{n_p f} - \frac{\ell_2}{n_p f} + \frac{1}{n_p} \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

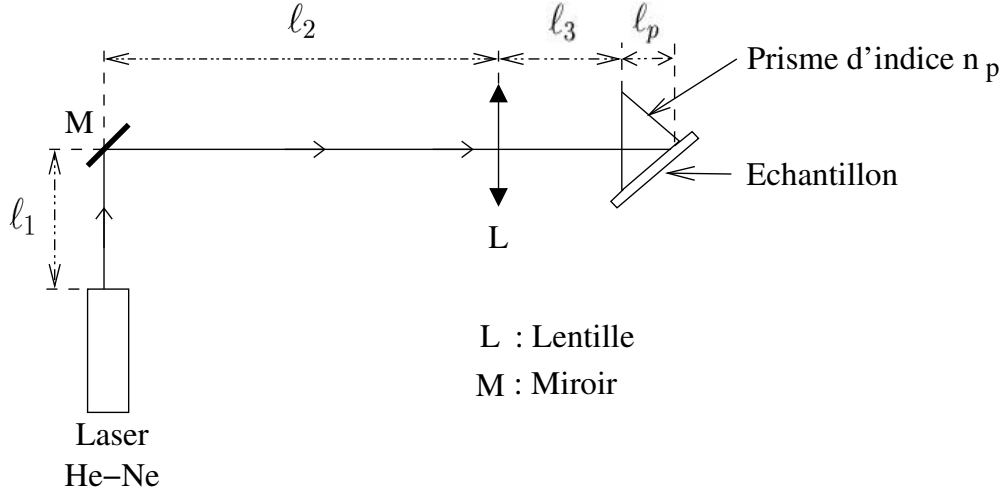


FIG. 2.9 – Dispositif de spectroscopie M-lines.

Le waist du faisceau incident w_{01} se trouve à la sortie du laser et on souhaite que le waist conjugué w_{02} soit au niveau du point de couplage. Cette condition impose que la partie réelle du rayon de courbure complexe $q(z_2)$ soit nulle en z_2 :

$$\frac{1}{q(z_2)} = \frac{\left(\frac{\pi w_{01}^2}{\lambda}\right)^2 AC + BD}{\left(\frac{\pi w_{01}^2}{\lambda}\right)^2 A^2 + B^2} + i \frac{\left(\frac{\pi w_{01}^2}{\lambda}\right)^2 (BC - AD)}{\left(\frac{\pi w_{01}^2}{\lambda}\right)^2 A^2 + B^2} = i \frac{\lambda}{\pi w_{02}^2} \quad (2.31)$$

soit :

$$\left(\frac{\pi w_{01}^2}{\lambda}\right)^2 AC + BD = 0 \quad (2.32)$$

et :

$$w_{02} = \left[n_p \left(w_{01}^2 A^2 + \frac{B^2 \lambda^2}{\pi^2 w_{01}^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.33)$$

La longueur de Rayleigh Z_{R2} représente la distance axiale sur laquelle le rayon du faisceau augmente d'un facteur $\sqrt{2}$ par rapport à son rayon minimal le waist w_{02} :

$$Z_{R2} = \frac{\pi w_{02}^2}{\lambda} \quad (2.34)$$

On estime généralement que le faisceau est peu divergent tant qu'il se propage sur une distance inférieure à sa longueur de Rayleigh.

Compte tenu de l'expression (2.30) des coefficients A , B , C et D , pour différentes lentilles on obtient les valeurs suivantes (tableau 2.1) de waist et de longueur de Rayleigh au niveau de la couche. Expérimentalement, le meilleur couplage s'obtient pour une lentille de focale $f = 20 \text{ cm}$ ce qui correspond à une longueur de

TAB. 2.1 – *Waist et longueur de Rayleigh du faisceau théorique*

focale de lentille (<i>cm</i>)	10	20	40
Waist (μm)	63	144	339
Longueur de Rayleigh (<i>cm</i>)	2,0	10,3	57,0

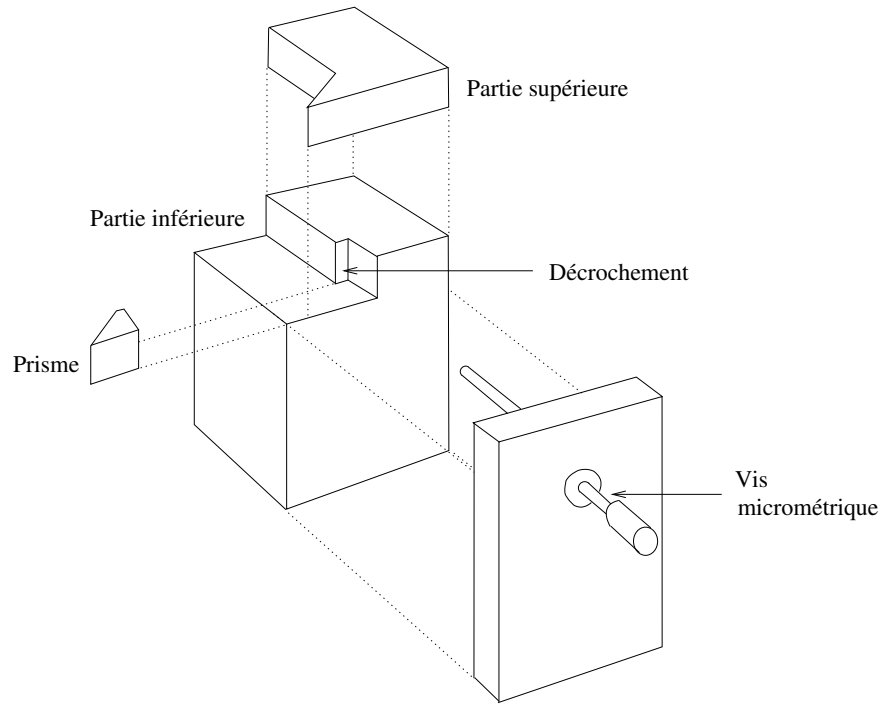
Rayleigh de 10,3 *cm* et donc à une relativement faible divergence du faisceau. Le rayon du faisceau vaut $w_{02} = 144 \mu m$ ce qui correspond approximativement au rayon de la zone mesurée.

2.2.3 Réalisation mécanique du coupleur à prisme

Le dispositif assurant le serrage de la couche mince sur le prisme est une des parties les plus importantes du dispositif M-lines. Nous avons réalisé deux systèmes mécaniques de fixation de prisme avant de trouver une troisième solution pleinement satisfaisante. La première configuration de mesure M-lines était en transmission. Le prisme isocèle était de très petites dimensions et fixé uniquement par une vis de téflon (contact doux) pressant sa joue supérieure. Le prisme se déplaçait lors du serrage des films analysés pour cause de fixation insuffisante.

La seconde configuration de mesure M-lines était en réflexion sur un prisme droit. L'échantillon était sur un support métallique plan, le prisme reposait sur la surface de celui-ci et le contact était assuré par une barre métallique pressant une arête tronqué du prisme. Le point de couplage était masqué par le prisme et la pression de serrage très difficile à évaluer pour coupler efficacement la lumière. Cette difficulté d'évaluation a entraîné l'endommagement des prismes du fait de pressions trop importantes.

Nous avons finalement réalisé le troisième support de prisme qui est représenté sur le schéma (2.10). Avec l'expérience acquise sur les deux configurations précédentes, nous avons déterminé des spécifications importantes auxquelles le système de fixation de prisme doit répondre pour être efficace. Tout d'abord la fixation du prisme doit être réalisée avec des tolérances mécaniques faibles, ce qui nous a obligé à faire appel à une société mécanique extérieure à l'université (ARAM) pour réaliser ce dispositif. La surface de contact avec l'échantillon doit être rectifiée avec une finesse importante pour éviter l'endommagement des films. Le prisme doit être fixé fermement pour éviter son glissement lorsque la pression est appliquée sur l'échantillon et ceci au risque de l'endommager par des contraintes mécaniques. Il est important de maintenir le prisme dans la direction ou l'effort est appliqué, c'est pourquoi nous


 FIG. 2.10 – *Support de prisme*

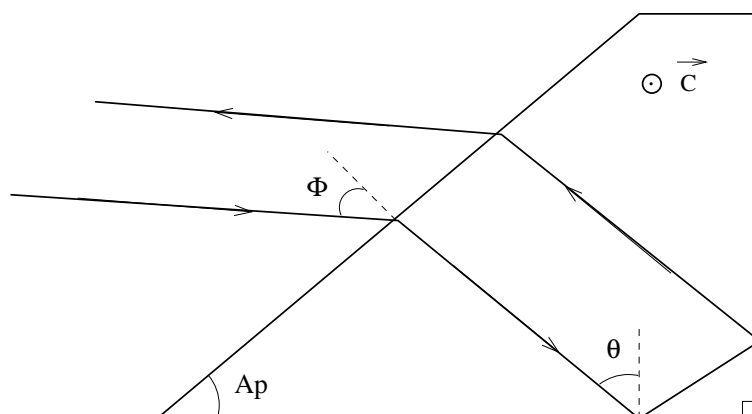
avons choisi des prismes tronqués sur l'arrête opposée à la base servant à la mesure et un support avec un décrochement de la largeur de cette arrête tronquée. Le prisme est également maintenu entre la partie supérieure et la partie inférieure du support de prisme. Le serrage des échantillons contre le prisme doit être réalisé avec une certaine finesse de réglage. Aussi avons-nous utilisé une vis de serrage micrométrique. Il semble également souhaitable de quantifier la pression exercée sur les échantillons lors du serrage mais nous n'avons pas trouvé de dispositif de serrage adéquat.

2.2.4 Choix du prisme

Les prismes sont taillés à angle droit avec une précision sur les angles de $5''$ d'arc, un polissage des faces à $\lambda/4$ et l'axe C perpendiculaire aux joues du prisme. La figure 2.11 représente une coupe d'un prisme tel que nous l'avons utilisé dans notre dispositif. La relation reliant l'angle d'incidence sur le prisme ϕ à l'angle d'incidence dans le prisme θ s'obtient par un raisonnement d'optique géométrique :

$$\theta = A_p + \arcsin\left(\frac{n_a \sin \phi}{n_p}\right) \quad (2.35)$$

Les grandeurs n_p et n_a sont les indices de réfraction respectivement du prisme et de l'air (on prendra $n_a=1$). De la relation (2.35) on obtient l'expression de l'indice


 FIG. 2.11 – *Prisme droit.*

effectif des modes guidés N_m en fonction de l'angle du pied du prisme A_p , de son indice de réfraction n_p et de l'angle d'incidence ϕ_m :

$$\mathbf{N}_m = n_p \sin \theta = \sin \phi_m \cos A_p + \sqrt{n_p^2 - \sin^2 \phi_m} \sin A_p \quad (2.36)$$

Cette relation nous montre que la gamme d'indices effectifs mesurable est fonction du choix du prisme.

Pour déterminer la gamme d'indices effectifs mesurable pour nos échantillons de zirconate-titanate de plomb, nous avons évalué un ordre de grandeur de l'indice de réfraction n_c et de l'épaisseur d à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Dans la littérature nous avons trouvé des valeurs d'indice de réfraction n_c allant de 2,3 à 2,6 pour des couches minces de *PZT* réalisées par un dépôt chimique en solution (CSD-MOD) avec une stœchiométrie allant de 0 à 100% de *Zr*. De plus, nos évaluations de l'indice de réfraction n_c à partir de spectres de transmission par la méthode des enveloppes [60, 61] conduisaient à une valeur de n_c proche de 2. L'épaisseur de nos échantillons a été évaluée au Microscope Electronique à Balayage à partir de coupes d'échantillons : des épaisseurs allant de quelques centaines de nanomètres à deux micromètres ont été trouvées. Nous avons calculé les indices effectifs possibles en fonction de l'ordre du mode en faisant varier l'indice de réfraction entre 2 et 2,6 pour une épaisseur de $1 \mu\text{m}$ (Figure 2.12a). Les indices effectifs ont également été calculés pour des épaisseurs allant de $0,4 \mu\text{m}$ à $2,5 \mu\text{m}$ avec un indice de réfraction de 2,2 (Figure 2.12b). De ces représentations nous avons déduit que la gamme d'indices effectifs des modes guidés dans nos échantillons de *PZT* pouvait s'étendre de 2,6 à 1,6.

A partir de la relation (2.36) les valeurs d'indices effectifs possibles avec un prisme donné ont été estimées. L'indice effectif en fonction de l'angle A_p du pied du prisme a été calculé pour quatre valeurs d'indice de réfraction n_p différentes. Les valeurs maximales et minimales sont obtenues pour les angles d'incidences $\phi = \pm 90^\circ$.

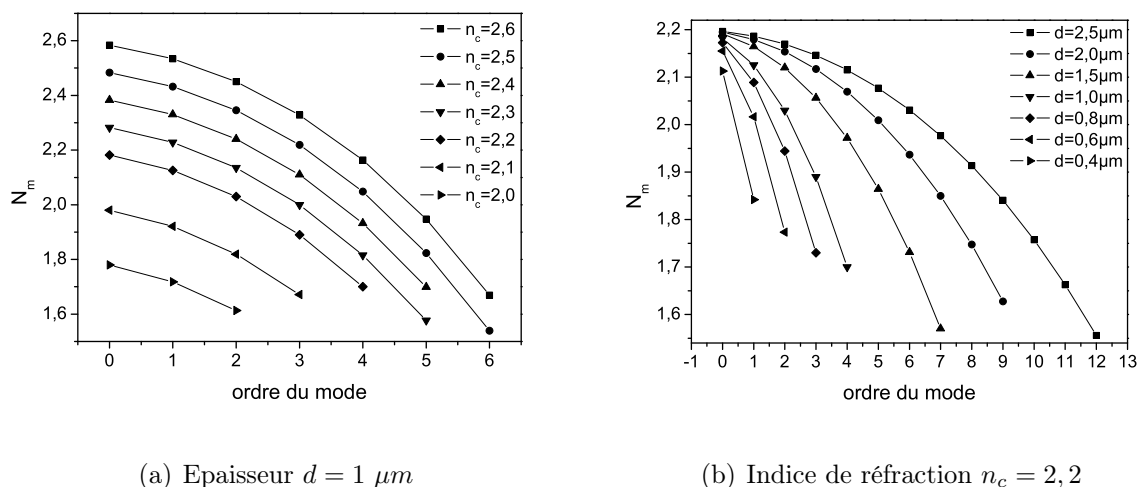


FIG. 2.12 – Indices effectifs N_m en fonction de l'ordre des modes pour un guide asymétrique : $n_a = 1$ et $n_s = 1,5$.

Les indices effectifs maximaux et minimaux sont représentées sur la figure (2.13). Le prisme qui nous a semblé le plus pertinent pour effectuer des mesures d'indices effectifs dans la gamme 2,6 à 1,2 est celui dont l'indice de réfraction est $n_p = 2,9$ pour un angle de pied du prisme de $A_p = 45^\circ$.

Différents prismes de $ZnSe$ et de rutile TiO_2 ont été utilisés au cours de cette étude avec la même géométrie ($A_p = 45^\circ$). Les valeurs d'indice de réfraction sont présentées dans le tableau (2.2), le prisme de rutile de TiO_2 a été retenu pour son indice de réfraction extraordinaire élevé ($n_p = 2,8719$). Cet indice de réfraction élevé nous permet de mesurer les indices effectifs les plus grands en mode (TE) et ainsi d'obtenir des mesures de modes d'ordre faible.

TAB. 2.2 – Indice de réfraction ordinaire et extraordinaire du $ZnSe$ et du TiO_2 de structure rutile

Prisme	n_o	n_e
$ZnSe$	2,5911	×
TiO_2	2,5837	2,8719

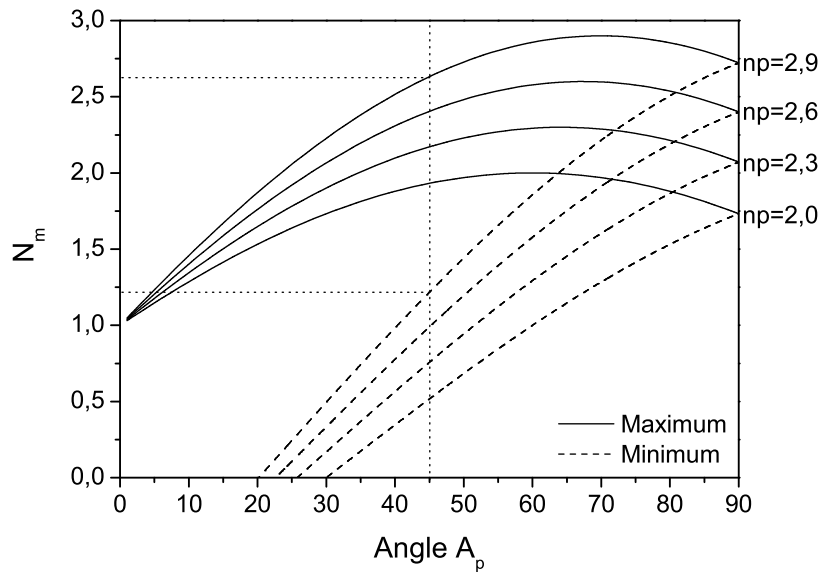


FIG. 2.13 – Evolution de l'indice effectif N_m maximal et minimal en fonction de l'angle du pied du prisme A_p pour différentes valeurs de l'indice de réfraction du prisme.

2.2.5 Acquisition et Automatisation

Le détecteur assurant la conversion en tension électrique du signal lumineux a été conçu par G. Normand ¹. J'ai réalisé le montage de ce détecteur sur un circuit imprimé, qui a été placé ensuite dans un boîtier métallique pour le protéger des perturbations électromagnétiques. La détection du signal lumineux se fait par l'intermédiaire d'une photodiode silicium (BPX65) associée à un amplificateur opérationnel en montage transimpédance (figure 2.14). Le gain du montage transimpédance est assuré par une résistance variable (R_2) de $50\text{ k}\Omega$, de sorte que la tension de sortie du détecteur puisse être adaptée à la gamme de la carte d'acquisition. La bande passante du montage est comprise entre 0 Hz et 300 Hz pour des mesures que l'on peut considérer comme pratiquement en continu. Le détecteur est relié par un câble coaxial d'impédance $50\ \Omega$ à une boîte de branchement, elle même reliée à une carte d'acquisition 12 bit PCI-6023E (National Instrument). Cette carte d'acquisition est branchée sur un port PCI d'un ordinateur. Les premières chaînes de détection que nous avons réalisées présentaient des problèmes de perturbations électromagnétiques. L'origine de ces perturbations n'a pas pu être toujours clairement

¹Maître de Conférence au département de physique

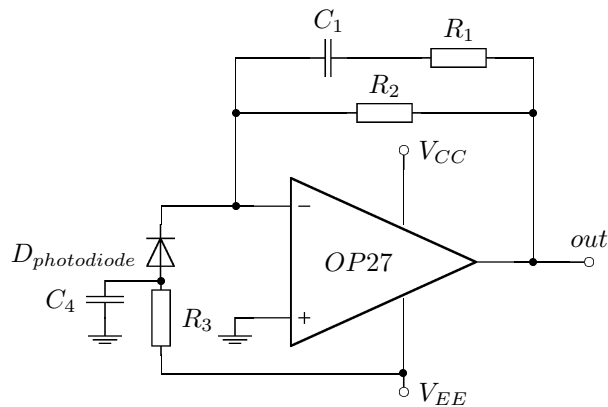


FIG. 2.14 – *Circuit du détecteur.*

identifiée. Le montage a été modifié en blindant toutes les liaisons électriques ainsi que les boîtiers du détecteur et de branchement. Le détecteur est alimenté par des batteries afin d'éviter d'éventuels problèmes de boucle de masse. Les alimentations secteur sont passées sur un secteur protégé. Ces précautions ont permis de réduire les problèmes de perturbations électromagnétiques sur la chaîne de détection.

Le coupleur à prisme est mis en rotation par rapport au faisceau laser incident par l'intermédiaire d'un plateau tournant Microcontrôle URM150 pas à pas et d'un contrôleur monoaxe ESP100. Ce contrôleur est relié à l'ordinateur par l'intermédiaire d'un port série RS232. Un jeu d'instructions constructeurs permet de piloter le moteur de manière sommaire. Afin de réaliser le pilotage de ce dispositif de façon plus adaptée à nos besoins, nous avons réalisé un programme de pilotage sous le langage DELPHI. L'algorithme de pilotage utilise le jeu de commandes Microcontrôle, une procédure de communication port série existante (COMDRV32) et des instructions DELPHI pour l'interface graphique utilisateur. Ce programme est décrit sommairement sur l'algorithme de la figure (2.15).

L'initialisation est l'étape où la vitesse, l'accélération et la nature du mouvement du moteur sont définies. La recherche du zéro s'effectue par des rotations dans les deux sens par l'intermédiaire de mouvements de plus ou moins grande amplitude pilotés par un système de boutons. Le balayage angulaire est programmé par l'étape «**définition du mouvement**» où l'on rentre les positions angulaires de départ, d'arrivée et le pas du déplacement élémentaire. Le mouvement pas à pas est ensuite démarré, le moteur est interrogé pour connaître l'état du mouvement. Lorsqu'un pas est effectué, l'intensité lumineuse est mesurée ainsi que la position angulaire du moteur avec comme origine des angles la position définie à l'étape «**recherche du zéro**». Tant que l'angle d'arrivée n'est pas atteint les étapes de déplacement d'un pas, de mesure de l'intensité et de l'angle sont répétées. Ces données sont affichées

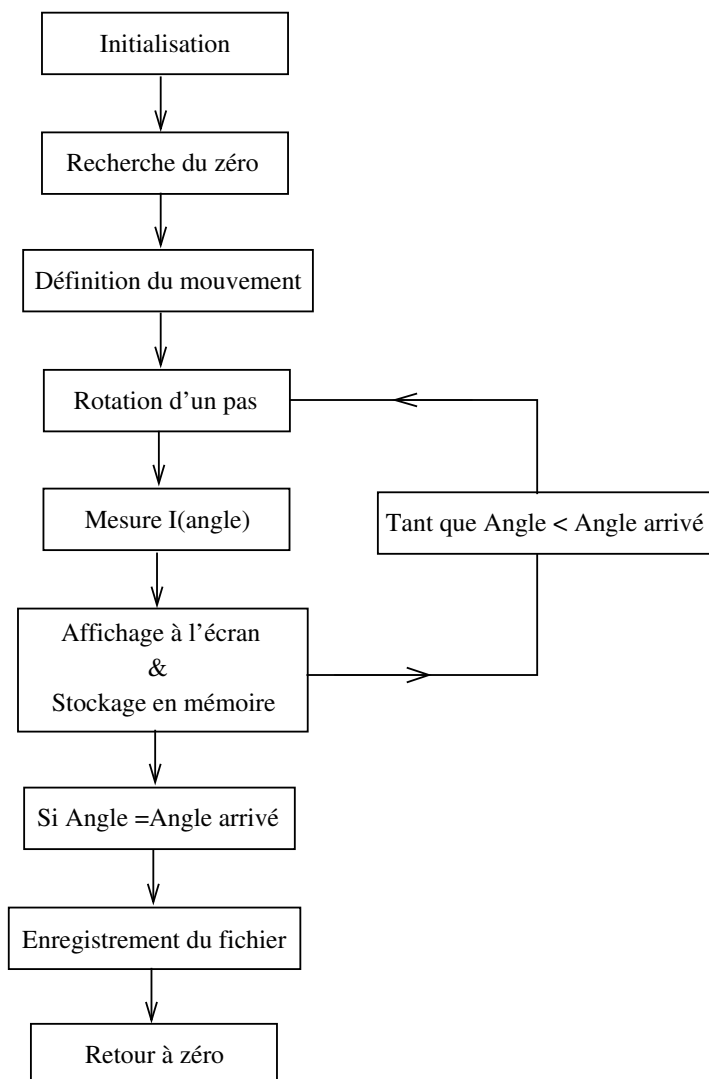


FIG. 2.15 – *Algorithme de pilotage du plateau tournant.*

à l'écran sous forme d'un spectre d'intensité en fonction de l'angle d'incidence et stockées en mémoire jusqu'à la fin du mouvement. Lorsque l'angle d'arrivée est atteint le mouvement s'arrête et l'utilisateur peut enregistrer le spectre $I = f(\phi)$. Le moteur peut être ramené dans sa position d'origine définie par l'étape «recherche du zéro», une nouvelle mesure est alors possible. Le langage DELPHI génère une interface graphique qui permet à un utilisateur quelconque d'effectuer des mesures M-lines en suivant les instructions affichées à l'écran sous forme d'une fenêtre munie de boutons de commandes.

2.2.6 Alignement

Les différentes étapes d'alignement sont un préalable nécessaire à des mesures M-lines interprétables. Il s'agit de réaliser l'alignement du banc optique entre le laser et la lentille de focalisation, de centrer le prisme avec le centre de rotation du moteur et de rechercher la position de l'angle d'incidence nul (étape «Recherche du zéro»).

Alignement du banc optique

Cet alignement se réalise en plaçant les éléments optiques les uns après les autres en veillant à superposer à chaque fois le faisceau lumineux incident avec sa réflexion. Les dérives horizontales et verticales introduites par l'adjonction d'un nouvel élément optique doivent être corrigées à chaque fois. Le prisme est placé de façon que sa face hypoténuse soit perpendiculaire au faisceau incident et fasse office de miroir.

Centrage du prisme

Cette étape consiste à déplacer le prisme par rapport au centre de rotation du moteur de tel sorte que le point de couplage soit le plus stationnaire possible lorsque l'on procède à un balayage angulaire sur la gamme nécessaire à l'excitation des modes guidés. Pour procéder à ce centrage, il est nécessaire de déplacer le prisme dans le plan horizontal parallèle à celui du plateau tournant suivant les directions Ox et Oy (figure 2.16). Ulrich [51] donne deux positions optimales suivant que l'on souhaite mesurer les angles ϕ positifs ou négatifs. En pratique, j'utilise une méthode en deux étapes pour me placer à proximité de ces positions, le prisme étant bien repéré dans son support. Pour rapprocher le centre de rotation du moteur de ces positions idéales, je réalise des tracés d'arc de cercle sur le support du prisme en cherchant à minimiser leurs diamètres. La stabilité de la position du point de

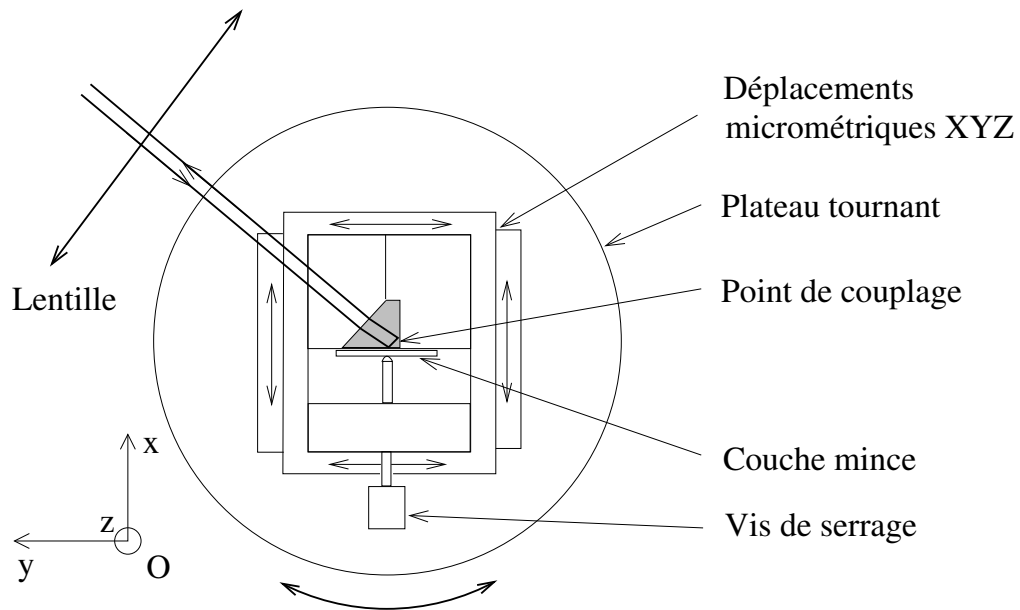


FIG. 2.16 – *Dispositif de rotation.*

couplage situé à proximité de l'arrête à 90° du prisme est alors observée pour des grands déplacements angulaires ($+50^\circ$ à -50°). Je cherche à optimiser cette position en plaçant un échantillon présentant de nombreux modes guidés par une succession de déplacements selon les directions Ox et Oy . Le critère d'arrêt étant d'obtenir le maximum de modes guidés en conservant la stabilité du point de couplage. Le centrage du prisme est un réglage critique dans le montage, très délicat qui réclame beaucoup de patience et de minutie.

Recherche du zéro

Avant toute mesure M-lines il est nécessaire de définir l'origine des angles mesurés, il s'agit de l'étape «Recherche du zéro». On recherche la position où la face hypoténuse du prisme est normale au faisceau laser incident. En pratique, cela est réalisé en superposant le faisceau réfléchi par le prisme avec le faisceau incident passant par le diaphragme. Cette juxtaposition de deux faisceaux se fait à travers la lentille de focale f . Nous avons évalué l'incertitude sur l'origine des angles (erreur systématique) par un calcul d'optique géométrique en tenant compte des dimensions de notre banc de mesure, de la largeur du faisceau et de la lentille de focalisation.

Le schéma (2.17) représente un gros plan du dispositif M-lines comprenant le prisme, la lentille de focalisation et le diaphragme. Expérimentalement la position de l'angle zéro est définie par la superposition sur le diaphragme du faisceau incident

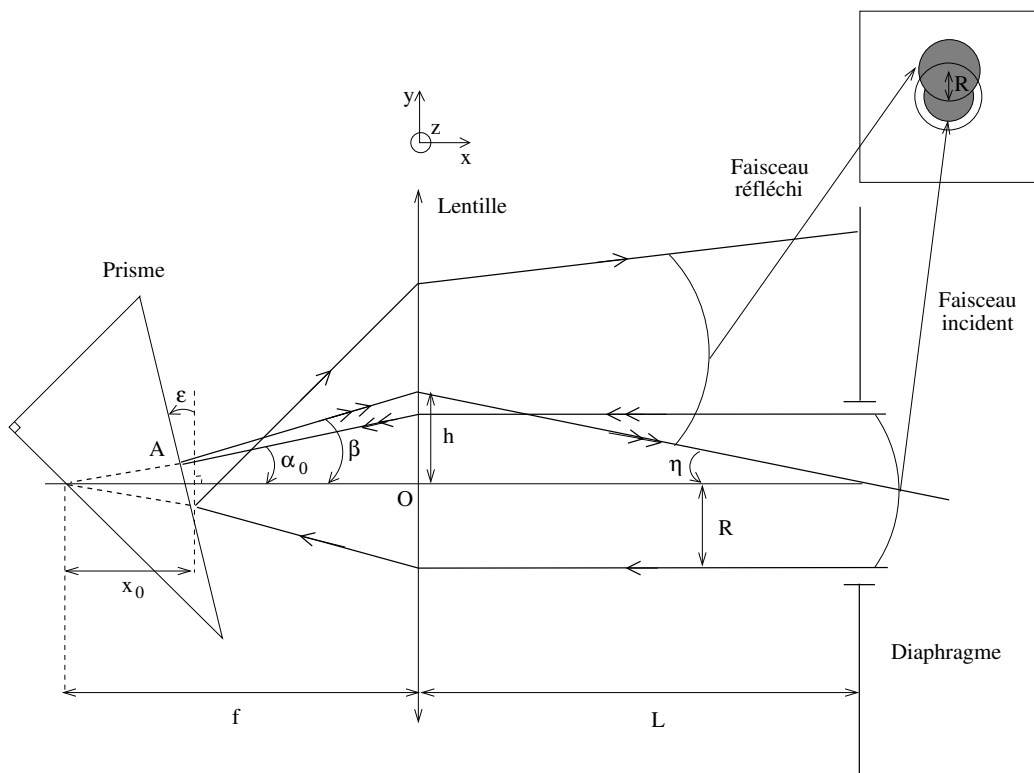


FIG. 2.17 – Schéma du dispositif M-lines pour la recherche du zéro.

issu du laser et du faisceau réfléchi par la face d'entrée du prisme. Nous avons évalué cette incertitude en supposant que les faisceaux sont superposés si leurs centres ne s'écartent pas de plus d'un rayon de faisceau sur le diaphragme. Cette condition sous-estime les capacités de l'observateur et nous permet d'obtenir une borne supérieure à l'erreur commise. On se place dans le cas où le prisme est légèrement incliné par rapport à l'incidence normale et on appelle ϵ l'angle qu'il fait avec la position idéale. Dans ces conditions, un des rayons limitant le faisceau est réfléchi en faisant un angle $\beta = 2\epsilon - \alpha_0$ avec l'axe optique et arrive sur la lentille à une hauteur h . La déviation introduite par la lentille est :

$$D = \eta - \beta = \frac{h}{f'} \quad (2.37)$$

soit :

$$\eta = \beta + \frac{h}{f'} = \frac{h}{L} \quad (2.38)$$

on obtient l'équation :

$$f' L \beta + (L - f') h = 0 \quad (2.39)$$

Le point A d'intersection du faisceau incident et de la face du prisme est le point d'intersection de deux droites : l'une portée par la face du prisme et l'autre portée par le faisceau incident. Les coordonnées de ce point sont déterminées à partir des équations de ces droites :

$$A \left(\begin{array}{c} f' - \frac{f' x_0}{f' - R \tan \epsilon} \\ R \frac{x_0}{f' - R \tan \epsilon} \end{array} \right) \quad (2.40)$$

La hauteur h d'incidence sur la lentille est l'ordonnée à l'origine de l'équation de la droite portée par le faisceau réfléchi sur la face du prisme :

$$h = -x_A \tan \beta + y_A \quad (2.41)$$

avec $\beta = 2\epsilon - \alpha_0$ on détermine $\tan \beta$ comme :

$$\tan \beta \approx \frac{2f'\epsilon + R}{f' - 2R\epsilon} \quad (2.42)$$

donc h devient :

$$h \approx - \left(f' - \frac{f' x_0}{f' - R\epsilon} \right) \left(\frac{2f'\epsilon + R}{f' - 2R\epsilon} \right) + R \frac{x_0}{f' - R\epsilon} \quad (2.43)$$

En supposant que $R\epsilon \ll f'$ on obtient une expression simplifiée de h :

$$h \approx -R \left[1 - \frac{2x_0}{f'} + 2\epsilon \frac{f' - x_0}{R} \right] \quad (2.44)$$

En introduisant cette expression (2.44) dans la relation (2.39) on obtient une expression de l'angle ϵ :

$$\epsilon = -\frac{R}{2f'} \left[1 - \frac{x_0(f' - L)}{x_0(f' - L) - f'^2} \right] \quad (2.45)$$

Avec une lentille de focale 20 cm un laser He-Ne de waist de $400 \mu\text{m}$ et en tenant compte des dimensions de notre montage : une distance de propagation dans le prisme de $x_0 = 5.10^{-3} \text{ m}$ et une distance lentille-diaphragme $L = 0,54 \text{ m}$, nous avons obtenu une incertitude sur la position du zéro de $0,05^\circ$. Ce résultat nous indique que malgré la précision sur le pas du moteur de quelques millièmes de degrés, l'incertitude sur les angles mesurés sera toujours minorée par $0,05^\circ$. Nous supposons donc que pour toutes les mesures M-lines dans cette configuration de travail, les angles seront toujours mesurés avec une erreur systématique minimum de $0,05^\circ$.

Chapitre 3

Analyse des résultats expérimentaux

Sommaire

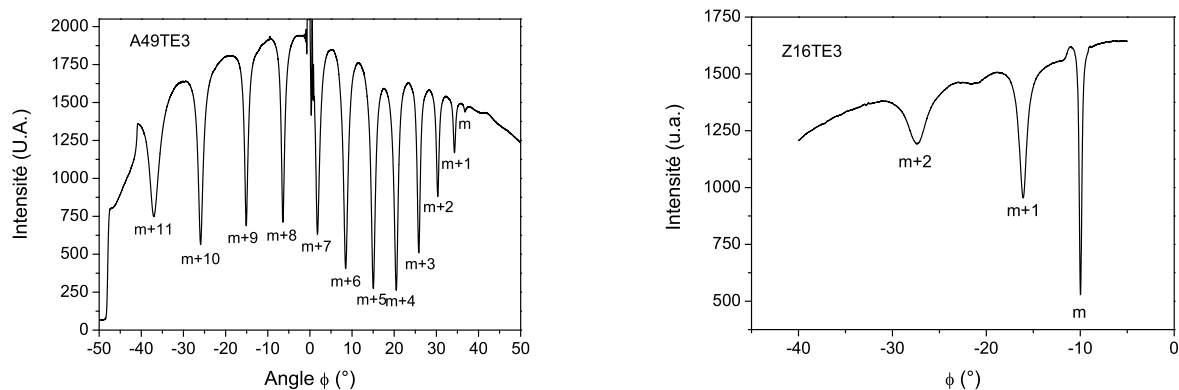
3.1	Détermination de l'indice de réfraction et de l'épais-	
	seur : Position du problème	45
3.2	Critères d'indexation des modes	48
3.2.1	Critère d'indexation des modes de M. Matyáš	48
3.2.2	Critère d'indexation des modes : le minimum de σ_m	49
3.2.3	Evaluation du critère du minimum de σ_m	51
3.3	Optimisation	55
3.3.1	Méthode d'optimisation simplex	56
3.3.2	Evaluation de l'optimisation	57
3.3.3	Résultats de la méthode d'optimisation par le simplex	62
3.4	Précision des mesures	64
3.4.1	Calcul des incertitudes	64
3.4.2	Applications aux couches minces de PZT en phase pyro-	
	chlore et de ZnO	66

Dans ce chapitre nous allons aborder l'interprétation des spectres M-lines conduisant à l'indice de réfraction et à l'épaisseur. Il s'agit dans un premier temps de déterminer l'ordre des modes mesurés sur les spectres M-lines. Deux critères seront présentés et évalués, le premier est présenté par M. Matyáš et l'autre est basé sur l'utilisation d'une fonction particulière σ_m .

L'ordre des modes mesurés étant déterminé, nous développerons la méthode de résolution permettant d'obtenir les grandeurs indice de réfraction et épaisseur recherchés. Nous nous attacherons à la précision de la détermination de ces grandeurs à travers l'utilisation d'une méthode d'optimisation et la détermination des incertitudes.

3.1 Détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur : Position du problème

Les mesures par spectroscopie M-lines conduisent à un spectre de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence ϕ . Deux exemples de spectres M-lines sont représentés sur la figure (3.1). Ces spectres ont été réalisés sur deux couches minces déposées sur substrat de verre par deux méthodes différentes. Le spectre de la figure (3.1a) a été obtenu sur une couche de zirconate-titanate de plomb en phase pyrochlore déposée par dépôt chimique en solution. Le spectre de la figure (3.1b) a été réalisé sur une couche mince d'oxyde de zinc ZnO en phase hexagonale déposée par pulvérisation cathodique radio-fréquence à cathode magnétron. Les minima d'in-



(a) Spectre M-lines obtenu sur un échantillon de PZT en phase pyrochlore

(b) Spectre M-lines obtenu sur un échantillon de ZnO en phase hexagonale

FIG. 3.1 – Exemples de spectres M-lines réalisés en mode TE.

tensité indiquent l'excitation de modes guidés dans les couches minces. La position angulaire de ces minima conduit aux angles synchrones caractéristiques des modes guidés de la couche mince [62, 56, 57]. Pour chaque angle synchrone mesuré ϕ_m , on détermine l'indice effectif N_m du mode guidé correspondant par la relation :

$$N_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin \phi_m}{n_p} \right) \right] \quad (3.1)$$

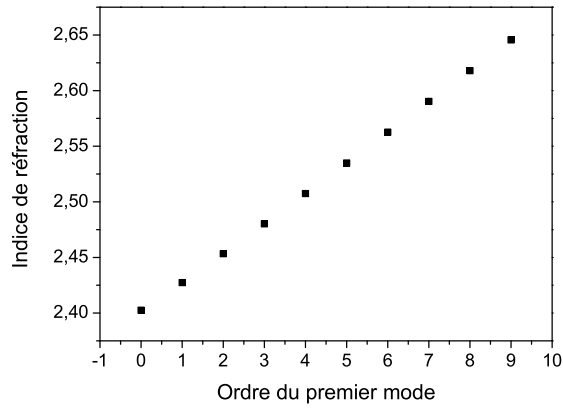
L'indice de réfraction n_c et l'épaisseur d de la couche mince sont reliés à ces indices effectifs par l'équation de dispersion (3.2) des guides d'ondes plan en mode TE, où le paramètre m est l'ordre du mode guidé, n_a et n_s les indices de réfraction respectifs de l'air et du substrat :

$$m\pi = dk_0 \sqrt{n_c^2 - N_m^2} - \arctan \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n_c^2 - N_m^2}} - \arctan \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_c^2 - N_m^2}} \quad (3.2)$$

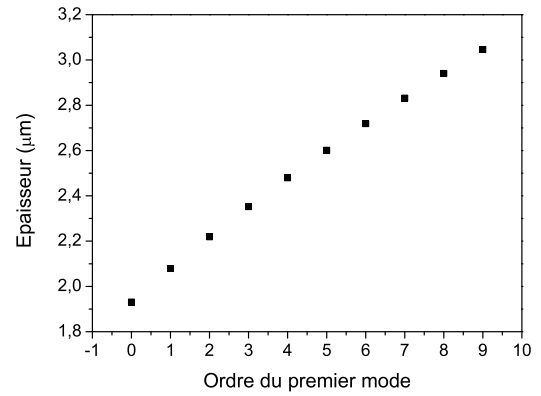
Afin de déterminer n_c et d , nous avons réalisé un programme Fortran de résolution numérique du système de deux équations à deux inconnues par une méthode de Newton-Raphson [63]. Le programme nécessite la connaissance de deux angles synchrones mesurés pour calculer un couple de solutions (n_c, d) . A chaque angle synchrone mesuré, il est nécessaire d'associer l'ordre m du mode guidé. Lorsque M angles synchrones sont mesurés, M étant supérieur à deux, il est possible de calculer C_M^2 combinaisons de couples de solutions (n_c, d) . Dans le cas des spectres (3.1a) et (3.1b), il y a respectivement 12 pics et 3 pics par conséquent il est possible de calculer respectivement 66 et 3 couples de solutions (n_c, d) .

Les valeurs d'indice et d'épaisseur étant directement liées à l'indexation des modes par l'équation de dispersion, il convient de déterminer l'indexation correcte des angles synchrones mesurés. Le critère «classique» [51] utilisé pour indexer les angles synchrones mesurés est de considérer que le premier mode mesuré est le mode fondamental, le suivant est le mode d'ordre un, le troisième est le mode d'ordre deux et ainsi de suite. Mais lorsque les modes d'ordre faible se trouvent à des positions angulaires extrêmes sur les spectres M-lines, il est parfois difficile de les mesurer car ils apparaissent faiblement ou pas du tout. L'absence du mode fondamental sur un spectre peut entraîner une erreur sur l'indexation des modes induisant des erreurs sur les paramètres n_c et d . L'effet de cette ambiguïté sur l'indexation des modes est illustré sur les figures (3.2) et (3.3), où les variations de l'indice de réfraction n_c et de l'épaisseur d sont représentées en fonction de l'ordre m affecté au premier mode mesuré. Les angles synchrones mesurés sont issus des spectres (3.1a) et (3.1b).

Sur ces exemples, une erreur d'indexation des modes d'une unité entraîne une erreur sur l'indice de réfraction de l'ordre de 0,06 et une erreur sur l'épaisseur de

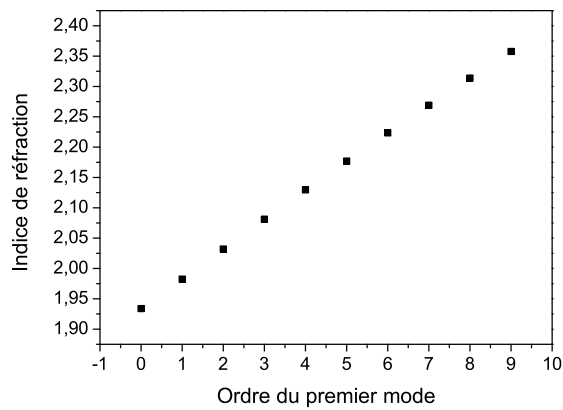


(a) Indice de réfraction n_c

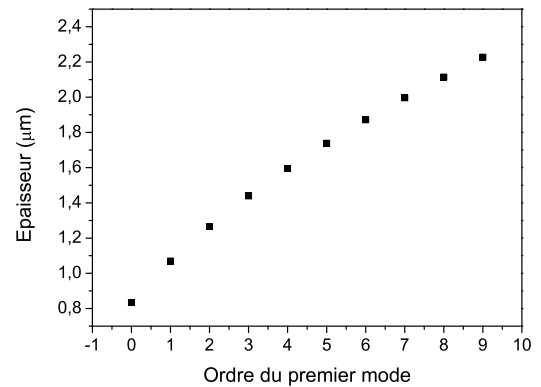


(b) Epaisseur d

FIG. 3.2 – Evolution de n_c et d en fonction de l'ordre affecté au premier mode mesuré (spectre 3.1a).



(a) Indice de réfraction n_c



(b) Epaisseur d

FIG. 3.3 – Evolution de n_c et d en fonction de l'ordre affecté au premier mode mesuré (spectre 3.1b).

l'ordre de $0,1 \mu m$. Pour éviter de commettre ces erreurs d'indexation préjudiciables à la détermination correcte des paramètres recherchés, il est important de trouver un critère d'indexation fiable.

3.2 Critères d'indexation des modes

La détermination de l'ordre des modes mesurés est présentée dans cette partie. Deux critères seront présentés et évalués, le premier est donné par M. Matyáš [64] et le second est basé sur l'utilisation d'un estimateur σ_m construit à partir des angles synchrones.

3.2.1 Critère d'indexation des modes de M. Matyáš

Un critère permettant de déterminer une indexation probable des modes a été proposé par M. Matyáš. Il considère que :

$$\arctan \sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n_c^2 - N_m^2}} \approx \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \arctan \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_c^2 - N_m^2}} \approx \frac{\pi}{2} \quad (3.3)$$

En utilisant ces approximations dans l'équation de dispersion (2.22), il détermine une valeur approchée de l'ordre des modes m :

$$m \approx \frac{dk_0}{\pi} \sqrt{n_c^2 - N_i^2} - 1 \quad (3.4)$$

A partir de la relation (3.4) on peut obtenir une relation reliant l'ordre du mode m aux indices effectifs de trois modes consécutifs :

$$m \approx \frac{1}{2} \times \frac{N_m^2 - N_{m+2}^2}{2N_{m+1}^2 - N_m^2 - N_{m+2}^2} - 2 \quad (3.5)$$

L'approximation (3.5) a été évaluée par une simulation. Les indices effectifs ont été calculés à partir d'une couche mince fictive d'épaisseur $2\mu m$ et d'indice de réfraction 2,35. Les approximations de l'ordre des modes par la relation (3.5) sont présentées dans le tableau (3.1a). L'ordre des modes utilisé pour le calcul des indices effectifs est donné dans la première colonne et l'approximation dans la deuxième colonne. On observe que plus l'ordre du mode est faible et plus son approximation par la relation (3.5) est valide. A partir du mode d'ordre 6, l'approximation conduit à une valeur qui s'écarte de l'ordre utilisé pour le calcul des indices effectif de plus d'un demi entier, l'approximation n'est alors plus valide.

La simulation semble montrer que l'approximation fonctionne bien pour des modes d'ordre faible. Mais l'expérience a montré que la détermination de l'indexation

des modes par cette approximation est très aléatoire. En effet, nous avons souvent obtenu des résultats d'indexation des modes en contradiction d'un mode à l'autre. Dans l'exemple du spectre M-lines présenté précédemment (figure 3.1a), ce critère conduit aux valeurs du tableau (3.1b), qui sont en contradiction les unes avec les autres. En effet, elle donne pour les quatre premiers modes les ordres : 0, 3, 2 et 15. Ce critère ne permettant pas d'obtenir une indexation cohérente, il nous a fallu en chercher un meilleur.

TAB. 3.1 – *Evaluation de l'ordre des modes par l'approximation (3.5)*

(a) Film fictif $d = 2 \mu m$ et
 $n_c = 2,35$

(b) Film PZT pyrochlore
spectre (3.1a)

Ordre du mode	m
0	0,003
1	1,011
2	2,029
3	3,063
4	4,123
5	5,231
6	6,431
7	7,844
8	9,958
9	20,87

Modes n°	m
1	0,05
2	3,33
3	2,50
4	14,78
5	2,26
6	24,02
7	2,93
8	22,51
9	4,64
10	-12,43

3.2.2 Critère d'indexation des modes : le minimum de σ_m

Pour tester la validité de l'indexation des modes, nous avons construit un estimateur σ_m à partir des angles synchrones mesurés ϕ_{mes} et des angles synchrones calculés ϕ_{cal} à partir des valeurs d'indices et d'épaisseurs déduites de la mesure. Cet estimateur est défini comme la somme des différences quadratiques des angles synchrones mesurés et calculés sur le nombre de modes M et de combinaisons C_M^2 :

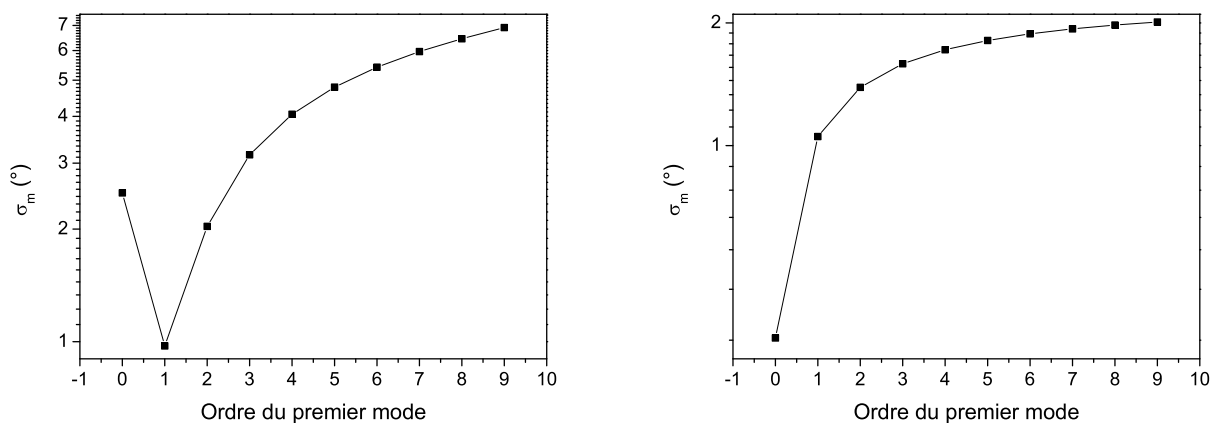
$$\sigma_m = \sqrt{\sum_{i=1}^{C_M^2} \sum_{j=1}^M \frac{(\phi_{ij}^{cal} - \phi_{ij}^{mes})^2}{M C_M^2}} \quad (3.6)$$

Le calcul de cet estimateur est effectué pour des indexations consécutives et croissantes des modes mesurés. Pratiquement σ_m est déterminé pour $m = k, m + 1,$

$m + 2, m + 3 \dots$ pour k allant de 0 à un entier suffisamment grand. Nous supposons que l'écart minimum nous indique l'indexation des modes la plus probable. Ainsi la représentation de σ_m en fonction de l'ordre m affecté au premier mode mesuré présente un minimum pour l'indexation la plus «correcte», ce type de représentation sera appelé courbe d'indexation.

Dans le cas des spectres présentés sur la figure (3.1), nous testons les indexations consécutives croissantes jusqu'à un ordre m de 9. A partir du spectre M-lines obtenu sur l'échantillon *PZT* en phase pyrochlore (figure 3.1a) on obtient la courbe d'indexation de la figure (3.4a). Cette courbe présente un minimum pour $m = 1$. Nous pouvons donc supposer que le premier mode observé sur cet exemple n'est pas le mode fondamental mais le mode d'ordre 1. Ce résultat est confirmé par le fait qu'il a été relativement difficile d'obtenir des pics d'absorption de modes guidés d'ordre faible dont les positions sont à des angles d'incidence grands.

Nous obtenons la courbe d'indexation (3.4b) à partir du spectre obtenu sur l'échantillon de *ZnO* (3.1b). Cette courbe présente un minimum pour $m = 0$. Nous pouvons donc supposer que le premier mode observé dans ce cas est bien le mode fondamental. Ce résultat est confirmé par le fait qu'il nous a été impossible d'observer d'autres modes pour un angle supérieur à 20° .



(a) Echantillon de PZT en phase pyrochlore

(b) Echantillon de ZnO en phase hexagonale

FIG. 3.4 – Courbes d'indexation

3.2.3 Evaluation du critère du minimum de σ_m

Afin de tester l'efficacité du critère proposé, nous avons calculé les modes guidés d'une couche mince fictive à saut d'indice déposé sur un substrat de verre, épaisse de $2 \mu\text{m}$ et d'indice de réfraction égal à 2,35. Ces valeurs ont été choisies pour leur proximité avec les caractéristiques des couches réelles et parce qu'elles permettent d'obtenir un grand nombre de modes guidés offrant la possibilité d'effectuer une plus grande variété de tests.

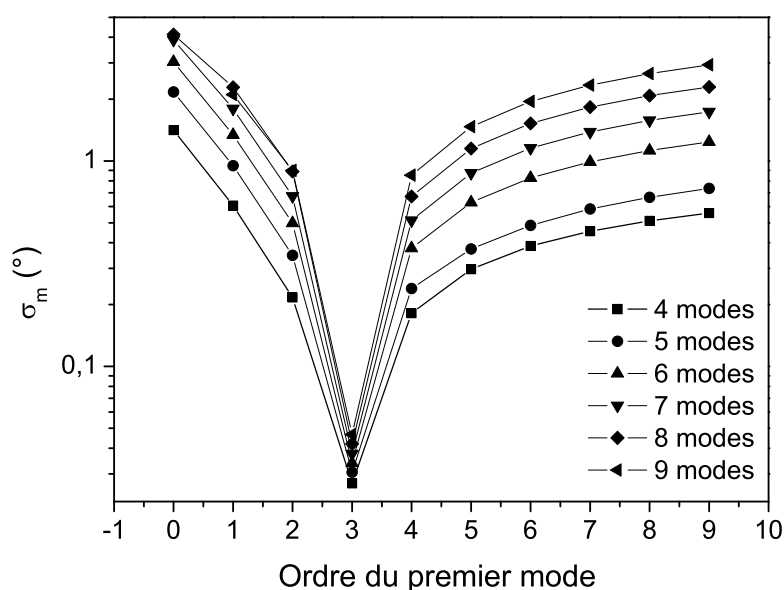


FIG. 3.5 – Courbes d'indexation pour un nombre de modes mesurés croissant.

Dans un premier temps, la stabilité du critère vis à vis du nombre de modes pris en compte a été testée. Pour simuler la réalité, il a été supposé que les modes d'ordre 0, 1 et 2 n'étaient pas mesurables et donc que le premier mode apparaissant sur le spectre M-lines était d'ordre 3. Le calcul de σ_m a alors été effectué en fonction de l'indexation en prenant en compte de 4 à 9 modes. Les courbes d'indexation obtenues sont tracées sur la figure (3.5). Elles présentent toutes un minimum en $m=3$ ce qui prouve que le 1^{er} mode sur le spectre est le mode d'ordre 3 ce qui est en parfait accord avec les données initiales. Le critère est donc insensible au nombre de modes utilisés dans le calcul en l'absence de bruit.

Dans un deuxième temps, nous avons testé le comportement du critère lorsque l'ordre du 1^{er} mode mesuré est élevé. Pour ce faire nous avons effectué le calcul de

σ_m en fonction de l'indexation pour des spectres contenant quatre modes : d'abord $\{\phi_0, \phi_1, \phi_2, \phi_3\}$, puis $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4\}$ et ainsi de suite jusqu'à $\{\phi_7, \phi_8, \phi_9, \phi_{10}\}$. Les courbes d'indexation correspondantes sont données sur la figure (3.6). On peut remarquer que le minimum de σ_m correspond bien dans chaque cas à l'ordre du 1^{er} mode présent sur le spectre ce qui démontre la capacité du critère à indexer correctement des modes d'ordre élevé.

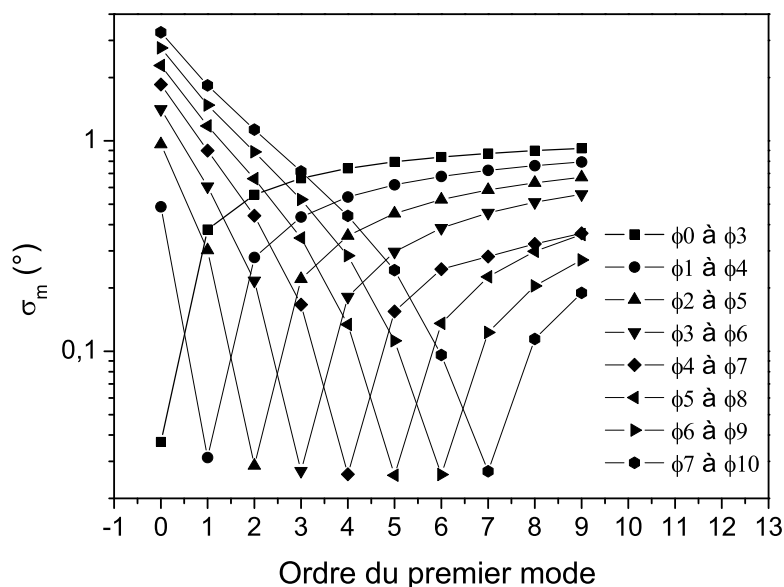


FIG. 3.6 – Courbes d'indexation à quatre modes consécutifs.

Nous nous sommes intéressé par la suite à la sensibilité de ce critère au bruit sur les angles synchrones. Deux types de perturbations angulaires ont été testés à l'aide de simulation : une erreur systématique sur tous les angles et une erreur aléatoire sur un des angles. Parmi les angles synchrones nous avons à nouveau choisi d'omettre les trois premiers modes à partir du mode fondamental, et nous avons utilisé quatre modes pour le calcul de σ_m . Donc, tant que le minimum de ces courbes est atteint pour $m = 3$, le critère est valide.

Pour étudier le bruit systématique, la même perturbation angulaire a été ajoutée à chaque angle synchrone. La figure (3.7) représente la variation de σ_m en fonction de l'ordre du premier mode pour un bruit angulaire systématique croissant. On observe sur cette figure, que le minimum de la fonction σ_m est atteint pour $m = 3$ tant que le bruit angulaire systématique reste inférieur à $0,1^\circ$.

Une deuxième étape a consisté à appliquer un bruit sur un des quatre angles

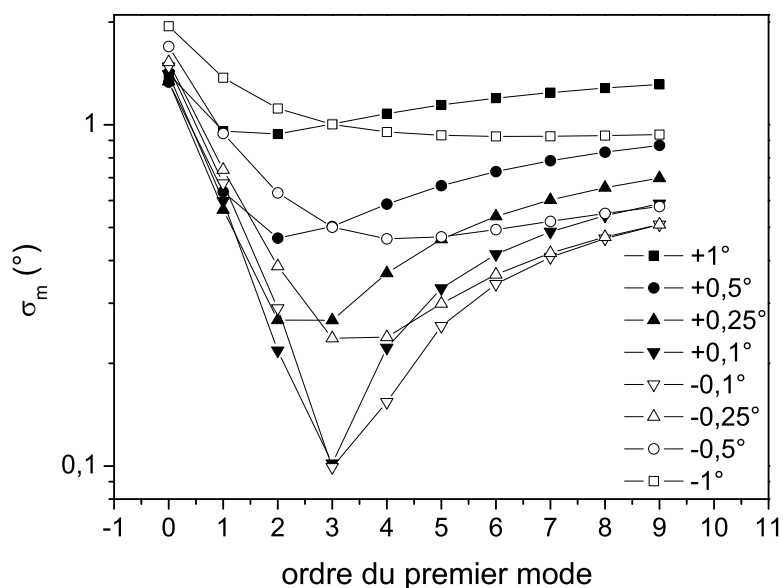
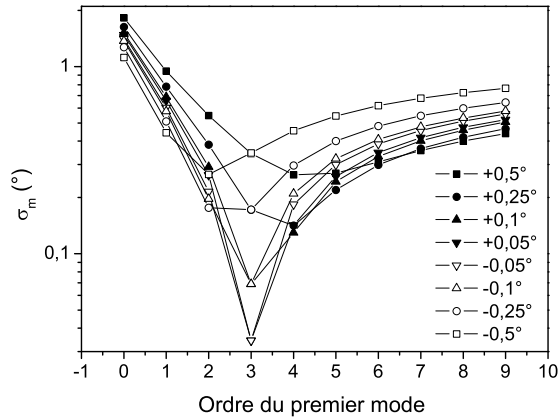


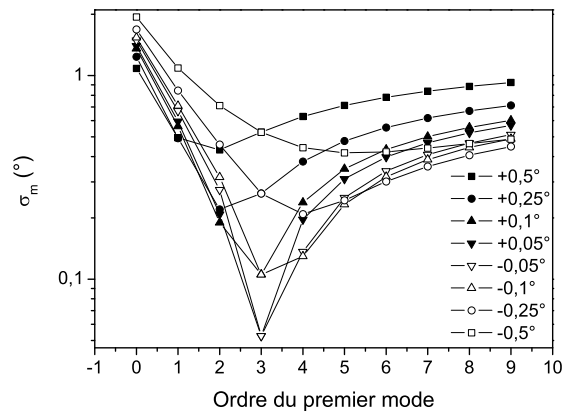
FIG. 3.7 – Courbes d'indexation pour un bruit systématique sur les angles synchrones croissant.

synchrones. Les courbes représentées sur les figures (3.8) montrent la variation de σ_m pour un bruit croissant. Sur ces graphiques, on observe un minimum de la fonction σ_m en $m = 3$ pour un bruit angulaire inférieur à $0,1^\circ$. Lorsque le bruit devient supérieur alors l'indexation est décalée d'une ou de plusieurs unités. Encore une fois le critère de détermination de l'indexation ne fonctionne que pour un bruit angulaire inférieur à $0,1^\circ$.

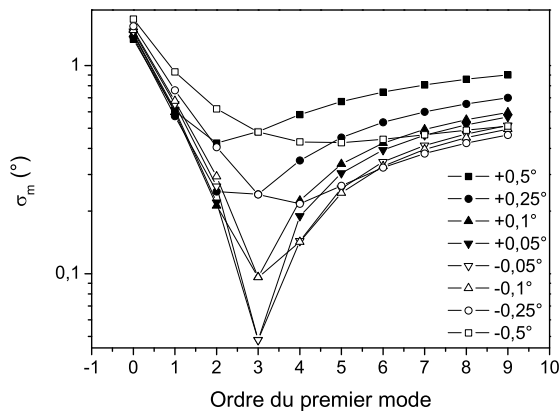
Dans la pratique nous avons pu vérifier l'intérêt de cette méthode sur certains échantillons pour lesquels il était difficile de mesurer les modes d'ordre faible car ils se trouvaient à des positions angulaires extrêmes. Dans l'exemple du spectre M-lines réalisé sur un échantillon de *PZT* en phase pyrochlore (cf figure 3.1a), on observe sur la figure (3.9a) que quelque soit le nombre de modes considéré le minimum de la fonction σ_m est toujours $m = 1$. La figure (3.9b) montre que le minimum de la fonction σ_m se décale bien d'une unité à chaque mode que l'on élimine dans le calcul de σ_m . Ce décalage ne fonctionne plus pour les modes d'ordre trop élevé. Lorsque l'on inclue les modes ϕ_5 à ϕ_{12} dans le calcul de σ_m , le minimum de la fonction indique $m = 4$ alors qu'il devrait indiquer $m = 5$. Le critère minimum de σ_m fonctionne sur cet exemple lorsque les modes d'ordre faible sont pris en compte dans le calcul de l'estimateur σ_m . Dans le cas où seuls des modes d'ordre plus élevé sont considérés,



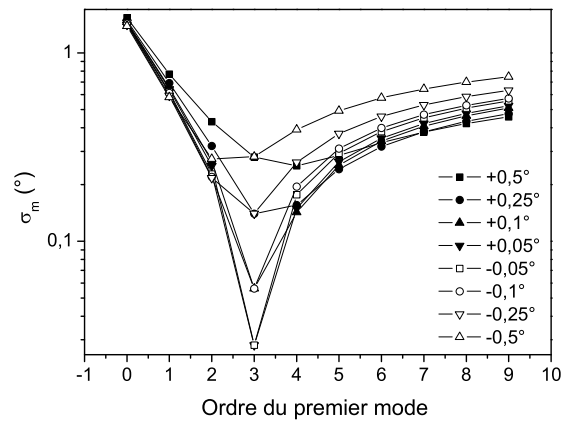
(a) Bruit sur l'angle ϕ_1



(b) Bruit sur l'angle ϕ_2

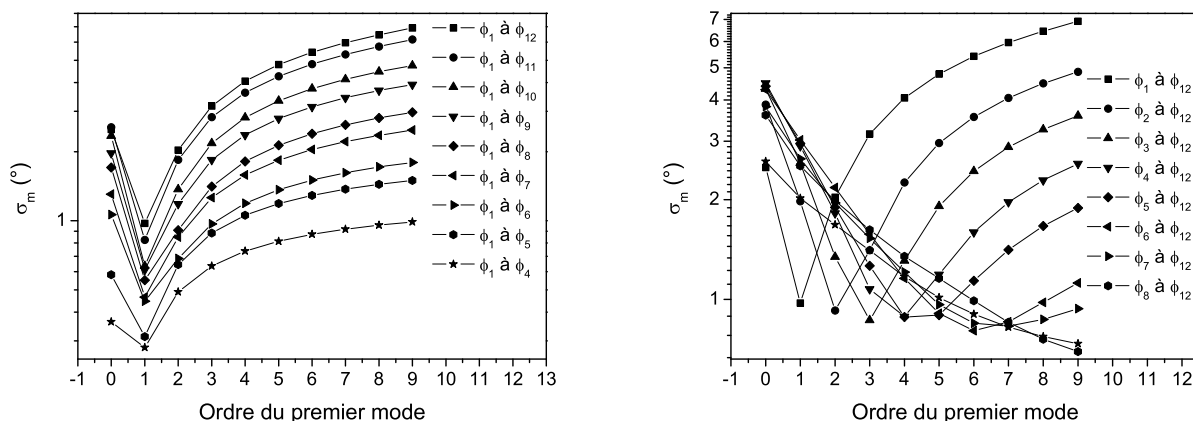


(c) Bruit sur l'angle ϕ_3



(d) Bruit sur l'angle ϕ_4

FIG. 3.8 – Courbe d'indexation pour un bruit sur un des angles synchrones croissant.



(a) Mode d'ordre le plus faible toujours présent

(b) Mode d'ordre le plus élevé toujours présent

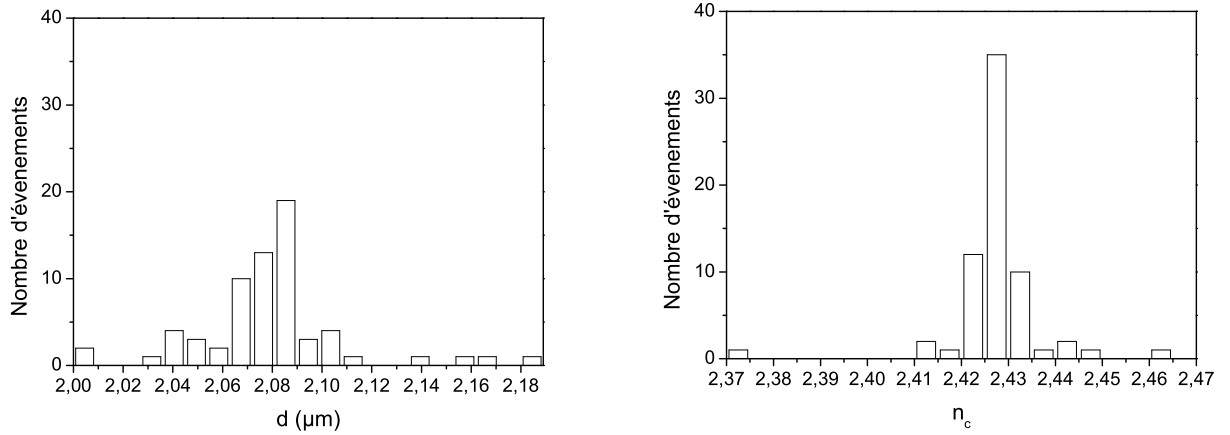
 FIG. 3.9 – Courbes d'indexation obtenues à partir du spectre M -lines de l'échantillon de PZT en phase pyrochlore (3.1a).

alors le critère ne fonctionne plus correctement. Cela pourrait être relié au fait que les positions des modes d'ordre élevé sont connues pour être moins précises du fait de leur sensibilité à la pression exercée sur l'échantillon [65]. Cela montre en tout cas la nécessité de bien inclure le plus possible de modes d'ordre bas dans le calcul de σ_m .

En conclusion, il apparaît que le critère du minimum de σ_m est fiable tant que le bruit sur les angles mesurés est inférieur au dixième de degré et à condition d'inclure le plus possible de modes d'ordre faible.

3.3 Optimisation

L'étape d'indexation des modes n'élimine pas toute ambiguïté des résultats. En effet, la résolution numérique de l'équation de dispersion des guides d'ondes plans combinant deux à deux les angles synchrones mesurés, on obtient pour M modes mesurés C_M^2 couples de solutions (n_c, d) . Ces couples de solutions présentent une certaine dispersion probablement liée aux erreurs sur les angles mesurés. Dans le cas du spectre de la couche mince de PZT en phase pyrochlore de la figure (3.1a), 12 angles synchrones ont été mesurés, nous obtenons donc 66 combinaisons de modes. Les distributions des indices de réfraction et des épaisseurs obtenus sont présentées sur la figure (3.10). Les épaisseurs calculées sont comprises entre $2 \mu\text{m}$ et $2,18 \mu\text{m}$ et les indices de réfraction sont compris entre 2,37 et 2,46. Parvenu à ce stade, il



(a) Dispersion des épaisseurs obtenues

(b) Dispersion des indices de réfraction obtenus

FIG. 3.10 – *Dispersion des épaisseurs et des indices de réfraction obtenus à partir des 12 angles synchrones mesurés sur le spectre (3.1a).*

reste donc à définir une méthode permettant d'obtenir une valeur unique de l'indice et de l'épaisseur. L'approche la plus simple consiste à retenir les valeurs moyennes sur toutes les combinaisons. Chaque combinaison pouvant être considérée comme une mesure légèrement bruitée, on peut s'attendre à ce que les valeurs moyennes se rapprochent des valeurs réelles.

3.3.1 Méthode d'optimisation simplex

Une autre approche consiste à optimiser les résultats pour obtenir les valeurs d'indice et d'épaisseur donnant les angles synchrones les plus proches des angles mesurés. Pour chaque couple de solutions (n_c, d) , nous avons évalué l'écart entre les angles mesurés et les angles calculés :

$$\mathbf{S}(n_c, d) = \sqrt{\sum_{j=1}^M \frac{(\phi_j^{\text{cal}} - \phi_j^{\text{mes}})^2}{M}} \quad (3.7)$$

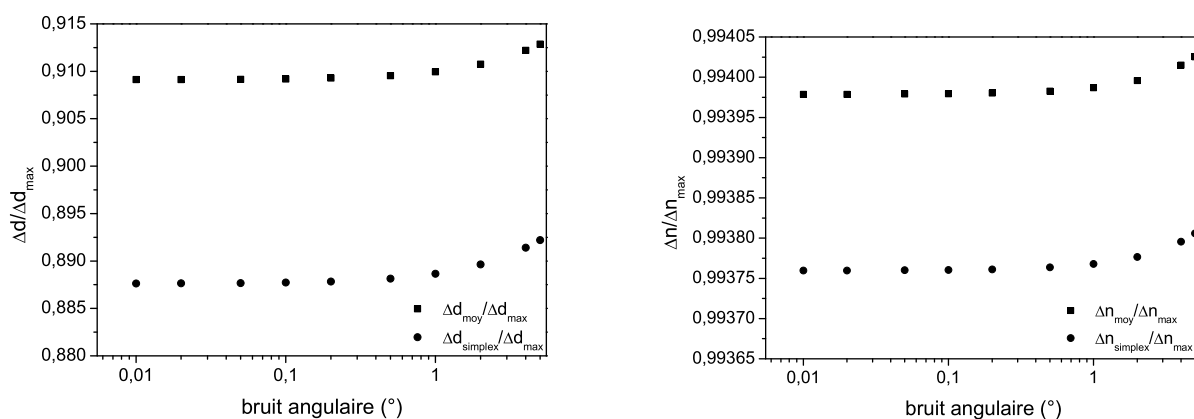
Pour trouver les valeurs de n_c et d qui minimisent cet écart, nous avons choisi une méthode d'optimisation basée sur l'algorithme du «Simplex» car cet algorithme purement géométrique ne nécessite pas de calcul de dérivées et est relativement robuste du point de vue de la convergence.

Cette méthode nécessite de construire un polygone (le simplexe) dans un espace formé par les paramètres n_c et d et par la fonction de coût \mathbf{S} [66, 63]. A trois

dimensions, il est nécessaire d'avoir quatre points $\mathbf{S}_1^0(n_c, d)$, $\mathbf{S}_2^0(n_c, d)$, $\mathbf{S}_3^0(n_c, d)$ et $\mathbf{S}_4^0(n_c, d)$ de départ pour former le simplexe. Les valeurs de la fonction de coût $\mathbf{S}_i^0(n_c, d)$ sont comparées entre elles et classées. Quatre points ayant les fonctions de coût \mathbf{S} minimales sont sélectionnés parmi les C_M^2 combinaisons comme sommets de départ du simplexe. La méthode consiste à effectuer différentes transformations géométriques de ce simplexe en minimisant à chaque étape la fonction de coût du sommet le plus élevé. Cette méthode converge rapidement vers un minimum de la fonction de coût.

3.3.2 Evaluation de l'optimisation

L'effet de l'optimisation sur la précision de la détermination des paramètres n_c et d a été évalué par des simulations numériques. Une première étape a consisté à simuler une erreur angulaire systématique sur quatre angles synchrones correspondant à une couche d'indice $n_c = 2,35$ et d'épaisseur $d = 2\mu m$. A partir de ces angles bruités nous avons déterminé l'indice de réfraction et l'épaisseur pour chaque combinaison de modes, l'indice et l'épaisseur moyens ainsi que l'indice et l'épaisseur optimisés par la méthode du simplexe. Nous avons ensuite calculé les écarts entre



(a) Rapport des écarts à l'épaisseur d_0

(b) Rapport des écarts à l'indice n_{c_0}

FIG. 3.11 – Rapport des écarts à l'épaisseur d_0 et à l'indice n_{c_0} pour différentes valeurs de bruit systématique sur les quatre angles synchrones.

les solutions obtenues et les valeurs théoriques. Les résultats sont présentés sur la figure (3.11). On appelle Δn_{moy} et Δd_{moy} les écarts entre les valeurs moyennes et les valeurs théoriques, $\Delta n_{\text{simplex}}$ et $\Delta d_{\text{simplex}}$ les écarts entre les valeurs obtenues après optimisation et les valeurs théoriques et enfin Δn_{max} et Δd_{max} les écart maxi-

mum entre les valeurs d'indice de réfraction et d'épaisseur données par les différentes combinaisons et les valeurs théoriques. Pour obtenir un graphique lisible, nous avons représenté sur la figure (3.11a) l'évolution des rapports $\frac{\Delta d_{moy}}{\Delta d_{max}}$ et $\frac{\Delta d_{simplex}}{\Delta d_{max}}$ en fonction du bruit angulaire systématique et sur la figure (3.11b) l'évolution des rapports $\frac{\Delta n_{moy}}{\Delta n_{max}}$ et $\frac{\Delta n_{simplex}}{\Delta n_{max}}$ également en fonction du bruit angulaire systématique.

Tous les points ont bien une ordonnée inférieure à 1, par conséquent le calcul des valeurs moyennes ou optimisées permet bien de réduire l'écart aux valeurs théoriques. On observe également que l'utilisation du simplex semble conduire à des écarts aux valeurs théoriques plus faibles que dans le cas de la moyenne. Cette tendance est plus marquée dans le cas du calcul de l'épaisseur. Cependant l'amélioration apportée par la moyenne ou l'optimisation reste très faible ce qui implique qu'il est très difficile de contrer une erreur systématique et souligne la nécessité de procéder à un réglage de l'origine des angles très précis.

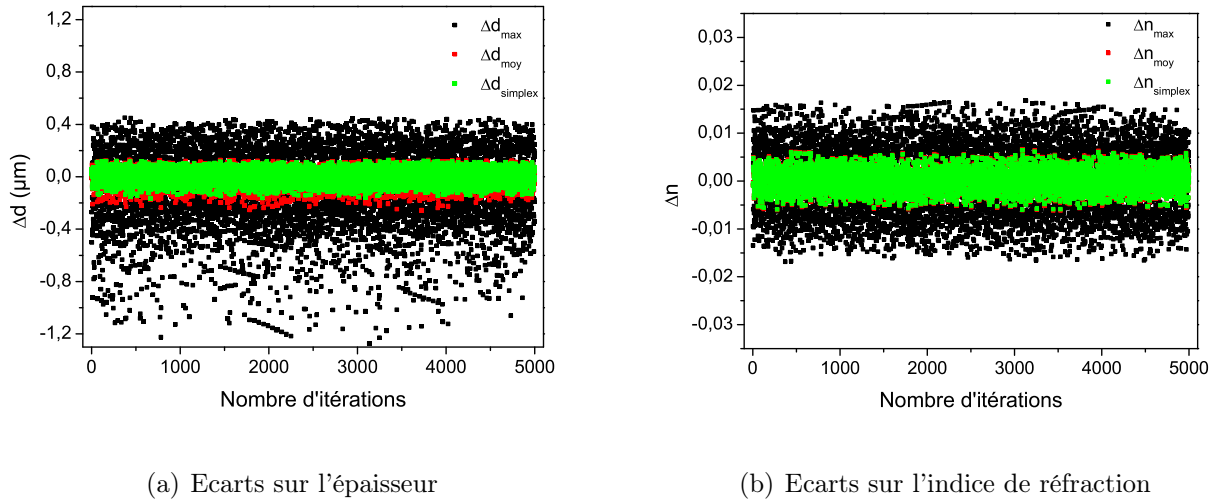
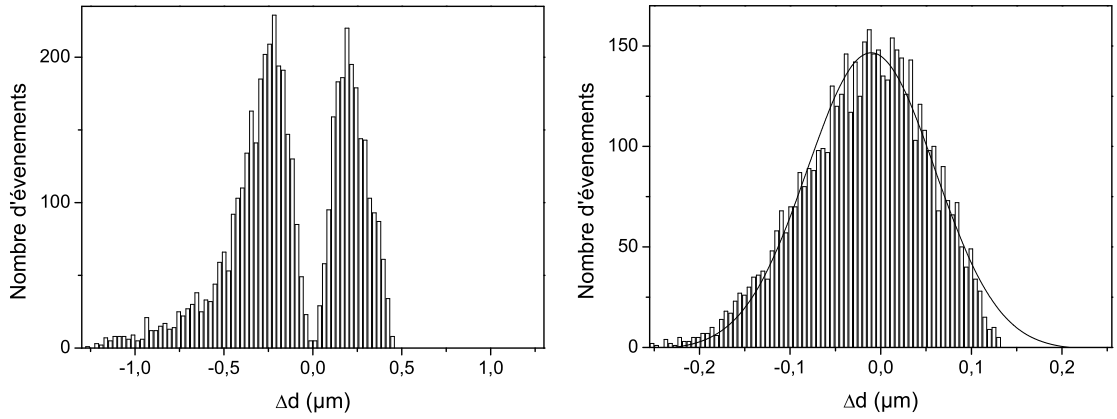


FIG. 3.12 – *Ecart sur l'épaisseur et l'indice de réfraction pour un bruit angulaire aléatoire sur les angles synchrones compris dans l'intervalle $\pm 0,5^\circ$.*

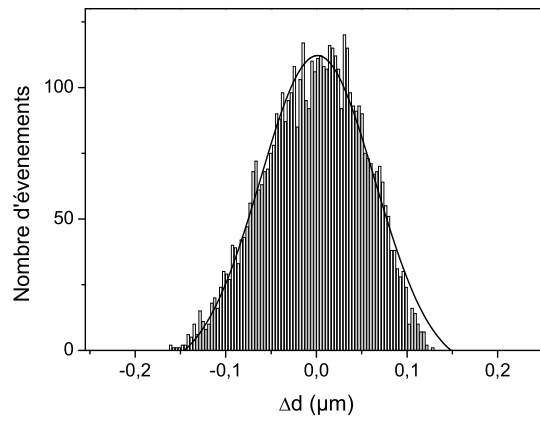
Une deuxième étude a consisté à simuler une erreur angulaire aléatoire sur les angles synchrones calculés à partir de l'indice de réfraction n_c et de l'épaisseur d théoriques. Chaque angle synchrone a été bruité individuellement par une valeur aléatoire comprise dans l'intervalle $\pm \varepsilon$. Ces angles synchrones ont été bruités de manière différentes plusieurs milliers de fois. Les écarts sur l'épaisseur et sur l'indice de réfraction obtenus pour un niveau de bruit compris dans l'intervalle $\pm 0,5^\circ$ sont représentés sur la figure (3.12) et leurs distributions sur les figures (3.13) et (3.14).

Les distributions des écarts moyens et optimisés sont plus étroites que les



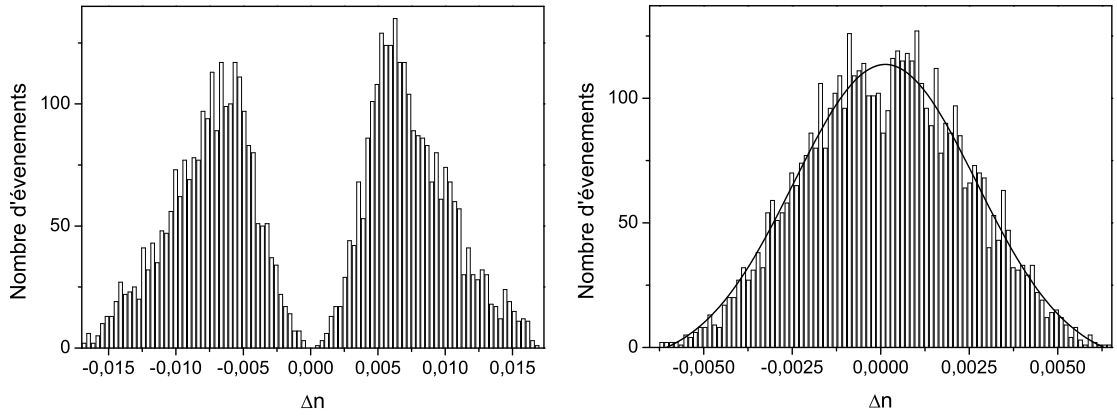
(a) Δd_{max}

(b) Δd_{moy}



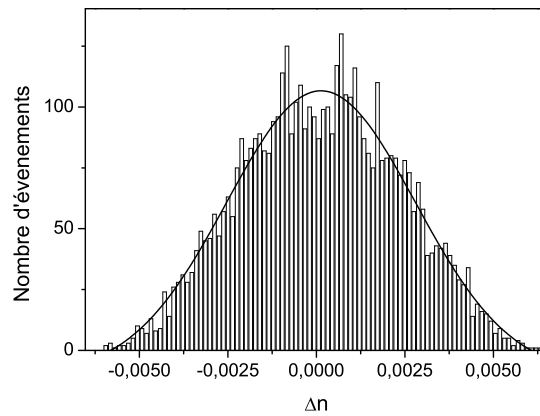
(c) $\Delta d_{simplex}$

FIG. 3.13 – Distributions des écarts sur l'épaisseur pour un bruit angulaire aléatoire de $\pm 0,5^\circ$.



(a) Δn_{max}

(b) Δn_{moy}



(c) $\Delta n_{simplex}$

FIG. 3.14 – Distributions des écarts sur l'indice de réfraction pour un bruit angulaire aléatoire de $\pm 0,5^\circ$.

distributions des écarts maximums. Le calcul de la moyenne et l'optimisation par le simplexe conduisent donc à des valeurs plus proches des valeurs théoriques. Cela prouve que la procédure d'optimisation par le simplexe ou le calcul de la moyenne fonctionne dans le cas d'une erreur aléatoire.

Pour comparer l'effet de l'optimisation par le simplexe à l'effet du calcul de la moyenne, nous avons considéré que les distributions d'écarts suivaient une loi normale et nous avons relevé les valeurs de la moyenne $\langle x \rangle$ et de l'écart type σ pour les différents intervalles de bruit. La moyenne $\langle x \rangle$ indique la position du sommet de la distribution et l'écart type représente la demi-largeur de la distribution à mi-hauteur. Les valeurs moyennes $\langle x \rangle$ et les écarts types σ des distributions des écarts Δd_{moy} et $\Delta d_{simplex}$ sur l'épaisseur sont regroupés dans le tableau (3.2).

On remarque que l'optimisation par simplexe conduit à des valeurs plus faibles de $\langle x \rangle$ que celles obtenues par le calcul de la moyenne, les écarts types σ sont quant à eux sensiblement les mêmes dans les deux cas. Dans le cas du calcul de l'épaisseur, l'optimisation par le simplexe permet donc un centrage des écarts par rapport à ceux issus du calcul par la moyenne mais la largeur des distributions des écarts est identique par l'optimisation par le simplexe et par la moyenne.

TAB. 3.2 – Moyenne $\langle x \rangle$ et écart type σ des distributions des écarts $\Delta d_{simplex}$ et Δd_{moy} .

Bruit angulaire	Moyenne		Simplex	
	$\langle x \rangle$ (nm)	σ (nm)	$\langle x \rangle$ (nm)	σ (nm)
$\pm 0,75^\circ$	-200	1200	-200	1200
$\pm 0,5^\circ$	-20	70	-2	55
$\pm 0,2^\circ$	-3	25	-0,3	22
$\pm 0,1^\circ$	-0,6	13	-0,05	11

Dans le cas du calcul de l'indice de réfraction, les distributions des écarts simplexe et moyenne présentent sensiblement les mêmes valeurs de $\langle x \rangle$ et de σ (tableau 3.3). Nous n'avons pas observé de différences sensibles entre les distributions d'écarts issues du Simplexe et du calcul des valeurs moyennes.

La méthode d'optimisation par le Simplexe ou le calcul des valeurs moyennes permettent donc de réduire l'écart aux valeurs théoriques par rapport à l'écart maximal dans le cas d'une erreur aléatoire sur les angles synchrones. La méthode d'optimisation par le simplexe permet une réduction de l'écart aux valeurs théoriques légèrement plus importante que par la moyenne dans le cas du calcul de l'épaisseur.

TAB. 3.3 – Moyenne $\langle x \rangle$ et écart type σ des distributions des écarts $\Delta n_{simplex}$ et Δn_{moy} .

Bruit angulaire	Moyenne		Simplex	
	$\langle x \rangle$	σ	$\langle x \rangle$	σ
$\pm 0,75^\circ$	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
$\pm 0,5^\circ$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$\pm 0,2^\circ$	$6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
$\pm 0,1^\circ$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$

L'effet des deux méthodes est sensiblement identique dans le cas du calcul de l'indice de réfraction. Par la suite, nous utiliserons systématiquement les deux méthodes de calcul pour traiter les mesures, le minimum de la fonction de coût nous permettant de choisir le couple de solutions (n_c, d) le plus proche des valeurs «réelles» de la couche mince.

3.3.3 Résultats de la méthode d'optimisation par le simplex

Dans les cas des spectres M-lines présentés précédemment (figure 3.1) la fonction de coût a été évaluée pour chaque combinaison de mode (tableaux 3.4). Le spectre obtenu sur l'échantillon de PZT en phase pyrochlore (3.1a) possédant plus de trois modes, il a été possible de réaliser l'optimisation par simplex. Les quatre fonctions de coût qui présentent les valeurs minimales (tableau 3.5a) ont été sélectionnées comme points de départ de l'optimisation par simplex.

Les valeurs moyennes d'indice et d'épaisseur ainsi que celles obtenues par optimisation sont données dans le tableau (3.5b). Ces valeurs ne diffèrent entre elles qu'à la cinquième décimale on les considère donc comme identiques. On remarque également que la fonction de coût après optimisation est inférieure à toutes les fonctions de coût issues des combinaisons de modes.

Dans le cas du spectre obtenu sur l'échantillon de ZnO (3.1b) seul trois angles synchrones ont été mesurés. L'optimisation par Simplex est par conséquent impossible, seul un calcul de moyenne de l'indice de réfraction et de l'épaisseur peut être effectué. Les valeurs d'épaisseur et d'indice de réfraction sont présentés dans le tableau (3.6) avec leur fonction de coût. Le minimum de la fonction de coût n'est pas obtenu pour les valeurs moyennes mais pour la combinaison des modes 0 et 2. Aussi considérons-nous les résultats obtenus pour cette combinaison comme plus proches

TAB. 3.4 – Fonction de coût S (en degré) obtenues à partir du spectre (3.1a).

modes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	3,218	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3	0,380	2,168	×	×	×	×	×	×	×	×	×
4	0,414	1,263	0,452	×	×	×	×	×	×	×	×
5	0,716	1,216	0,870	1,162	×	×	×	×	×	×	×
6	0,359	0,280	0,461	0,655	1,860	×	×	×	×	×	×
7	0,250	0,335	0,250	0,264	0,533	0,699	×	×	×	×	×
8	0,492	0,456	0,536	0,602	0,880	0,577	1,460	×	×	×	×
9	0,247	0,278	0,253	0,267	0,396	0,290	0,275	1,362	×	×	×
10	0,260	0,292	0,265	0,279	0,394	0,279	0,299	0,703	0,378	×	×
11	0,430	0,426	0,428	0,429	0,469	0,497	0,461	1,170	1,031	2,770	×
12	0,276	0,325	0,276	0,284	0,378	0,294	0,300	0,505	0,327	0,300	3,916

TAB. 3.5 – Epaisseur, indice de réfraction et fonction de coût à partir du spectre (3.1b) avant et après optimisation par la moyenne et par le simplex.

(a) avant l'optimisation

(b) après l'optimisation

Modes	d (μm)	n_c	S ($^\circ$)
1; 9	2,080	2,4272	0,2473
1; 7	2,078	2,4272	0,2500
3; 7	2,080	2,4267	0,2502
3; 9	2,081	2,4266	0,2530

	d (μm)	n_c	S ($^\circ$)
Moyennes	2,0792	2,4273	0,2455
Simplex	2,0788	2,4274	0,2452

de la réalité que les résultats issus de la moyenne.

TAB. 3.6 – *Épaisseur et indice de réfraction de l'échantillon de ZnO.*

	d (μm)	n_c	S ($^\circ$)
combinaison de modes (0, 1)	0,854	1,931	0,483
combinaison de modes (0, 2)	0,831	1,932	0,175
combinaison de modes (1, 2)	0,817	1,939	0,278
moyennes	0,834	1,934	0,201

3.4 Précision des mesures

3.4.1 Calcul des incertitudes

La précision de la méthode de mesure est déterminée par la précision de mesure des angles. La rotation est assurée par le plateau tournant URM150 qui est un moteur pas à pas avec une précision maximale de $0,001^\circ$. Dans le dispositif expérimental, d'autres incertitudes diminuent cette précision : l'incertitude sur les indices de réfraction du prisme n_p et du substrat n_s , l'incertitude sur l'angle du pied du prisme A_p et l'incertitude sur l'indice effectif N_m . Cette dernière est obtenue par différentiation de l'expression (3.1) :

$$\Delta N_m = \left| \frac{\partial N_m}{\partial n_p} \right| \Delta n_p + \left| \frac{\partial N_m}{\partial A_p} \right| \Delta A_p + \left| \frac{\partial N_m}{\partial \phi_m} \right| \Delta \phi_m \quad (3.8)$$

où :

$$\left| \frac{\partial N_m}{\partial n_p} \right| = \frac{n_p \sin(A_p)}{\sqrt{n_p^2 - \sin^2(\phi_m)}}$$

$$\left| \frac{\partial N_m}{\partial A_p} \right| = -\sin(A_p) \cos(\phi_m) + \cos(A_p) \sqrt{n_p^2 - \sin^2(\phi_m)}$$

$$\left| \frac{\partial N_m}{\partial \phi_m} \right| = \cos(\phi_m) \left[\cos(A_p) - \frac{\sin(\phi_m) \sin(A_p)}{\sqrt{n_p^2 - \sin^2(\phi_m)}} \right]$$

L'influence de ces erreurs sur les valeurs de n_c et d est calculée en utilisant le système de deux équations de dispersion (3.2) pour deux modes différents m et p et

avec les notations $a_{cm} = \sqrt{n_c^2 - N_m^2}$, $a_{sm} = \sqrt{N_m^2 - n_s^2}$ et $a_{am} = \sqrt{N_m^2 - n_a^2}$:

$$\begin{cases} k_0 da_{cm} - \arctan\left(\frac{a_{sm}}{a_{cm}}\right) - \arctan\left(\frac{a_{am}}{a_{cm}}\right) = m\pi = F_m \\ k_0 da_{cp} - \arctan\left(\frac{a_{sp}}{a_{cp}}\right) - \arctan\left(\frac{a_{ap}}{a_{cp}}\right) = p\pi = F_p \end{cases} \quad (3.9)$$

En différentiant (3.9) on obtient l'expression :

$$dF_m = \frac{\partial F_m}{\partial d} dd + \frac{\partial F_m}{\partial n_s} dn_s + \frac{\partial F_m}{\partial n_a} dn_a + \frac{\partial F_m}{\partial n_c} dn_c + \frac{\partial F_m}{\partial N_m} dN_m = 0 \quad (3.10)$$

avec :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_m}{\partial d} &= k_0 a_{cm} = \zeta_{dm} \\ \frac{\partial F_m}{\partial n_s} &= \frac{n_0 a_{cm}}{a_{sm} (a_{sm}^2 + a_{cm}^2)} = \zeta_{n_s m} \\ \frac{\partial F_m}{\partial n_a} &= \frac{n_a a_{cm}}{a_{am} (a_{am}^2 + a_{cm}^2)} = \zeta_{n_a m} \\ \frac{\partial F_m}{\partial n_c} &= \frac{n_c}{a_{cm}} \left(dk_0 + \frac{a_{sm}}{a_{sm}^2 + a_{cm}^2} + \frac{a_{am}}{a_{am}^2 + a_{cm}^2} \right) = \zeta_{n_c m} \\ \frac{\partial F_m}{\partial N_m} &= -\frac{N_m}{a_{cm}} \left(dk_0 + \frac{1}{a_{sm}} + \frac{1}{a_{am}} \right) = \zeta_{N_m} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Pour deux modes m et p on obtient donc le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \zeta_{dm} dd + \zeta_{n_c m} dn_c = -\zeta_{n_s m} dn_s - \zeta_{n_a m} dn_a - \zeta_{N_m} dN_m \\ \zeta_{dp} dd + \zeta_{n_c p} dn_c = -\zeta_{n_s p} dn_s - \zeta_{n_a p} dn_a - \zeta_{N_p} dN_p \end{cases} \quad (3.12)$$

La résolution de ce système conduit aux expressions des incertitudes sur l'indice de réfraction de la couche mince Δn_c et l'épaisseur Δd :

$$\begin{cases} \Delta n_c = \left| \frac{\zeta_{dp} \zeta_{n_s m} - \zeta_{dm} \zeta_{n_s p}}{\zeta_{dm} \zeta_{n_c p} - \zeta_{dp} \zeta_{n_c m}} \right| \Delta n_s + \left| \frac{\zeta_{dp} \zeta_{n_a m} - \zeta_{dm} \zeta_{n_a p}}{\zeta_{dm} \zeta_{n_c p} - \zeta_{dp} \zeta_{n_c m}} \right| \Delta n_a \\ \quad + \left| \frac{\zeta_{dp} \zeta_m}{\zeta_{dm} \zeta_{n_c p} - \zeta_{dp} \zeta_{n_c m}} \right| \Delta N_m + \left| \frac{\zeta_{dm} \zeta_p}{\zeta_{dm} \zeta_{n_c p} - \zeta_{dp} \zeta_{n_c m}} \right| \Delta N_p \\ \Delta d = \left| \frac{\zeta_{n_s p} \zeta_{n_c m} - \zeta_{n_s m} \zeta_{n_c p}}{\zeta_{dm} \zeta_{n_c p} - \zeta_{dp} \zeta_{n_c m}} \right| \Delta n_s + \left| \frac{\zeta_{n_a p} \zeta_{n_c m} - \zeta_{n_a m} \zeta_{n_c p}}{\zeta_{dm} \zeta_{n_c p} - \zeta_{dp} \zeta_{n_c m}} \right| \Delta n_a \\ \quad + \left| \frac{\zeta_{n_c p} \zeta_m}{\zeta_{dm} \zeta_{n_c p} - \zeta_{dp} \zeta_{n_c m}} \right| \Delta N_m + \left| \frac{\zeta_{n_c m} \zeta_p}{\zeta_{dm} \zeta_{n_c p} - \zeta_{dp} \zeta_{n_c m}} \right| \Delta N_p \end{cases} \quad (3.13)$$

3.4.2 Applications aux couches minces de PZT en phase pyrochlore et de ZnO

TAB. 3.7 – Incertitudes sur l'épaisseurs et l'indice de réfraction pour toutes les combinaisons de modes et valeurs moyennes.

Modes	0;1	0;2	1;2	Moyennes
Δd (μm)	$9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Δn_c	$1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Dans le cas de l'échantillon de ZnO (spectre 3.1b) nous obtenons les incertitudes répertoriées dans le tableau (3.7). Cette couche possède donc un indice de réfraction :

$$n_c = 1,932 \pm 1 \cdot 10^{-3}$$

et une épaisseur :

$$d = 831 \pm 3 \text{ nm}$$

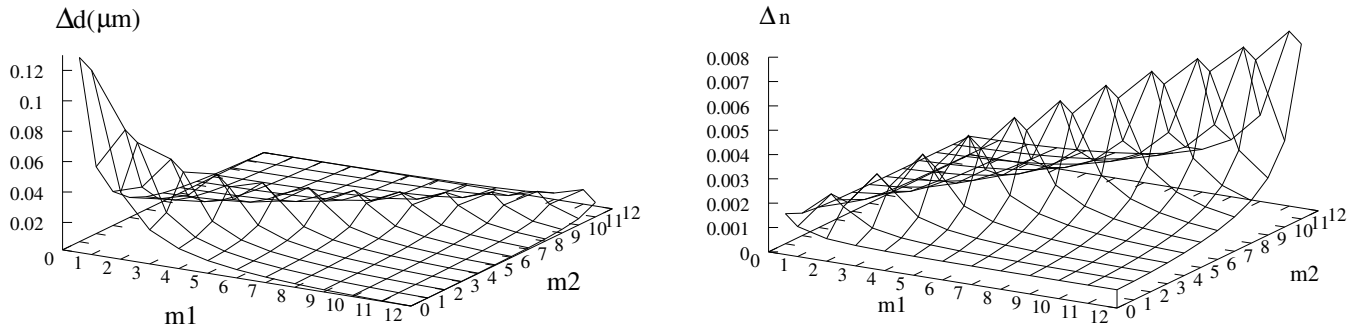
Dans l'exemple du spectre M-lines obtenu sur l'échantillon de PZT pyrochlore (spectre (3.1a)) la mesure des angles a été réalisée avec une précision estimée à $0,01^\circ$ mais c'est l'incertitude sur l'origine des angles égale à $0,05^\circ$ qui limite la précision et que nous avons donc utilisée pour effectuer le calcul d'erreur. L'évolution de l'incertitude sur l'indice de réfraction et sur l'épaisseur en fonction des modes m_1 et m_2 est représentée sur la figure (3.15). On observe une décroissance de l'incertitude sur l'épaisseur avec l'ordre des modes, et celle-ci est inférieure à 130 nm . En revanche, l'incertitude sur l'indice de réfraction croît avec l'ordre des modes, pour atteindre une valeur maximum de $8 \cdot 10^{-3}$. La moyenne des incertitudes sur tous les modes est l'incertitude sur les valeurs moyennes d'indice de réfraction et d'épaisseur. Dans le cas présent l'incertitude sur l'indice de réfraction est de $2 \cdot 10^{-3}$ et l'incertitude sur l'épaisseur est de $2 \cdot 10^{-2} \mu m$. On peut donc finalement conclure que l'échantillon de PZT en phase pyrochlore étudié a un indice de réfraction :

$$n_c = 2,427 \pm 2 \cdot 10^{-3}$$

et une épaisseur :

$$d = 2,08 \pm 2 \cdot 10^{-2} \mu m$$

En conclusion, nous avons proposé un critère fiable de détermination de l'ordre des modes mesurés à partir de l'estimateur σ_m . L'utilisation d'une fonction de coût



(a) Incertitude sur l'épaisseur en fonction de deux modes (b) Incertitude sur l'indice de réfraction en fonction de deux modes

FIG. 3.15 – *Evolution des incertitudes en fonction de deux mode m_1 et m_2 sur le PZT en phase pyrochlore.*

nous a permis de classer les couples d'indice de réfraction et d'épaisseur et l'utilisation de la méthode du simplexe d'aboutir au couple de solutions optimums. La détermination des incertitudes de notre montage associée au calcul d'erreur à partir de l'équation de dispersion des guides d'ondes plans conduit à la détermination des incertitudes sur l'indice de réfraction et sur l'épaisseur. Par la suite, nous emploierons systématiquement ces méthodes d'interprétation des mesures M-lines et de calcul afin d'obtenir l'indice de réfraction et l'épaisseur avec leur incertitude respective.

Chapitre 4

Méthode d'élaboration et de gravure de films de PZT

Sommaire

4.1	Protocole de réalisation de films de PZT par dépôt chimique en solution	69
4.2	Élaboration de films de PZT sur différents substrats de verre	74
4.3	Étude du traitement thermique	77
4.4	Étude de la variation du rapport zirconium sur titane .	80
4.4.1	Étude de la variation du rapport zirconium sur titane de 00/100 à 100/00 pour une température de $650^{\circ}C$	80
4.4.2	Étude de la variation du rapport zirconium sur titane de 32/68 à 48/52 pour une température de $700^{\circ}C$	87
4.5	Réalisation de guides d'ondes par gravure chimique . . .	88

Ce chapitre décrit l'élaboration des films de PZT, de la réalisation de la solution précurseur au processus de cristallisation, ainsi que la gravure de guide d'ondes par voie chimique à partir de films de PZT. Le protocole d'élaboration des films par dépôt chimique en solution sera détaillé. Tout d'abord, l'influence sur les films de PZT de l'utilisation de différents substrats de verre sera abordée. Ensuite, nous présenterons une comparaison de deux traitements thermiques différents permettant l'obtention de films de PZT en phase pérovskite. Puis, la réalisation de films de PZT en modifiant le rapport zirconium sur titane Zr/Ti de 00/100 à 100/00 sera présentée. Enfin, la réalisation de structures guidantes par voie chimique à partir de films de PZT sera détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

4.1 Protocole de réalisation de films de PZT par dépôt chimique en solution

Les films de PZT sont réalisés par une technique de dépôt chimique en solution à partir d'une solution précurseur chélatée adaptée de la solution utilisé par Yi [28] et formée d'alkoxydes métalliques et d'un mélange d'acide acétique et d'acétate de plomb. L'organigramme de fabrication de la solution est présenté sur la figure (4.1). L'acétate de plomb tri-hydraté $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$ est dissous dans l'acide acétique dans un rapport de 1 *ml* d'acide pour 1,2 *g* d'acétate de plomb. La solution est chauffée à 110°C jusqu'à la dissolution complète de l'acétate de plomb, puis laissée à refroidir à température ambiante. D'autre part, les n-propoxydes de zirconium $Zr(C_3H_7O)_4$ et de titane $Ti(C_3H_7O)_4$ sont mélangés à température ambiante dans les proportions souhaitées du rapport Zr/Ti . La solution d'acide acétique et d'acétate de plomb est ajoutée au mélange des n-propoxydes, puis l'ensemble est laissé sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution d'aspect homogène. De l'éthylène glycol est ajouté à la solution dans un rapport de 1 *ml* pour 7,5 *g* d'acétate de plomb. Selon Yi [28] ce dernier réactif limite la formation de craquelures dans les films après le traitement thermique nécessaire à leurs cristallisation. La solution est introduite dans une seringue munie d'un filtre de diamètre de filtration de 0,2 μm . Ce filtre permet d'éliminer les impuretés présentes dans la solution lors du dépôt. Préalablement au dépôt, les substrats sont nettoyés au savon puis au propanol dans une cuve à ultrason avant d'être séchés sous un flux d'azote. Ils sont chauffés au four à la température du traitement thermique des films de PZT puis laissés à refroidir jusqu'à la température ambiante. La solution est alors déposée sur un substrat à la seringue puis elle est étalée en film mince par centrifugation à la tournette (spin-coating). Les paramètres déterminants du dépôt par centrifugation sont l'ac-

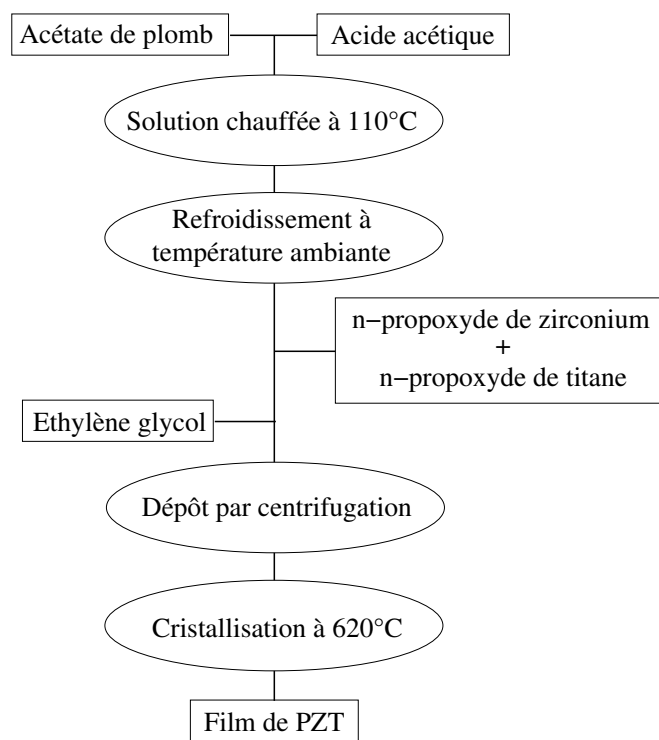


FIG. 4.1 – Organigramme de la méthode CSD de fabrication de films de PZT à partir d'une solution précurseur chélatée.

célération, la vitesse et le temps de rotation [67]. Nous avons principalement observé l'effet prépondérant de la vitesse sur l'épaisseur du film cristallisé. Nous avons utilisé différents paramètres de dépôt par centrifugation pour réaliser des couches de PZT d'épaisseurs différentes.

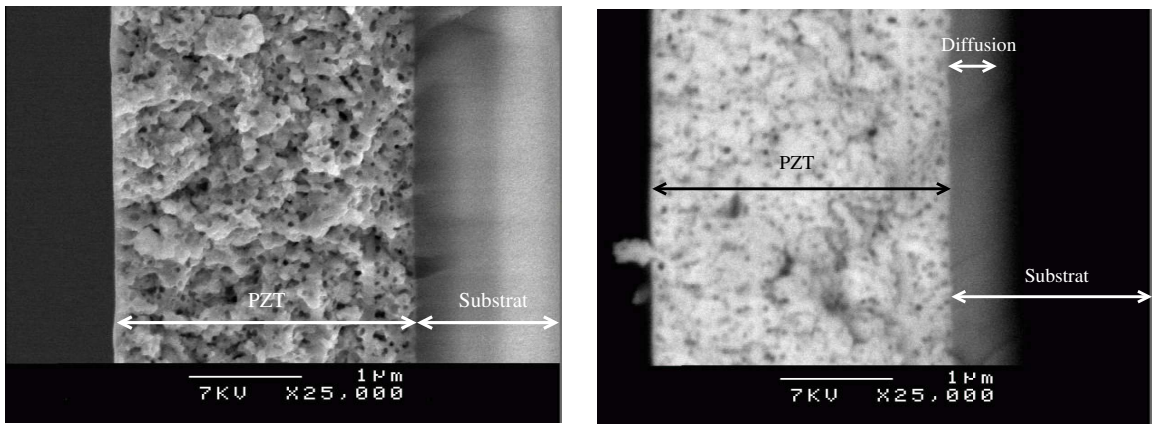
La cristallisation par un traitement thermique rapide «Rapid Thermal Annealing (RTA)» est ensuite réalisée pour obtenir du PZT en phase pérovskite. Ce traitement thermique rapide permet d'éviter la formation de la phase intermédiaire métastable pyrochlore mais également de favoriser la densification des films pérovskites [31]. Il consiste à porter un film déposé sur un substrat à la température nécessaire à la cristallisation en quelques secondes, les rampes de températures sont de l'ordre de quelques centaines de degré par minute. Ces montées en température s'obtiennent dans la cas présent par l'introduction des films déposés dans un four préalablement chauffé. Deux traitements thermiques différents ont été testés au cours de cette étude, un traitement RTA d'une à deux minutes à la température de cristallisation suivi d'un retrait des échantillons et de leur refroidissement rapide sur canne et un traitement RTA suivi d'un refroidissement lent de plusieurs heures jusqu'à ce que le four atteigne la température ambiante.

Les films d'épaisseurs importantes (jusqu'à $5 \mu m$) ont été réalisés par la répétition de la procédure de dépôt et de cristallisation avec le traitement thermique suivi d'un refroidissement rapide. Les durées importantes du traitement thermique avec refroidissement lent sont un obstacle à la réalisation de films multicouches. Cependant, nous avons été confrontés à une diminution importante de la qualité des films multicouches par rapport aux films réalisés par un seul dépôt. Ces films multidépôts ne permettaient pas de réaliser le couplage par prisme de façon systématique, aussi avons-nous privilégié la réalisation de films de PZT monocouches pour les caractérisations optiques.

La réalisation de films de PZT pour des applications de type guide d'ondes nécessite l'utilisation d'un substrat qui satisfasse les conditions de guidage dans la couche mince. Le substrat doit donc posséder un indice de réfraction inférieur à celui du film. De plus, ce substrat doit être faiblement absorbant aux longueurs d'onde où l'on souhaite utiliser le guide d'ondes, ce qui interdit l'utilisation de substrats métalliques comme l'inox utilisé au laboratoire pour le dépôt de films ferroélectriques. Le verre est en revanche un bon candidat puisqu'il satisfait ces deux conditions, c'est pourquoi nous avons effectué nos premiers échantillons sur lame de microscope.

Divers films monocouches et multicouches ont été réalisés à partir d'une solution précurseur Zr/Ti 36/64 avec 40% d'excès de plomb durant des tests préliminaires. Une étude en température a montré qu'il était nécessaire de porter les

films à plus de 620°C pendant une minute pour qu'ils cristallisent en phase pérovskite. Ces premières élaborations ont mis en évidence un phénomène de diffusion du plomb dans le substrat, comme en témoigne la figure (4.2) qui présente la section d'un film de $2,7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, obtenu par la répétition des étapes de dépôt et de cristallisation (cinq fois). La structure du PZT en grains est observée ainsi que la présence d'une certaine porosité. En mode électron rétrodiffusé, pour lequel l'intensité de l'image est proportionnelle à la masse des éléments chimiques présents dans le film, on observe la présence d'éléments chimiques de masse plus importante que les éléments constitutifs du verre dans le substrat. Cette couche de diffusion a été observée sur tous les échantillons réalisés sur verre par notre procédé de fabrication.



(a) Image en mode électron secondaire

(b) Image en mode électron rétrodiffusé

FIG. 4.2 – Images MEB de films de PZT (36/64) (40% d'excès de plomb) déposés sur lame de microscope et cristallisés à 620°C .

Nous avons cherché à identifier les éléments chimiques qui composent la couche de diffusion par spectroscopie des photoélectrons par absorption de rayons X (XPS). Les épaisseurs de nos échantillons étant relativement faibles ($\approx 2\ \mu\text{m}$) devant les dimensions du faisceau d'électron d'analyse, et le diamètre de la poire de diffusion des électrons augmentant avec la masse des éléments traversés, la couche de PZT et la zone de diffusion ne sont pas analysées de façon sélective et par conséquent les résultats sont seulement qualitatifs. Nous avons effectué des mesures sur l'échantillon le plus épais réalisé sur lame de microscope par un dépôt de 20 couches. Les dimensions du faisceau d'analyse sont représentées schématiquement sur la figure (4.3), les zones analysées dans le matériau sont donc de dimensions supérieures à celles du faisceau. Le substrat de verre a été préalablement analysé par XPS et ne contient pas les éléments chimiques constitutifs du PZT excepté l'oxygène qui ne sera donc pas

présenté. Les résultats de cette analyse XPS ainsi que les valeurs théoriques obtenues

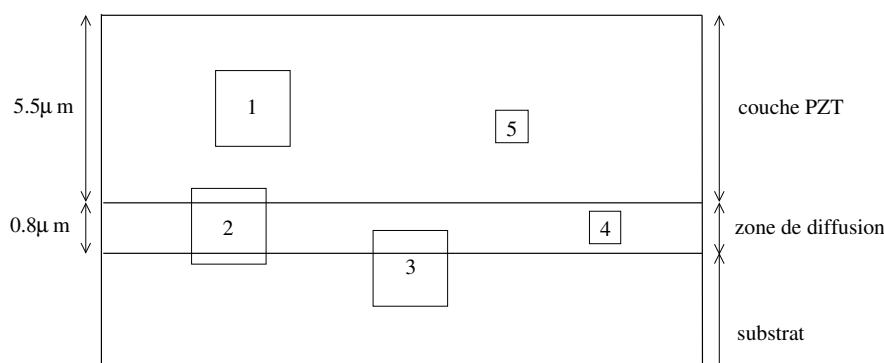


FIG. 4.3 – Localisation de l'analyse XPS sur un échantillon de PZT (36/64)(multidépôt de 20 couches).

d'après les quantités introduites dans la solution de fabrication sont rassemblés dans le tableau (4.1). Dans les zones analysées 1 et 5, la stoechiométrie des éléments Pb , Zr et Ti est relativement proche de celle des valeurs théoriques, avec cependant une légère augmentation de la proportion des éléments Zr et Ti . Les éléments chimiques constitutifs du PZT apparaissent dans les mesures aux points d'analyse 2, 3 et 4. Ces résultats doivent être interprétés avec précaution car au point de mesure 2 une partie de la couche de PZT a été analysée et on obtient pratiquement la stoechiométrie du PZT déposé. La composition obtenue aux points 3 et 4 montre un écart à la stoechiométrie de la couche mince, avec notamment une forte augmentation du taux de plomb et une augmentation du taux de zirconium par rapport au titane. Ces modifications de proportions dans les analyses 3 et 4 laissent penser que la zone de diffusion dans le substrat de verre est constituée essentiellement de plomb et dans une moindre mesure de zirconium. La migration des éléments chimiques et en

TAB. 4.1 – Résultats d'analyse par XPS.

Eléments chimiques	Pb	Zr	Ti
Pourcentages théoriques	58%	15%	27%
1	55%	17%	28%
2	59%	17%	25%
3	70%	22,5%	7,5%
4	90%	4,5%	5,5%
5	54%	18%	28%

particulier du plomb pourrait avoir des conséquences en terme de guidage optique.

Elle pourrait d'une part créer un gradient d'indice dans la couche de PZT corrélé au gradient de concentration de plomb et d'autre part modifier l'indice de réfraction du substrat dans la couche de diffusion et de ce fait perturber le confinement optique.

Les tests de réalisation préliminaires ont en outre mis en évidence un problème de fabrication critique, en effet plusieurs films présentaient des craquelures. Nous avons pu observer que ces craquelures apparaissent fréquemment à la sortie du four après le recuit nécessaire à la cristallisation par la procédure utilisant le refroidissement rapide. Ces lignes de fractures se croisent fréquemment avec un angle de 120° . Cette constatation nous a amené à supposer que l'apparition de ces craquelures est principalement une conséquence de contraintes mécaniques liées à l'interaction entre le substrat et le film lors du traitement thermique nécessaire à la cristallisation [68]. De telles craquelures sont évidemment incompatibles avec une utilisation des films dans des applications optiques, d'où la nécessité de trouver un substrat plus adapté à notre protocole de réalisation de films de PZT.

4.2 Élaboration de films de PZT sur différents substrats de verre

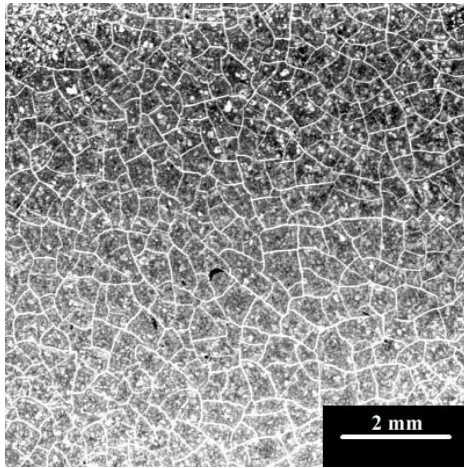
Dans l'objectif de déterminer un substrat plus adapté au traitement thermique utilisé pour la réalisation de films de PZT, quatre substrats différents, sous la forme de lames de verre $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ et de $0,7\text{ mm}$ d'épaisseur, ont été testés : deux lames de verre Schott AF45 et D263 et deux lames de verre Corning 7059 et 1737F. Le tableau (4.2) présente les coefficients de dilatation thermique linéaire et la température limite de déformation élastique (strain point) qui indique la température sous laquelle le verre ne conserve aucune contrainte mécanique permanente lors d'un chauffage.

TAB. 4.2 – *Propriétés thermiques des substrats de verres utilisés pour le dépôt de PZT.*

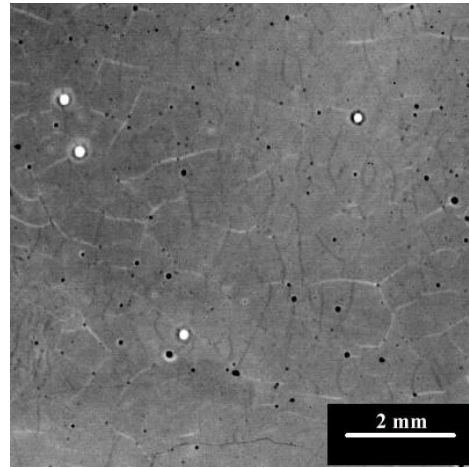
Substrats	<i>D263T</i>	<i>AF45</i>	<i>7059</i>	<i>1737F</i>
Coefficient d'expansion thermique linéaire	$7,2 \cdot 10^{-6}$ ($20^\circ - 300^\circ$)	$4,5 \cdot 10^{-6}$ ($20^\circ - 300^\circ$)	$4,6 \cdot 10^{-6}$ ($0^\circ - 300^\circ$)	$3,8 \cdot 10^{-6}$ ($0^\circ - 300^\circ$)
Limite d'élasticité	$529^\circ C$	$627^\circ C$	$565^\circ C$	$666^\circ C$

Des films de PZT ont été réalisés sur ces différents substrats à partir d'une solution précurseur de rapport Zr/Ti (36/64) avec un excès de plomb de 40% comme dé-

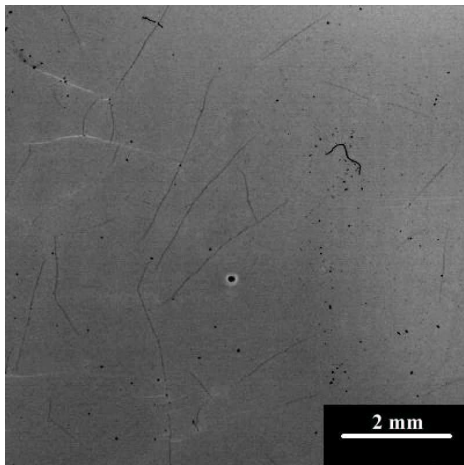
crit précédemment pour des températures de cristallisation de 560°C , 580°C , 600°C et 620°C . Les films obtenus sont des monocouches d'environ 500 nm d'épaisseur.



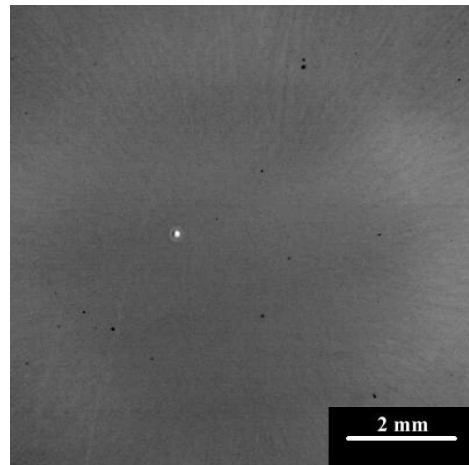
(a) Schott *D263*



(b) Corning *7059*



(c) Schott *AF45*



(d) Corning *1737F*

FIG. 4.4 – Photographies de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb déposés sur différents substrats verres et cristallisés à 620°C .

Nous avons utilisé une technique de photographie haute résolution en utilisant un scanner de diapositive MINOLTA pour réaliser des images noir et blanc des échantillons. Ces images sont présentées sur la figure (4.4). Les films déposés sur le substrat *D263* montrent de nombreuses craquelures quelle que soit la température de recuit et notamment pour la température de 620°C présentée sur la figure (4.4a). Les films déposés sur les verres *7059* (figure 4.4b) et *AF45* (4.4c) montrent également un grand nombre de fractures. Les couches déposées sur le verre Corning *1737F* possèdent une surface nettement plus homogène (figure 4.4d). Il semble

donc que les verres donnant les films les plus homogènes sont ceux qui se dilatent le moins. Ce substrat, outre la bonne qualité des films obtenus, présente l'avantage d'avoir la température limite d'élasticité la plus élevée (666°C) et donc un domaine d'utilisation en température plus important. Nous avons donc sélectionné le substrat Corning 1737F pour l'élaboration de films de PZT.

Une étude de l'influence de la température de recuit par traitement thermique rapide sur la cristallisation en utilisant le substrat 1737F a été réalisée. La figure (4.5) représente les spectres de diffraction X obtenus sur différents échantillons de PZT réalisés avec des températures de recuit croissantes. Ce diagramme montre que lorsque la température de recuit augmente, les pics correspondant à la phase pérovskite (xyz) apparaissent et les pics associés à la phase pyrochlore (\diamond) disparaissent. A partir d'une température de cristallisation de 560°C , la phase pyrochlore n'est plus observée.

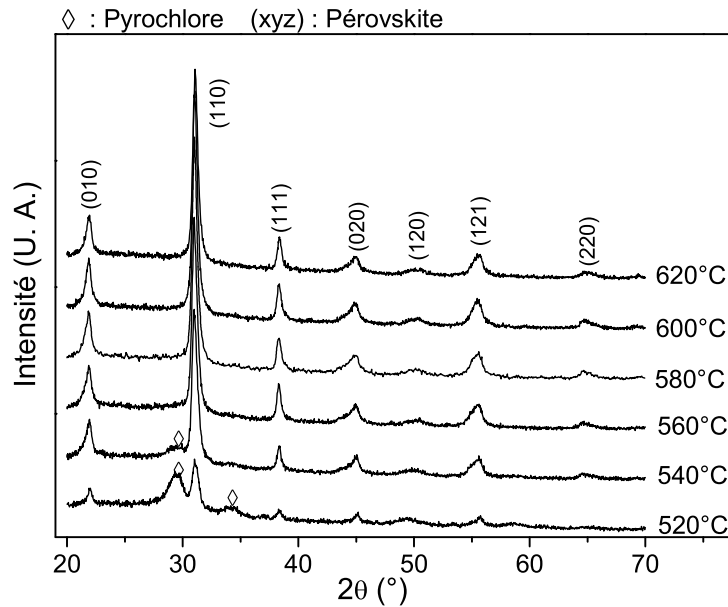


FIG. 4.5 – Spectres de diffraction X réalisés sur films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb sur substrat Corning 1737F pour différentes températures de recuit dans le cas d'un traitement thermique rapide de 2 minutes (multidépôt de 4 couches).

4.3 Étude du traitement thermique

La méthode fabrication des couches de PZT par CSD a été évaluée en terme de reproductibilité suivant deux protocoles de traitements thermiques. Ces deux types de recuit sont des traitements thermiques rapides (RTA) afin de favoriser la formation de la phase pérovskite et permettant d'obtenir des films avec une relative absence de fracture.

Le premier traitement thermique noté $T1$ consiste en une introduction manuelle d'un film déposé sur verre dans un four tubulaire à enceinte ouverte (Four JF1011 et Programmateur P2050) préalablement chauffé à la température souhaitée. Après deux minutes de recuit nécessaire à la cristallisation, l'échantillon est retiré du four et laissé à refroidir sur canne à la température ambiante. La variation de température typique subit par les échantillons lors du refroidissement est représentée sur la figure (4.6a).

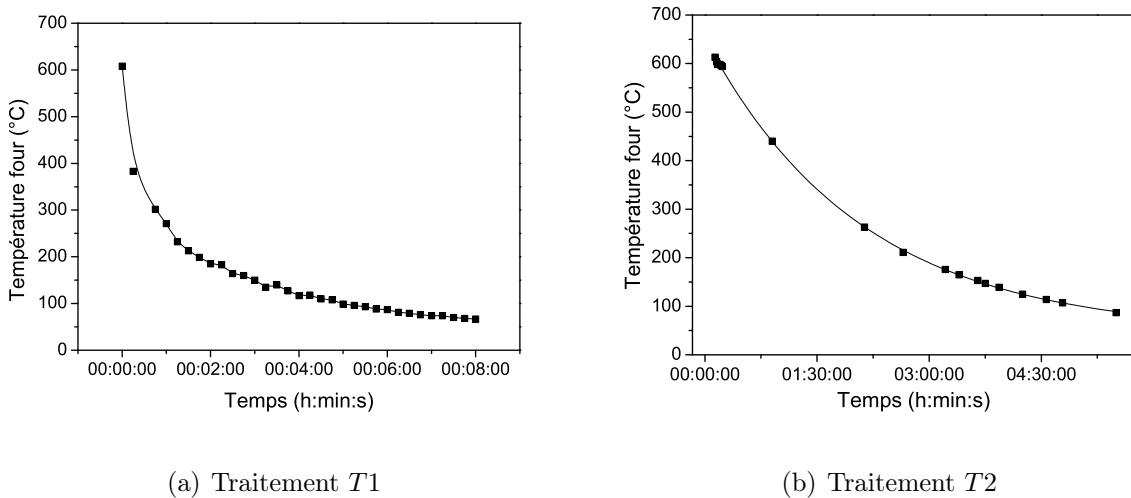


FIG. 4.6 – *Traitements thermiques.*

Le deuxième traitement thermique noté $T2$ consiste en une introduction rapide des échantillons déposés sur verre dans un four carré à enceinte fermée (Four Vulcan 3-550) préalablement chauffé à la température de recuit. Cette introduction est réalisée sur un support métallique large qui permet de traiter plusieurs échantillons simultanément. Après une minute à la température de cristallisation, l'alimentation du four est coupée et celui-ci est laissé à refroidir plusieurs heures jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante. La variation de température typique subit par les échantillons lors du refroidissement selon ce protocole est représentée sur la figure (4.6b). Nous avons cherché à évaluer l'influence de ces différents traitements ther-

miques sur les films de PZT obtenus. Dans cet objectif, deux solutions identiques de rapport Zr/Ti (36/64) avec un excès de plomb de 40% ont été élaborées. A partir de ces solutions, deux séries de films ont été réalisées : une série de douze films avec le traitement thermique (T_1) et une séries de douze films avec le traitement thermique (T_2). Les échantillons réalisés selon ces deux procédures montrent un bel état de surface et une absence notable de craquelures.

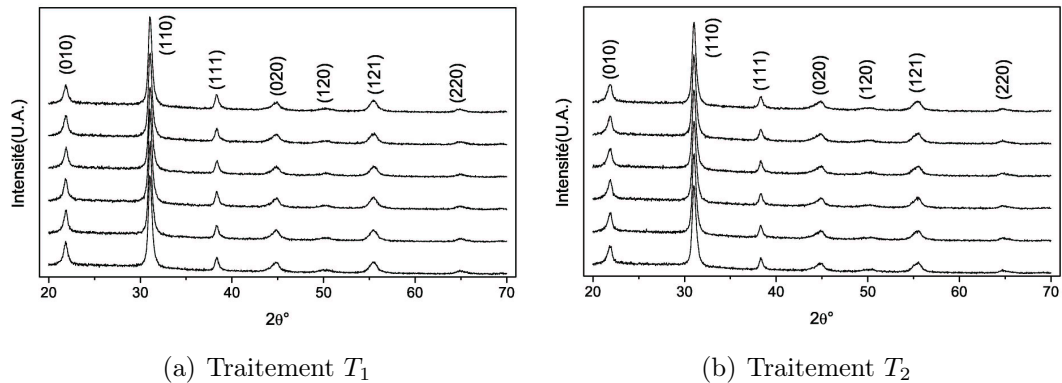


FIG. 4.7 – Spectres de diffraction X réalisés sur films de PZT élaborés à partir de la première solution selon les traitements thermiques T_1 et T_2 .

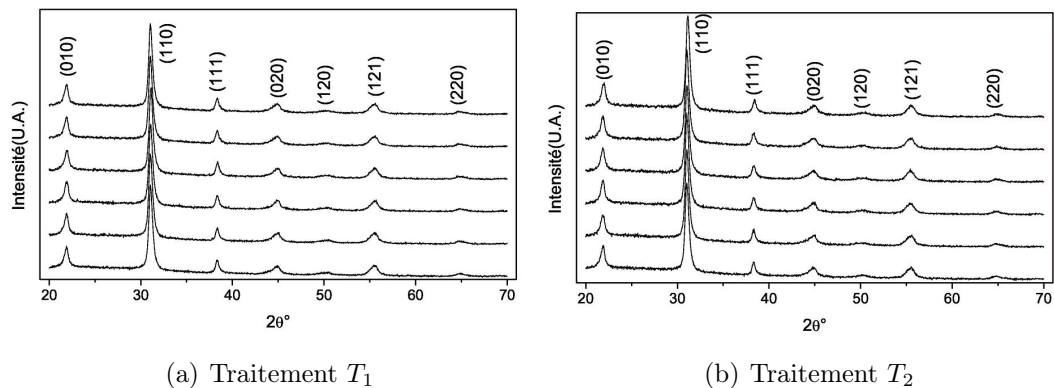


FIG. 4.8 – Spectres de diffraction X réalisés sur films de PZT élaborés à partir de la deuxième solution selon les traitements thermiques T_1 et T_2 .

Des spectres de diffraction X ont été réalisés sur ces deux séries de douze échantillons (figures (4.7) et (4.8)). Ces figures ne font pas apparaître de différences notables en terme de cristallisation. Les spectres présentent tous les pics caractéristiques de la présence de la phase pérovskite.

Les images obtenues par Microscopie Électronique à Balayage de la section et de la surface des échantillons (figure 4.9) ne montrent pas de différence notable entre

les échantillons réalisés selon les traitements thermiques avec refroidissement rapide et lent. Ces images font apparaître la présence d'une structure en grains des films de PZT, ainsi que la présence d'une zone de diffusion du plomb dans le verre. On note également la présence d'une certaine porosité du PZT. Nous n'avons donc pas pu

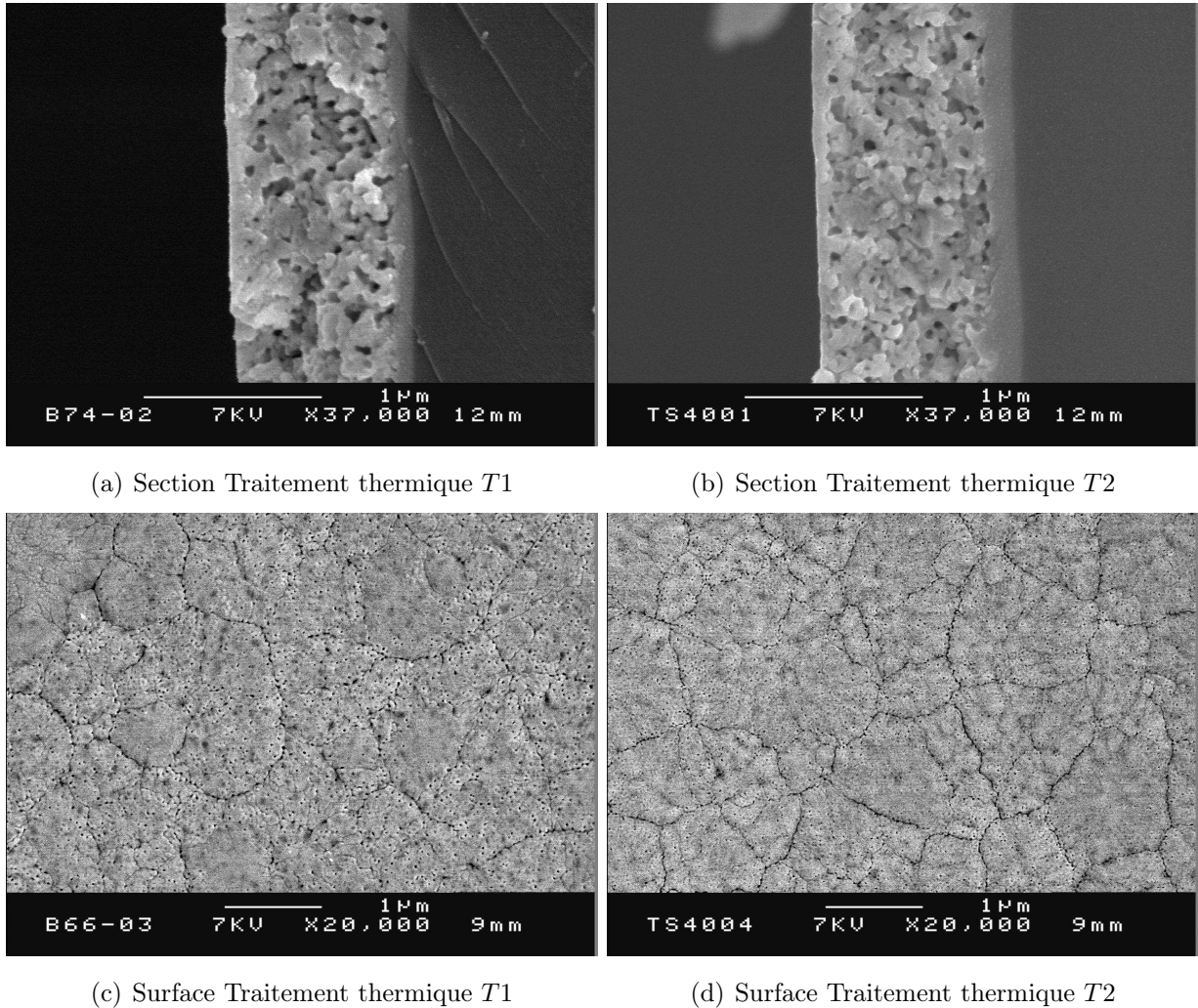


FIG. 4.9 – Images MEB de sections et de surfaces de films de PZT (36/64) cristallisés selon les deux traitements thermiques différents T1 et T2.

mettre en évidence de différence structurelle notable entre les échantillons réalisés suivant les deux traitements thermiques. Cependant, des différences sont apparues du point de vue de la caractérisation optique par spectroscopie M-lines. Ces résultats seront présentés dans le cinquième chapitre.

Il n'apparaît donc pas de différence structurelle entre les échantillons cristallisés selon des traitements thermique différents. On peut en outre remarquer la reproductibilité du protocole d'élaboration puisque les films fabriqués à partir de la même solution ou à partir de solutions de composition identique possèdent la même

structure.

4.4 Etude de la variation du rapport zirconium sur titane

Pour réaliser un guide d'ondes optique monomode à partir de couches de PZT il est important de pouvoir contrôler les indices de réfraction de la couche guidante mais également des milieux confinants substrat et superstrat. L'indice de réfraction du PZT dépend des paramètres de maille du matériau, la modification de la structure cristalline par un changement de stœchiométrie est possible d'après le diagramme de phase établi pour les céramiques massive de PZT (cf section 1.5). L'influence du rapport zirconium sur titane (Zr/Ti) a été étudié sur deux plages de compositions différentes : entre 00/100 et 100/00 par pas de 20% pour une température de cristallisation de $650^{\circ}C$ et entre 32/68 et 48/52 par pas de 2% pour une température de cristallisation de $700^{\circ}C$. L'objectif de ces études était de modifier la structure cristalline des couches de PZT en conservant la structure pérovskite pour engendrer des variations d'indice de réfraction, ces variations devant permettre le développement d'un guide d'ondes monomode par un empilement de films de PZT de différents indices.

4.4.1 Étude de la variation du rapport zirconium sur titane de 00/100 à 100/00 pour une température de $650^{\circ}C$

Afin d'étudier l'influence du rapport zirconium sur titane, des échantillons ont été réalisés sur substrat de verre Corning 1737F suivant le traitement thermique $T2$ pour une température de recuit de $650^{\circ}C$. Nous avons utilisé un excès de plomb de 40% avec des rapports de zirconium sur titane de 00/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 et 100/00. Les échantillons obtenus présentent un bel état de surface et une relative absence de craquelure. Les films de rapport 00/100 et 20/80 présentent un aspect opalescent et moins transparent que les autres stœchiométries.

Les spectres de diffraction X (figure 4.10) présentent les pics caractéristiques de la présence de la phase pérovskite pour des rapports de zirconium sur titane inférieurs à 60/40. Au delà de cette limite la phase pérovskite cohabite avec la phase pyrochlore. Pour un rapport Zr/Ti de 100/00, nous n'observons pas les pics caractéristiques de phase pérovskite, mais uniquement ceux de la phase pyrochlore. Les pics de diffraction se décalent dans le sens des angles 2θ les plus faibles lorsque le

rapport Zr/Ti diminue. Pour des rapports de 00/100 et 20/80, on observe également un dédoublement des pics de diffraction (100) et (110). Ces déplacements de pics

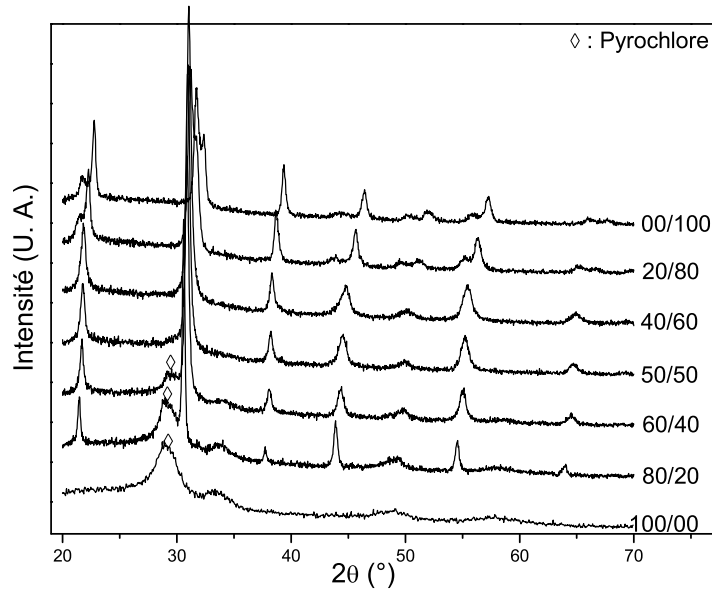


FIG. 4.10 – *Diffractogramme X réalisé sur des films de PZT ayant subi un traitement thermique T2 à 650°C.*

de diffraction et les dédoublement des pics (100) et (110) ont pour origine une modification des paramètres de maille a , b et c et des angles α , β et γ du réseau cristallin provoquée par la modification du rapport Zr/Ti . D'après le diagramme de phase de Jaffe [36], le PZT prend une structure tétragonale où $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ lorsque le taux de zirconium est inférieur à 52% et il prend une structure rhomboédrique où $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$ lorsque ce taux devient supérieur.

Nous avons calculé les paramètres de maille des films de PZT pour des stœchiométries évoluant de 0% à 80% de zirconium. Les pics de diffraction X ont été indexés comme indiqué sur la figure (4.11). La source de rayons X est une anticathode de cuivre émettant des rayons X, la raie K_α à $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ est sélectionnée par un monochromateur. Pour plus de précisions dans les calculs, nous avons considéré les trois pics de diffraction ayant l'intensité maximale (010), (011) et (111), ces pics ont le même ordre de diffraction ($n = 1$). Nous avons utilisé les distances interréticulaires

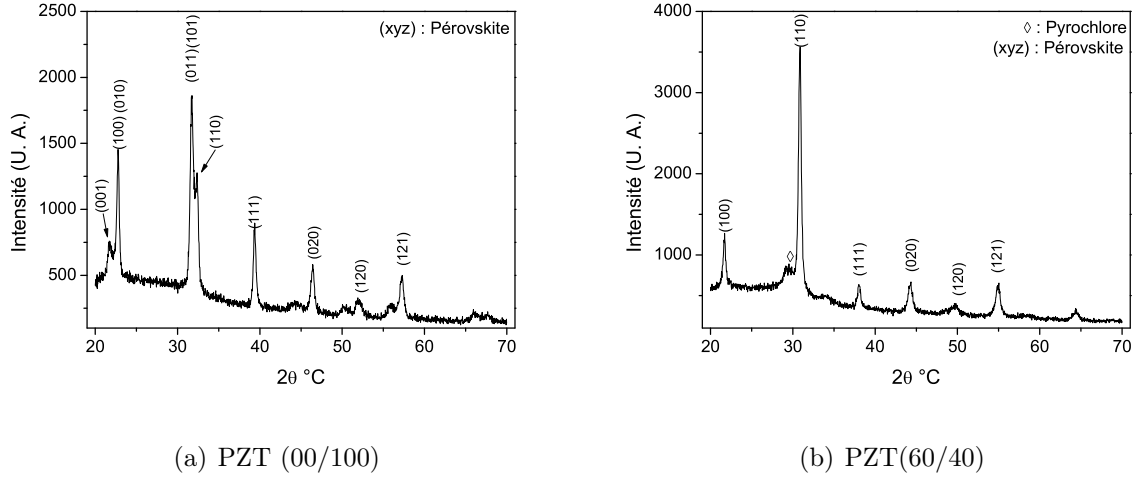


FIG. 4.11 – Diffractogramme X réalisés sur des films de PZT ayant subi un traitement thermique T2 à 650°C.

d_{hkl} caractéristiques des structures tétraogonales et rhomboédriques :

$$(d_{hkl})_{\text{tétraogonale}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (4.1)$$

$$(d_{hkl})_{\text{rhomboédrique}} = a \sqrt{\frac{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}} \quad (4.2)$$

Les angles de Bragg θ sont donnés par la relation :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (4.3)$$

où n représente l'ordre de diffraction, d_{hkl} les distances interréticulaires et λ la longueur d'onde de la source X. Les paramètres de maille obtenus sont présentés sur la figure (4.12) en fonction du pourcentage de zirconium des films de PZT. Ces valeurs sont relativement peu précises du fait des imprécisions de mesures et de la résolution des diffractomètres D5000 Siemens. Cependant leurs ordres de grandeur sont en bon accord avec les paramètres de mailles obtenus par Watanabe et al [69].

Nous avons vérifié la stœchiométrie de nos échantillons par microanalyse (XPS). Les mesures ont été effectuées sur les surfaces des échantillons en plusieurs points. En nous basant sur l'intensité du pic du silicium nous avons essayé de limiter l'énergie du faisceau sonde afin de limiter l'analyse à la couche mince pour ne pas sonder le substrat. Les mesures quantitatives ont été effectuées sur les trois éléments Zr, Ti

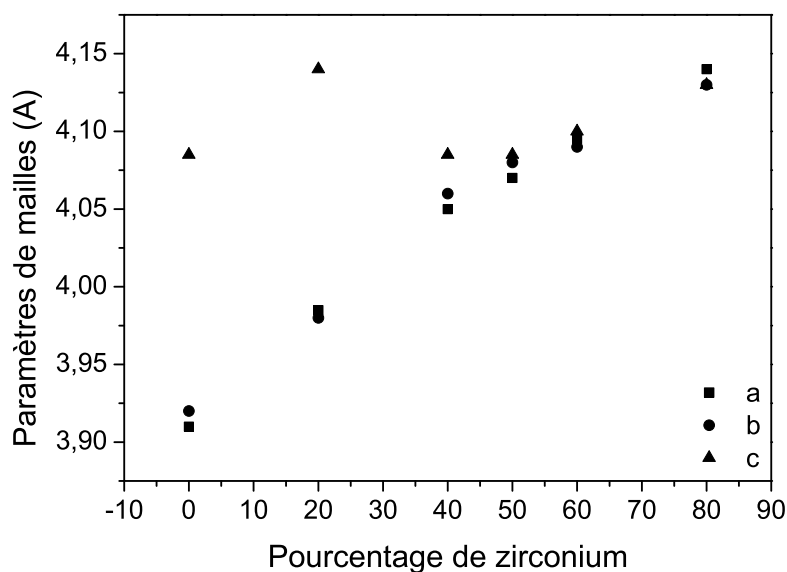


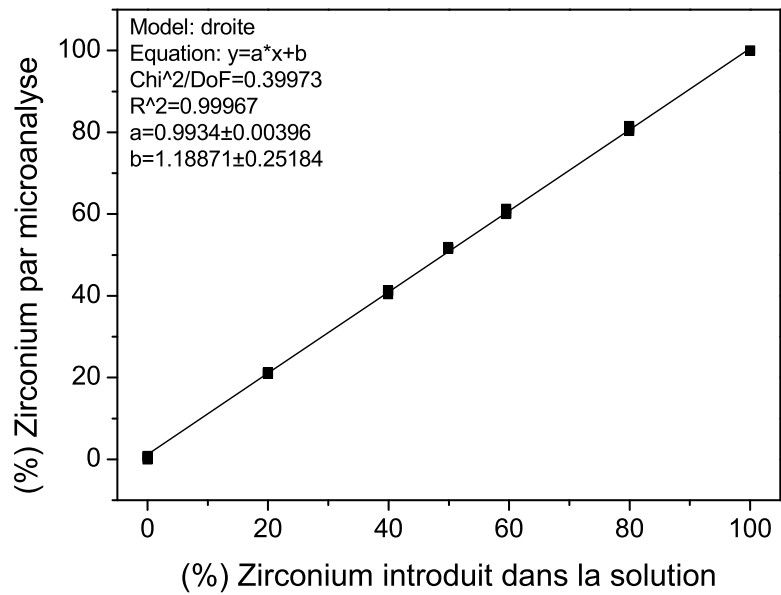
FIG. 4.12 – Évolution des paramètres de maille a , b et c en fonction du pourcentage de zirconium.

et Pb en utilisant les corrections ZAF¹ avec un bouclage en masse satisfaisant de l'ordre de 100%.

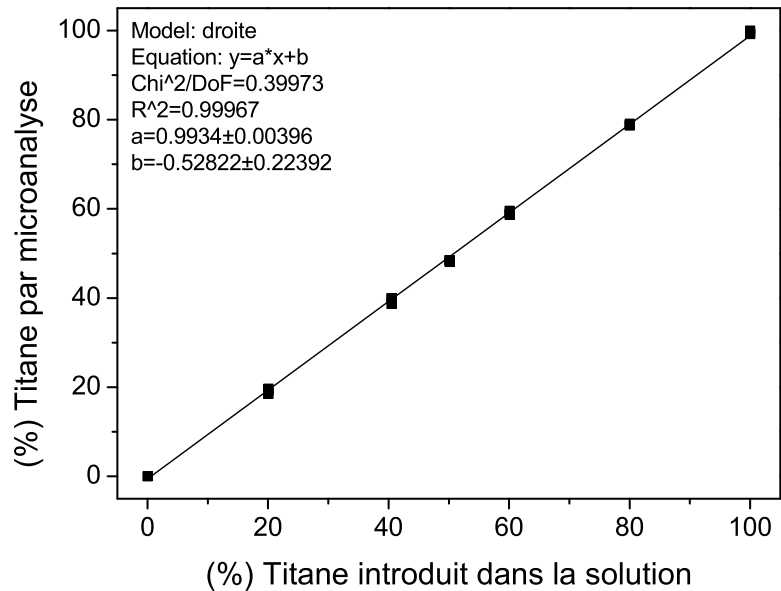
Les figures (4.13a) et (4.13b) représentent respectivement l'évolution quantitative des éléments zirconium et titane déterminée par microanalyse en fonction des quantités introduites en solution lors de la fabrication. Les points de mesures ont été ajustés par une droite de pente pratiquement égale à 1, une ordonnée à l'origine inférieur à 2% et avec un coefficient de corrélation proche de 1 ($R = 0.999\%$), ce qui signifie que les points sont pratiquement alignés. Par conséquent, il semble que les proportions de Zr et de Ti soient bien conservées lors des étapes de fabrication des films de PZT.

Nous avons effectué des mesures de la quantité de plomb dans les différents films de cette étude. Les résultats du dosage du plomb par microanalyse sont présentés sur la figure (4.14). La quantité de plomb varie de façon importante entre 100% et 140% et semble-t-il de manière indépendante de la quantité des éléments Zr et Ti . Ces pertes en plomb sont préjudiciables à la cristallisation en phase pérovskite

¹Les corrections ZAF tiennent compte de l'influence des nombres atomiques sur l'efficacité de l'excitation (facteur Z), de la probabilité d'un rayon X d'être absorbé avant d'être détecté (facteur A), et de l'influence d'un rayon X émis par un élément après l'absorption d'un rayon de X émis par un autre élément (fluorescence secondaire, facteur F).



(a) Zirconium



(b) Titane

FIG. 4.13 – Pourcentages des éléments obtenus par microanalyse en fonction des pourcentages introduits dans la solution pour des films de PZT ayant subi un traitement thermique T2 à 650°C.

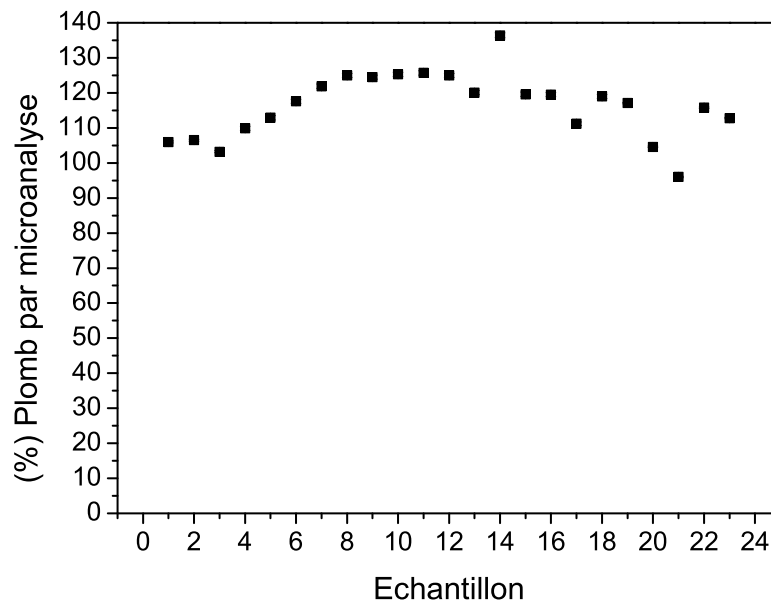
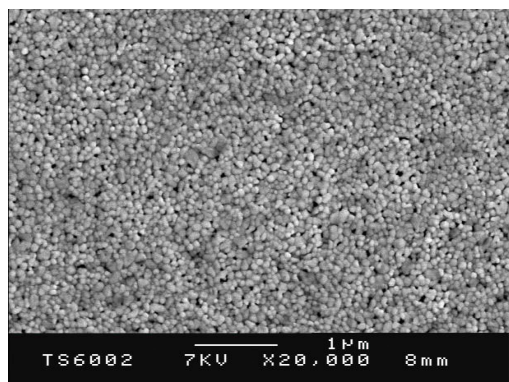


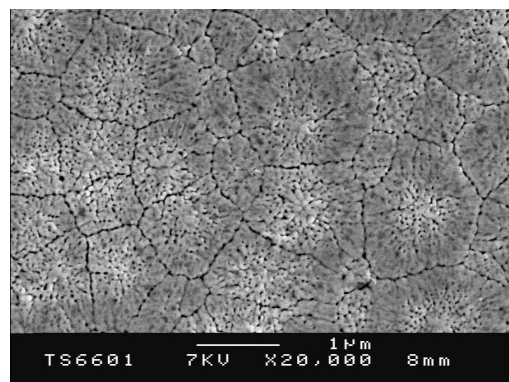
FIG. 4.14 – Microanalyses réalisées sur des films de PZT ayant subi un traitement thermique T2 à 650°C.

et favorisent l'apparition de la phase pyrochlore. Il semble possible de corréler ces pertes de plomb avec la présence de cet élément observé dans la couche de diffusion dans le substrat (section 4.1).

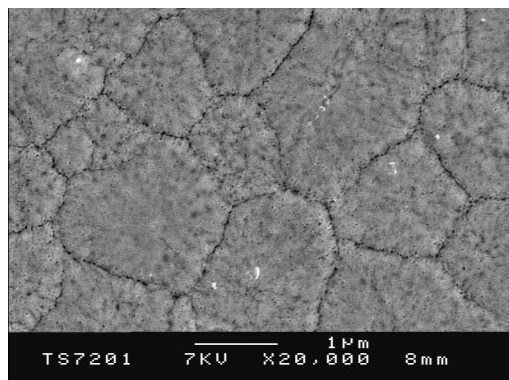
Finalement, nous avons étudié la structure des échantillons au Microscope électronique à Balayage. Les images de la surface des échantillons sont présentées sur la figure (4.15). Les échantillons réalisés avec des taux de zirconium de 80% et 100% présentent sensiblement la même morphologie, aussi n'avons-nous présenté que l'image obtenue pour le taux de 80%. On observe une structure microscopique en grains sur le film de rapport zirconium sur titane de 00/100, dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de cent nanomètres. On distingue sur le film de rapport zirconium sur titane 20/80 une structure en grains de dimensions caractéristiques sensiblement identiques à celle du 00/100, mais il apparaît également une structure périodique en îlots de dimensions supérieures (de l'ordre du micromètre). Les films de rapport Zr/Ti de 40/60 et 50/50 ne font pas apparaître de grains mais cette structure en îlots de dimensions caractéristiques de l'ordre du micromètre. A partir de 60% il n'a plus été possible d'observer une structure en grains ou en îlots. De plus, les images réalisées sur les films de rapport zirconium sur titane 00/100 à 100/00 font apparaître une certaine porosité.



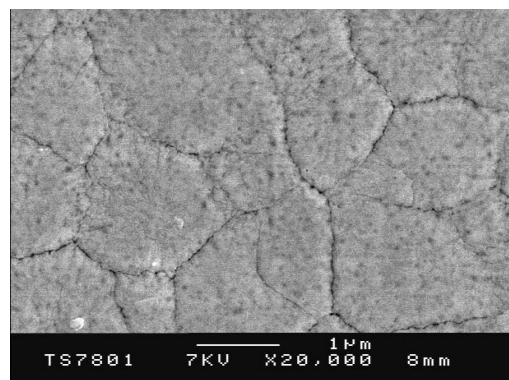
(a) PZT(00/100)



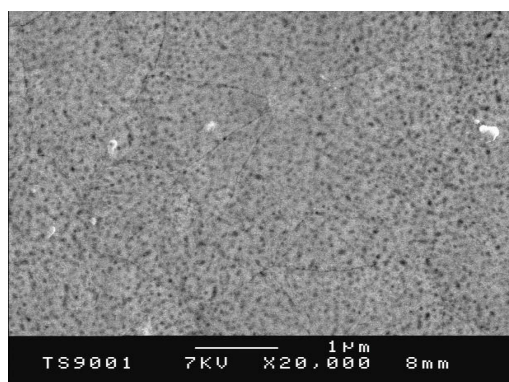
(b) PZT(20/80)



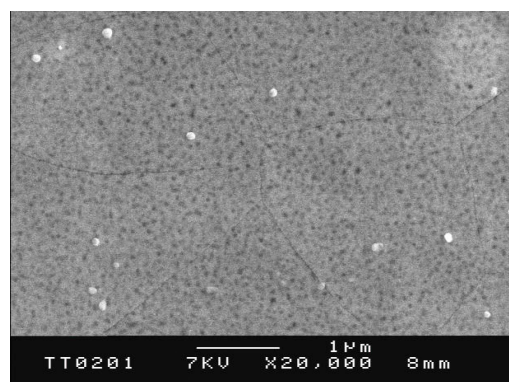
(c) PZT(40/60)



(d) PZT(50/50)



(e) PZT(60/40)



(f) PZT(80/20)

FIG. 4.15 – Photographies MEB de films de PZT réalisés à partir d'une solution précurseur avec un rapport Zr/Ti variant de 00/100 à 100/00 avec 40% d'excès de plomb et cristallisés à 650°C.

4.4.2 Étude de la variation du rapport zirconium sur titane de 32/68 à 48/52 pour une température de 700°C

Les films réalisés avec un rapport de zirconium sur titane compris entre 00/100 à 100/00 ont pu être caractérisés par spectroscopie M-lines seulement pour un rapport Zr/Ti de 40/60. Aussi avons-nous réalisé des films de PZT en faisant varier le rapport de zirconium sur titane de 32/68 à 48/52 par pas de 2% avec un excès de plomb de 40%. On utilise le traitement thermique rapide à 700°C avec refroidissement lent. Les couches minces obtenues présentent une bonne homogénéité apparente et une absence de fracture visible. Les spectres de diffraction X obtenus sont présentés sur la figure (4.16), ils montrent la présence des pics de réflexion de Bragg

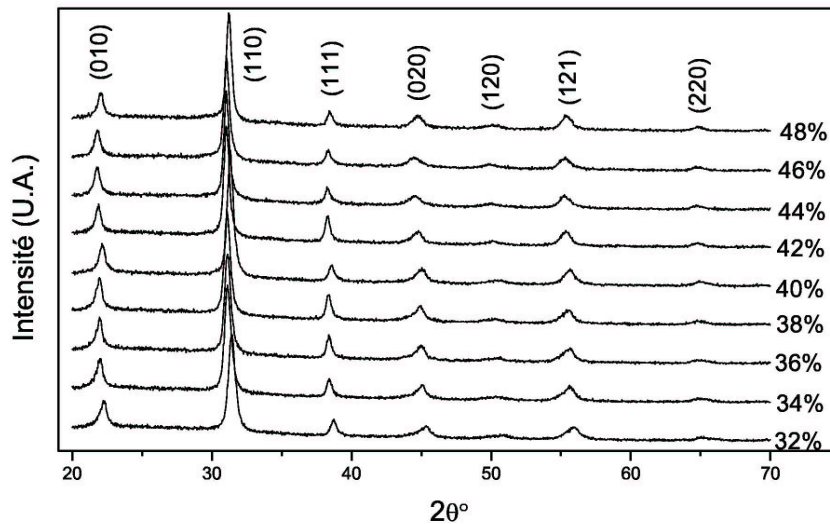


FIG. 4.16 – Diffractogrammes X réalisés sur des films de PZT de rapport Zr/Ti de 32/68 à 48/52.

caractéristiques de la phase pérovskite. La position des pics de diffraction est légèrement décalée vers les angles 2θ faibles lorsque le pourcentage de zirconium augmente, mais ce déplacement est en deçà de la résolution nécessaire à la distinction d'une variation des paramètres de maille.

Les analyses par spectroscopie des photoélectrons par absorption de rayon X (figure 4.17) montre la relative conservation des éléments zirconium et titane présents dans la solution précurseur dans les films après recuit. Un faible écart de l'ordre de 2% à 4% entre le pourcentage de zirconium et de titane de la solution précurseur et des films est cependant observé. La quantité de plomb mesurée dans ces films réalisés

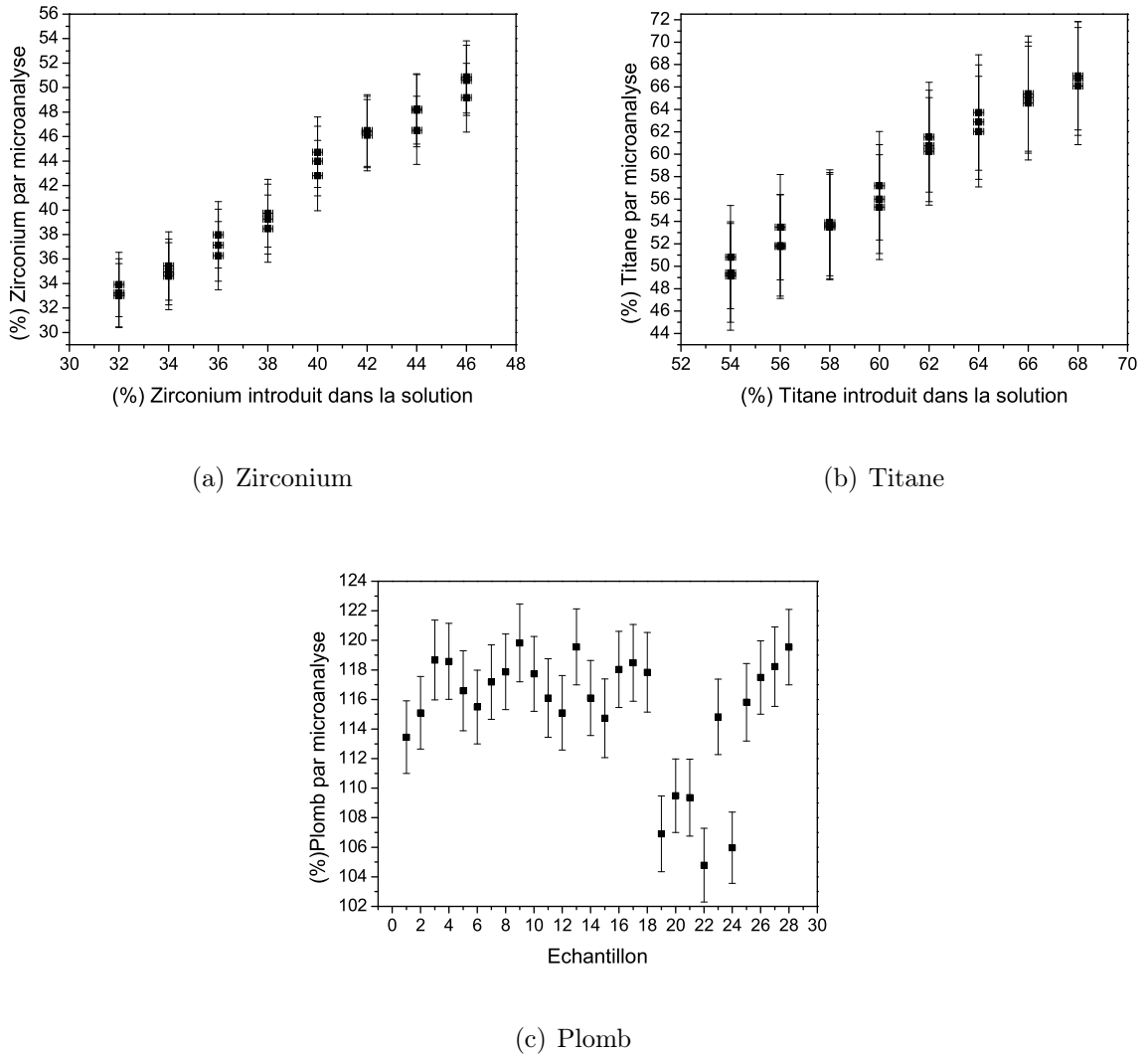


FIG. 4.17 – Microanalyses par XPS des films réalisés pour un taux de Zr de 32% à 48% par pas de 2%.

avec des quantités de zirconium croissantes est fluctuante de la même manière que dans l'étude précédente.

4.5 Réalisation de guides d'ondes par gravure chimique

Dans le but de réaliser des guides d'ondes à partir de films de *PZT* déposés sur substrat de verre, nous avons étudié la possibilité d'obtenir des structures guidantes linéaires et de type interféromètres Mach-Zehnder par photolithographie et gravure

chimique. La gravure chimique est une solution alternative aux méthodes de gravure physique telle que le bombardement ionique. Cette technique de gravure chimique est disponible au laboratoire, elle a permis de réaliser les premiers essais de gravures de structures guidantes à partir des films de PZT. La gravure humide de films est relativement plus rapide que des méthodes par bombardement ionique et permet par conséquent de graver des films relativement épais. Cependant, au contraire des méthodes physiques, la gravure humide ne possède pas de direction privilégiée d'action sur un matériau, c'est une méthode isotrope. Dans le cas d'un masquage de résine idéal, cette méthode permet au mieux d'obtenir un profil de gravure avec un ratio de gravure verticale/horizontale de (1/1). Aussi une collaboration est envisagée pour réaliser la gravure ionique de guides d'ondes à partir de nos films de PZT.

Le procédé de gravure de guides d'ondes dans des films de PZT par photolithographie et gravure chimique est inspiré de la méthode présentée par Miller et Bernstein [70]. Des structures guidantes ont été élaborées à partir des couches minces de PZT par photolithographie classique en utilisant une résine positive et un masque spécialement dessiné à cet effet (cf annexe A). Les études qui ont permis de mettre au point la gravure chimique du PZT ont été réalisées principalement par L. Godet et D. Averty [71]. La gravure chimique est effectuée par une solution d'acides (HF , HCl et HNO_3). Elle permet la réalisation de guides d'ondes linéaires et de type Mach-Zehnder avec une largeur de quelques micromètres. La figure (4.18) représente les différentes étapes de la réalisation de structures à partir de films de PZT. La résine positive (Shipley S1818) est déposée sur le film de PZT par centrifugation

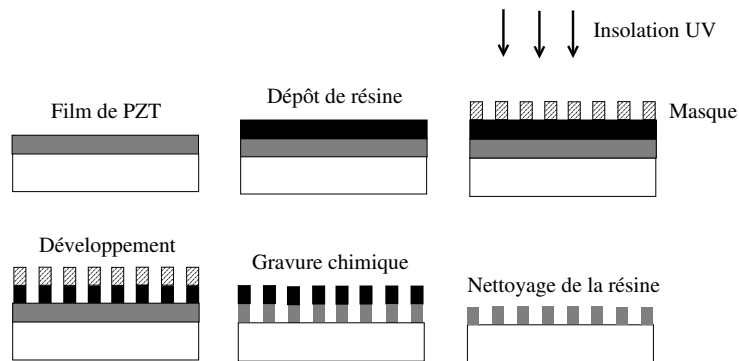


FIG. 4.18 – Photolithographie et gravure chimique.

puis chauffée à $100^{\circ}C$ sur plaque chauffante. Cette résine est insolée par un rayonnement ultraviolet de longueur d'onde 365 nm à travers un masque. Le film de résine est développé dans une solution de développeur (Shipley 351) diluée à 20% (1 volume de Shipley 351 pour 4 volumes d'eau distillée). Le film est rincé à l'eau distillée puis

séché sur plaque chauffante (2 min à 120°C). La gravure chimique est alors effectuée. Différentes solutions de gravure ont été testées pour réaliser l'attaque chimique du PZT. Une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 0,5 mol/l) n'a montré aucun effet sur les films de PZT. Une attaque chimique par l'acide fluorhydrique (HF, 48%) provoque une attaque rapide de la résine photosensible et par conséquent une gravure des zones normalement protégées par celle-ci. La solution de gravure inspirée de la solution proposé par Miller et al [70], a conduit aux résultats les plus probants sur les films de PZT. Il s'agit d'un mélange d'acide fluorhydrique, chlorhydrique, nitrique et d'eau distillée dans les proportions suivantes : 1 ml de HF, 25 ml de HCl et 25 ml de HNO_3 dilués dans 50 ml de H_2O . Cette solution est chauffée à 60°C. Les échantillons sont alors introduits dans la solution de gravure le temps nécessaire à l'attaque du PZT non masqué sur l'épaisseur du film (environs 20 s). Lorsque ce temps de gravure est écoulé le film est rincé à l'eau distillée pour arrêter l'effet de l'attaque par la solution de gravure.

Les temps de gravure ont été évalués par des mesures quantitatives par microanalyse du plomb et du titane constitutifs du PZT et du silicium constitutif du verre, sur des surfaces gravées par la solution acide. L'évolution des quantités de *Pb*, *Ti* et du *Si* en fonction du temps de gravure est présentée sur la figure (4.19). On observe la disparition du plomb et du titane et l'apparition du silicium pour un temps de gravure supérieur à 10 s.

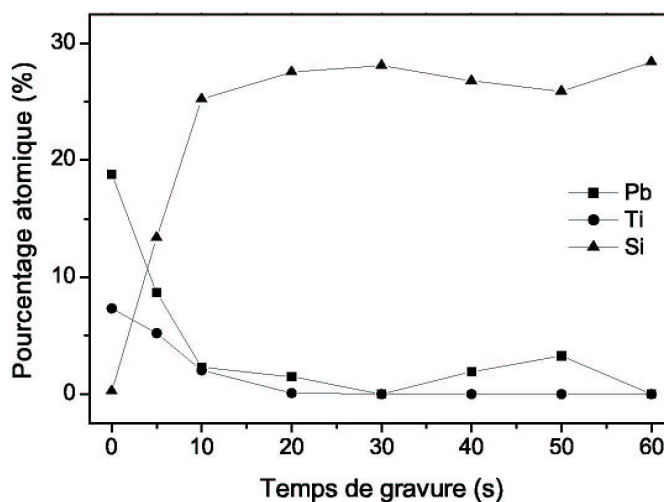


FIG. 4.19 – Microanalyses XPS de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb d'épaisseur $\approx 0,8 \mu m$ en fonction du temps de gravure.

Le temps de gravure avec cette solution d'acides est donc compris entre 10 s et 20 s. Ce temps est compatible avec une manipulation manuelle des échantillons lors de l'introduction dans la solution.

La figure (4.20) présente les guides linéaires et de type Mach-Zehnder, réalisés par gravure chimique. Sur la partie supérieure de cette image apparaissent les

guides linéaires et sur la partie inférieure les guides de type Mach-Zehnder, ainsi que quelques motifs de test de gravure. Les largeurs des structures guidantes s'échelonnent de $10\ \mu\text{m}$ à $100\ \mu\text{m}$ pour une longueur totale de $19\ \text{mm}$. La figure (4.21)

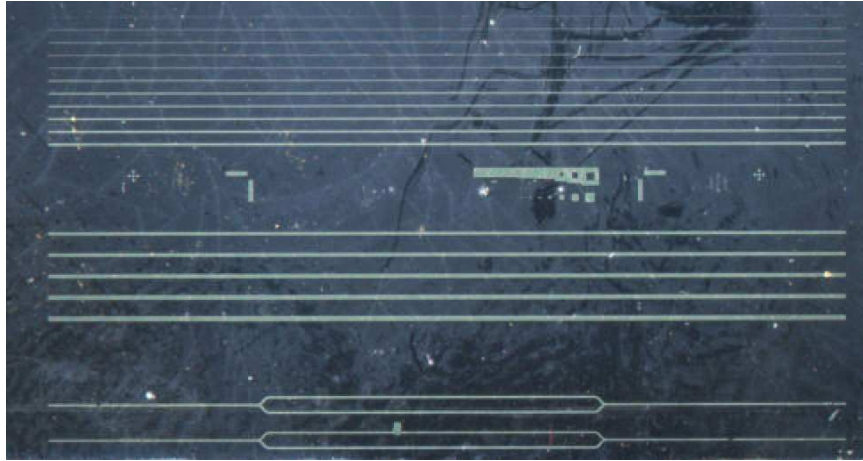


FIG. 4.20 – Photographie de guides d'ondes linéaires et interféromètres Mach-Zehnder obtenus par gravure chimique d'une monocouche de PZT (36/64) d'environ $1\ \mu\text{m}$.

est une image MEB d'un guide interféromètre Mach-Zehnder gravé dans un film de PZT (36/64) déposé sur substrat de verre.



FIG. 4.21 – Image MEB d'une structure Mach-Zehnder de largeur $30\ \mu\text{m}$ gravée dans une couche de PZT de $0,8\ \mu\text{m}$ d'épaisseur

Les profils de gravure obtenus pour des temps de gravure de $10\ \text{s}$ ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (figure 4.22). Le ratio gravure verticale/horizontale évalué sur les bords de guides gravés (figure 4.22a) est proche du ratio théorique de $(1/1)$. On observe également une attaque partielle du substrat de verre dans la zone de diffusion. Une rugosité latérale apparaît sur les bordures des guides gravés (figure 4.22b) avec une amplitude de rugosité de l'ordre du micromètre.

La nature isotrope de la gravure chimique limite donc la résolution de gravure des guides d'ondes.

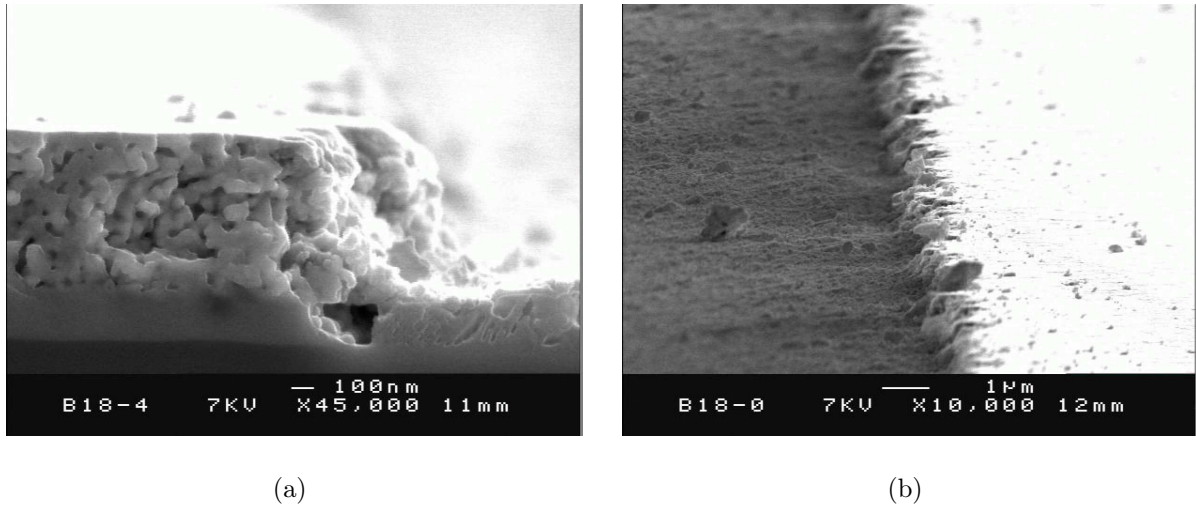


FIG. 4.22 – Profils de gravure obtenus par gravure chimique de film de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb et d'épaisseur $0,8 \mu\text{m}$.

En conclusion, la gravure chimique nous a permis de réaliser des guides d'ondes à partir de film de PZT (36/64) avec une largeur allant de $10 \mu\text{m}$ à $100 \mu\text{m}$, des épaisseurs de l'ordre du micromètre et des longueurs de guides de 19 mm . Les rapports de gravure verticaux/horizontaux sont proches des valeurs attendues pour une technique de gravure humide ((1/1)). La propagation guidée dans les guides d'ondes réalisés par cette méthode de gravure humide sera étudiée dans le cinquième chapitre.

Chapitre 5

Caractérisations optiques des films de PZT

Sommaire

5.1	Étude des films de PZT sur différents substrats de verre	94
5.2	Effet des traitements thermiques	97
5.3	Limite de résolution de la mesure par spectroscopie M-lines	100
5.4	Reproductibilité de la méthode d'élaboration de films de PZT	104
5.4.1	Homogénéité des couches de PZT	104
5.4.2	Reproductibilité d'élaboration de films de PZT à partir d'une même solution précurseur	106
5.4.3	Reproductibilité d'élaboration de films de PZT à partir de solutions précurseurs de compositions identiques	108
5.5	Variation du rapport zirconium sur titane	109
5.6	Observation de la propagation guidée dans des structures réalisés par gravure humide	112

Dans ce chapitre, nous allons donner les principaux résultats obtenus par les caractérisations optiques des couches minces de PZT. Nous allons étudier tout d'abord la réalisation de films de PZT sur différents substrats de verre ainsi que l'influence du traitement thermique permettant leur cristallisation. La résolution des mesures M-lines sur films de PZT en phase pérovskite sera ensuite étudiée. Nous présenterons alors les limites de reproductibilité de la méthode d'élaboration des films de PZT. L'effet de la variation du rapport zirconium titane sur l'indice de réfraction sera ensuite examiné. Enfin, nous montrerons la possibilité de guidage optique dans les structures guidantes réalisées par gravure humide.

5.1 Étude des films de PZT sur différents substrats de verre

La réalisation de films de PZT pour des applications de type guide d'ondes nécessite l'utilisation d'un substrat qui satisfasse les conditions de guidage dans la couche mince. Le substrat doit donc posséder un indice de réfraction inférieur à celui du film. De plus, ce substrat doit être faiblement absorbant aux longueurs d'ondes auxquelles on souhaite utiliser le guide d'ondes afin de limiter les pertes. Par conséquent, nous avons utilisé des substrats de verre pour la fabrication de films de PZT, ils sont transparents dans la bande de longueur d'onde allant de 350 *nm* à 2500 *nm* et leur indice de réfraction est proche de 1,5. Les premières couches de PZT ont été déposées sur lames de microscope, puis dans un souci d'améliorer la qualité des films et notamment de réduire le nombre de craquelures nous avons choisi de déposer les films sur un substrat Corning 1737F (section 4.2).

La réalisation de films de PZT (36/64) sur substrat de verre nous a conduit à étudier l'influence de la température de recuit sur la cristallisation. Dans un premier temps, les films ont été déposés sur lame de microscope et ont été recuits à des températures de 500°C, 540°C, 580°C et 620°C. Des mesures de transmissions ont été effectuées sur les échantillons, les résultats sont présentés sur la figure (5.1). Dans le proche infrarouge, il n'apparaît pas de différences significatives entre les transmissions réalisées sur les différents échantillons. Les échantillons recuits à des températures de 500°C et de 540°C sont en phase pyrochlore, ils montrent une transmission dans le visible plus importante que les échantillons réalisés à des températures de 580°C et de 620°C qui sont en phase pérovskite. Cette diminution de la transparence des films de PZT dans le visible associée à l'apparition de la phase pérovskite est un phénomène que nous avons pu observer de manière systématique. Les photographies des échantillons présentées sur la figure (5.2) montrent des films de PZT en phase

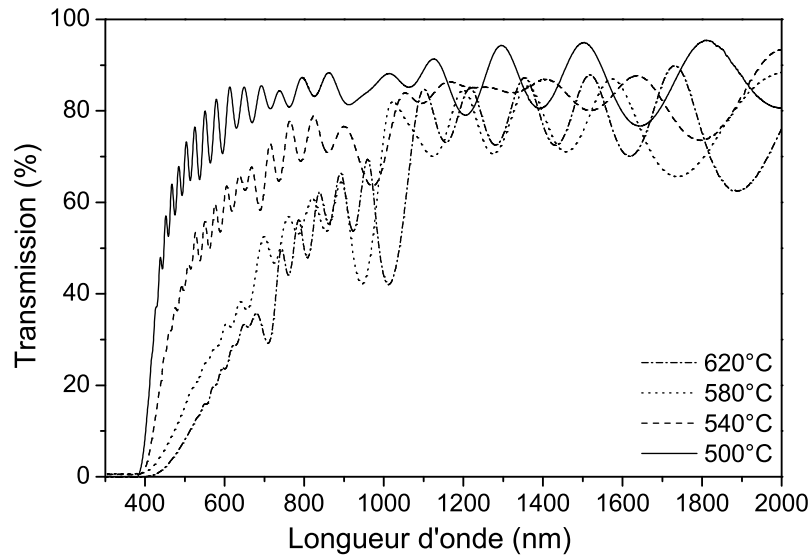


FIG. 5.1 – *Transmissions de couches minces de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb déposées sur lames de microscope et recuites à des températures croissantes.*

pérovskite (580°C et 620°C) et en phase pyrochlore (500°C et 540°C). On observe une opalescence des films cristallisés en phase pérovskite et une relative limpidité des films en phase pyrochlore. Nous n'avons pas observé de structure microscopique de type granulaire dans les échantillons en phase pyrochlore alors que les échantillons en phase pérovskite présentent des grains dont les dimensions caractéristiques vont d'une centaine de nanomètres pour le *PTO* à quelques centaines de nanomètres pour les *PZT* 50/50. Ces dimensions de grains proches des longueurs d'onde du visible peuvent expliquer la diminution de transmission et l'opalescence des films en phase pérovskites dans le visible par diffusion.

La longueur d'onde de coupure d'environ 350 nm et la diminution abrupte de transmission à cette longueur d'onde conduit à une énergie de gap de transition électronique directe comprise entre 3.5 eV et 3.7 eV [12]. Ces valeurs sont en accord avec celle obtenues par certains auteurs [72] mesurant des films de PZT élaborés par CSD.

Des mesures M-lines ont été effectuées sur des couches réalisées par dépôt multiple avec des températures de recuit croissantes. Il a été possible d'obtenir des spectres M-lines uniquement sur les échantillons en phase pyrochlore. Il ne nous a donc pas été possible de réaliser une étude systématique de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit. Cependant, en comparant les résultats obtenus

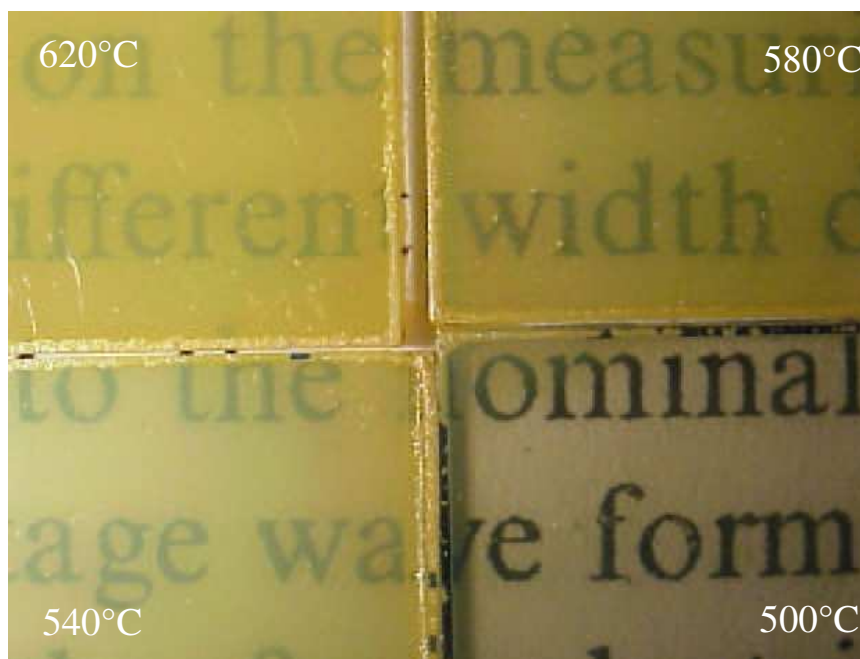


FIG. 5.2 – Photographies de films de PZT (36/64) avec 40% d’excès de plomb déposées sur lames de microscope et recuites à des températures croissantes.

sur des films de PZT de même composition mais réalisés de manière différente, il est possible de dresser le tableau (5.1) regroupant les indices de réfraction de PZT (36/64) avec 40% d’excès de plomb. Les trois premiers résultats sont issus de films de PZT réalisés par un procédé multicouche et un traitement thermique avec refroidissement rapide, ils sont totalement ou partiellement en phase pyrochlore. Le dernier résultat provient d’un film réalisé par dépôt d’une couche unique et un traitement thermique avec refroidissement lent. On remarque une diminution de l’indice

TAB. 5.1 – Indices de réfraction de films de PZT 36/64 avec 40% d’excès de plomb réalisés à des températures de recuit différentes.

Température	500°	520°	540°	600°
phase	pyro	pyro	pyro/pérov	pérov
Indice	$2,426 \pm 4.10^{-3}$	$2,405 \pm 4.10^{-3}$	$2,333 \pm 4.10^{-3}$	$2,213 \pm 2.10^{-3}$

de réfraction avec la disparition de la phase pyrochlore et l’apparition de la phase pérovskite. Cette diminution est en accord avec l’étude présentée par Chien H Peng [72] montrant notamment une diminution de l’indice de réfraction de films de PZT (60/40) de 2,4 à 2,3 environ pour des films respectivement en phase pyrochlore obtenus

mus autour de 500°C et des films en phase pérovskite obtenus pour une température de 600°C .

5.2 Effet des traitements thermiques

Afin d'obtenir des films d'environ $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et exempts de craquelures, des couches de PZT (36/64) ont été réalisées selon deux protocoles de fabrication différents décrits dans le chapitre précédent (section 4.3). Rappelons que dans la première méthode, les films subissent un refroidissement rapide (environ $10\ \text{min}$), tandis que dans la seconde méthode ils refroidissent lentement pendant plusieurs heures dans le four.

Pour comparer ces deux méthodes, deux solutions de composition identique Zr/Ti (36/64) et 40% d'excès de plomb ont été réalisées à une journée d'intervalle. A partir de chacune des solutions, nous avons réalisé une série d'échantillons selon le traitement thermique avec un refroidissement rapide et une série avec le refroidissement lent. Les échantillons des quatre séries présentent un aspect visuel identique relativement homogène et exempt de craquelures. Des mesures M-lines ont été réalisées sur ces quatre séries d'échantillons, un spectre typique de chaque série d'échantillons est présenté sur les figures (5.3) et (5.4). Dans chaque cas, 5 ou

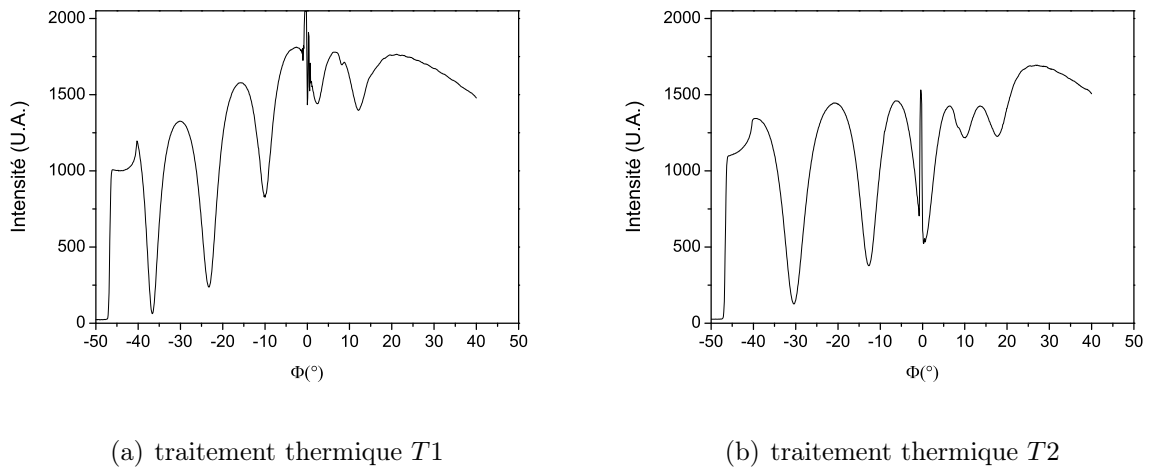


FIG. 5.3 – Spectres M-lines de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb réalisés selon deux traitements thermiques différents, 1^{ère} solution.

6 modes guidés ont pu être excités sans trop de difficultés. Les positions des pics d'absorption sont relativement différentes d'un spectre à un autre.

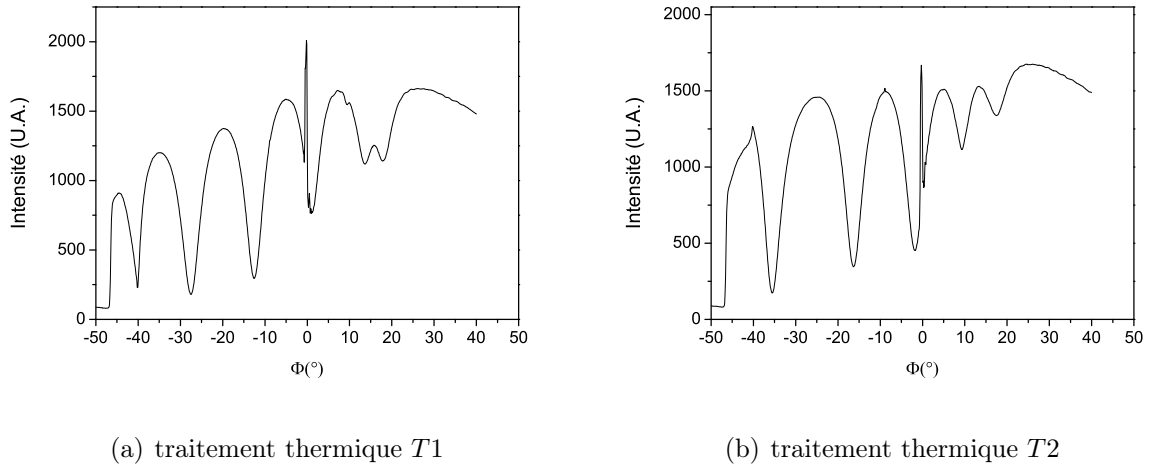
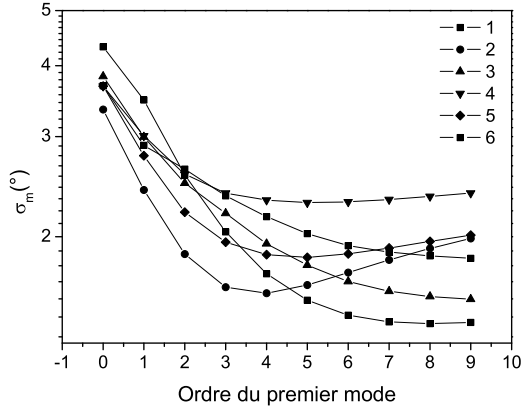


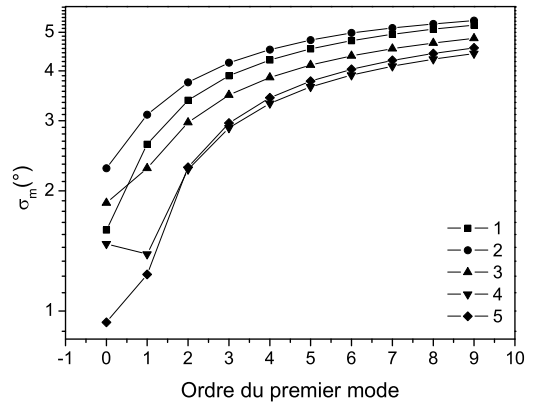
FIG. 5.4 – Spectres M -lines de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb réalisés selon deux traitements thermiques différents, 2^{ème} solution.

Les positions angulaires des pics ont été relevées et le calcul de la fonction σ_m a été effectué tel que décrit dans la section (3.2.2). Les fonctions d'indexation obtenues pour les quatre séries d'échantillons sont représentées sur les figures (5.5) et (5.6). On observe une différence importante entre les films réalisés selon le traitement thermique avec refroidissement rapide et ceux obtenus avec le traitement thermique avec refroidissement lent. Les échantillons ayant subi un refroidissement rapide présentent généralement une décroissance monotone de la fonction σ_m avec l'ordre affecté au premier mode. Les quelques minima de la fonction σ_m conduisent à des valeurs de l'indice de réfraction et de l'épaisseur qui diffèrent d'une couche à l'autre, alors que les échantillons ont été fait de manière identique. De plus, les épaisseurs obtenues sont en totale contradiction avec les valeurs attendues connaissant les paramètres du dépôt par centrifugation. En revanche, les échantillons ayant refroidi lentement présentent des minima de la fonction σ_m identiques, indiquant que le premier mode mesuré est le fondamental ($m = 0$). Ces résultats sont en accord entre eux et les épaisseurs sont conformes aux valeurs attendues.

Il semble donc que le choc thermique engendré lors du brusque retrait du four des échantillons dans la méthode de fabrication avec le refroidissement rapide soit la cause d'une modification des propriétés optiques des films de PZT. Cette modification provoque une divergence entre le modèle du guide d'ondes plan isotrope et homogène utilisé pour établir les équations de dispersion (2.22) et la couche mince mesurée. Cette constatation nous amené à abandonner le traitement thermique avec refroidissement rapide pour la fabrication d'échantillons.

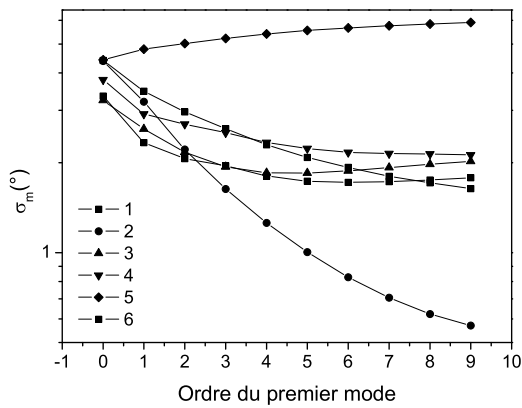


(a) traitement thermique T1

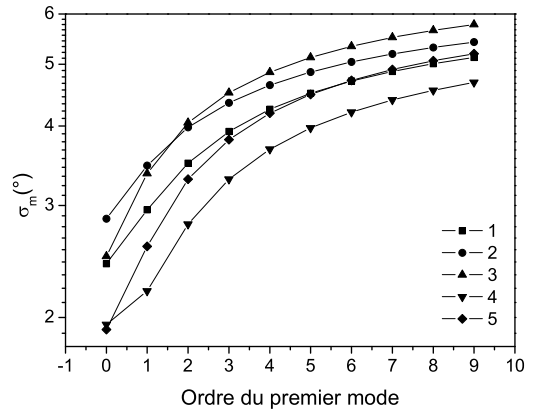


(b) traitement thermique T2

FIG. 5.5 – Courbes d'indexation des films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb réalisés selon deux traitements thermiques différents, 1^{ère} solution.



(a) traitement thermique T1



(b) traitement thermique T2

FIG. 5.6 – Courbes d'indexation des films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb réalisés selon deux traitements thermiques différents, 2^{ème} solution.

5.3 Limite de résolution de la mesure par spectroscopie M-lines

Pour étudier la reproductibilité des mesures M-lines, des mesures successives ont été effectuées sur un échantillon de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb en phase pérovskite, sans déplacer l'échantillon et sans modifier la pression exercée par la vis de serrage. La figure (5.7) représente les 10 spectres M-lines obtenus, sur

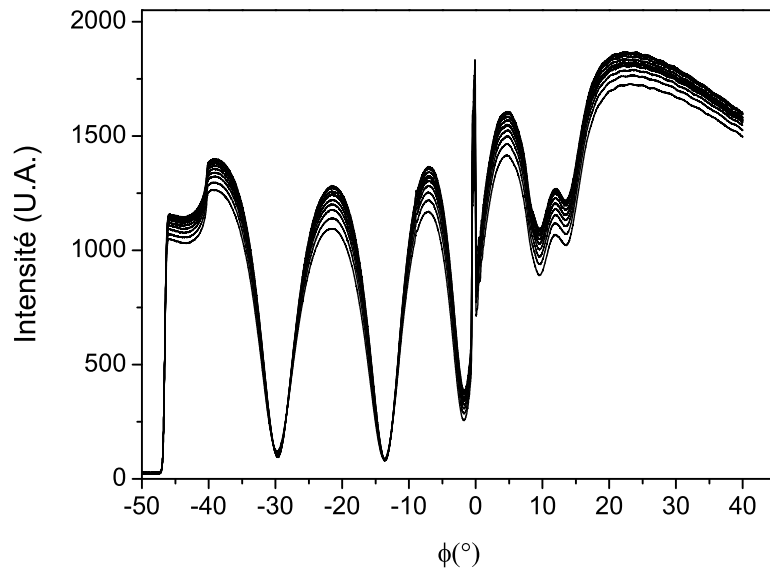


FIG. 5.7 – Spectres M-lines de 10 mesures successives sur un échantillon de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb.

lesquels 5 pics peuvent être observés.

Les fonctions d'indexation des 10 mesures successives sont représentées en fonction de l'ordre affecté au premier mode sur la figure (5.8). Elles présentent toutes un minimum en zéro. Les pics observés de droite à gauche sur le spectre M-lines (figure 5.7) correspondent donc aux modes guidés d'ordre 0, 1, 2, 3 et 4.

Une fois l'indexation des modes connue, on procède au calcul de l'indice de réfraction et de l'épaisseur. Pour déterminer les incertitudes sur n_c et d , il est nécessaire de connaître les incertitudes sur les angles mesurés. Deux sources principales d'erreur sur les angles sont possibles : une erreur sur la détermination de l'origine des angles et une erreur sur la localisation du minimum des pics M-lines. Les mesures sont effectuées avec un pas de $0,01^\circ$ et nous avons montré que l'incertitude sur

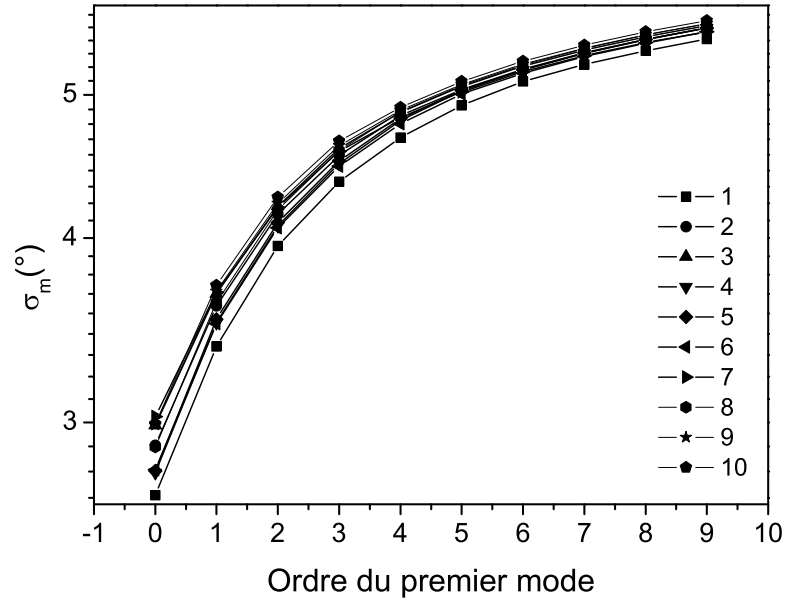


FIG. 5.8 – Courbe d'indexation de 10 mesures successives.

l'origine des angles vaut $0,05^\circ$. Cette dernière incertitude est supérieure au pas du moteur et par conséquent semble prédominer. Cependant les positions du minimum des pics M-lines sont parfois entachées d'une erreur plus importante que celle sur la position de l'origine des angles comme c'est le cas pour le spectre de la figure (5.9). L'agrandissement d'une partie d'un pic d'absorption montre en effet que le minimum est situé entre $-13,7^\circ$ et $-13,5^\circ$. L'erreur commise sur la lecture de l'angle sur ce spectre est de l'ordre de $\pm 0,1^\circ$, elle est donc supérieure au pas du moteur. C'est cette dernière incertitude qui est prise en compte, dans le calcul des incertitudes sur l'indice de réfraction et l'épaisseur par la relation (3.13). Ce calcul pour toute les combinaisons de modes donne les incertitudes moyennes : $\Delta n = 3 \cdot 10^{-3}$ et $\Delta d = 8 \text{ nm}$.

Les indices de réfraction et les épaisseurs correspondant aux spectres successifs de la figure (5.7) sont regroupés sur la figure (5.10). Ces résultats présentent une certaine dispersion, on observe un écart maximal entre les valeurs de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ entre les valeurs d'indice de réfraction et de l'ordre de 5 nm entre les valeurs d'épaisseur.

Cette dispersion est directement liée à l'imprécision des mesures d'angles due à la largeur des pics d'absorption dans le cas des couches en phase pérovskite. Pour

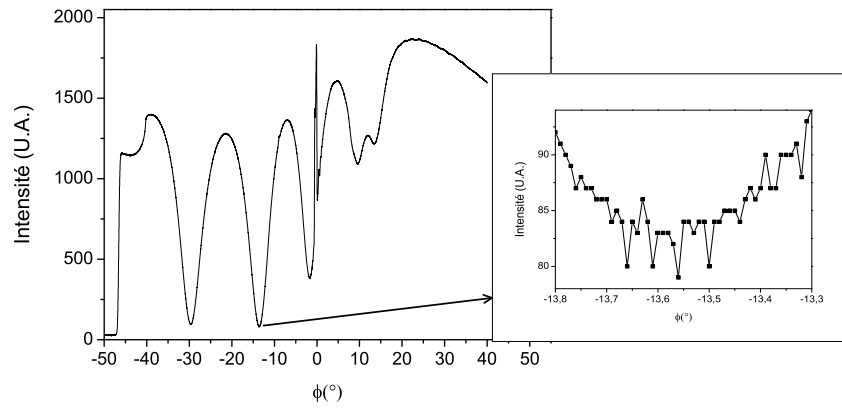
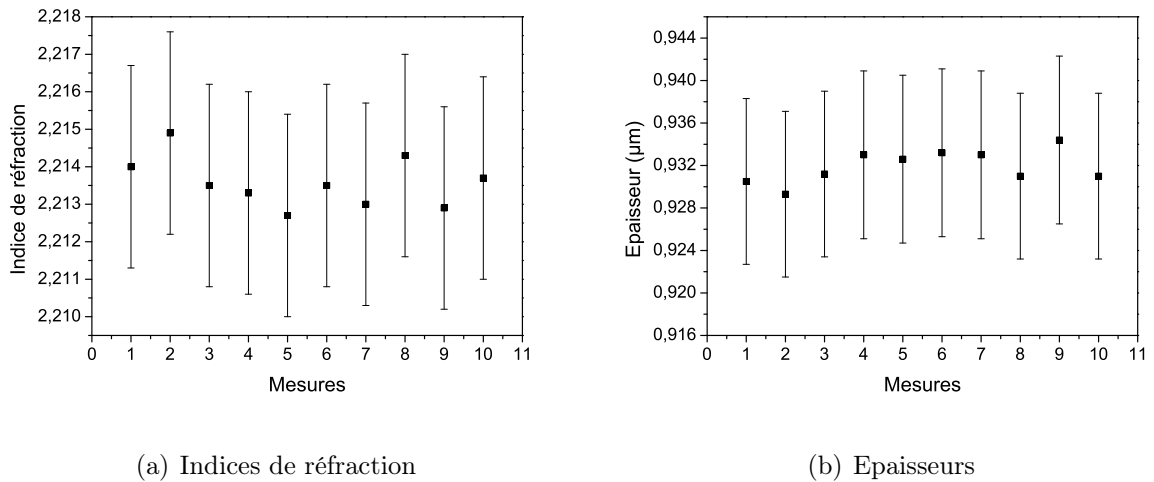


FIG. 5.9 – Spectres *M*-lines de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb.



(a) Indices de réfraction

(b) Epaisseurs

FIG. 5.10 – Indices de réfraction et épaisseur d'un film de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb, 10 mesures successives.

s'en persuader, il suffit de comparer ces résultats à ceux que l'on obtient avec la couche en phase pyrochlore ayant servi de couche de test dans le troisième chapitre. Comme le montre la figure (5.11) les pics d'absorption sont dans ce cas très fins et leur minimum est bien défini. Par exemple, le minimum du pic dont est présenté

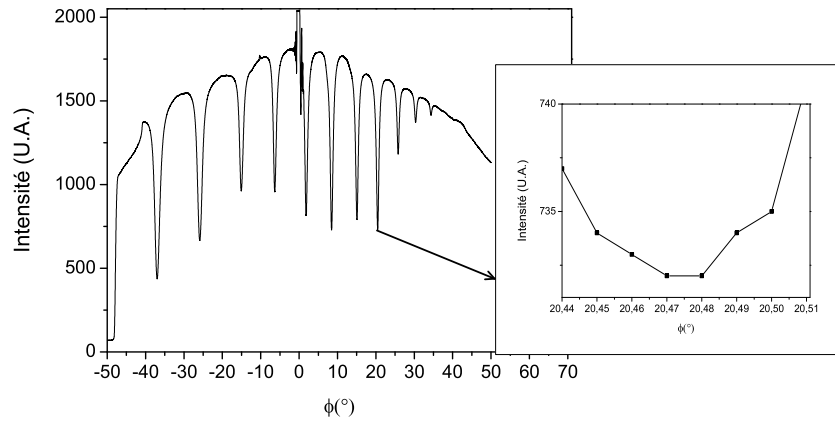


FIG. 5.11 – Spectres *M*-lines de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb.

un agrandissement se trouve entre $20,47^\circ$ et $20,48^\circ$. L'incertitude sur la position du minimum est égale dans ce cas au pas de déplacement du moteur ($0,01^\circ$), elle prend donc sa valeur minimale. Cela implique que pour cette couche, le réglage de l'origine des angles est la source d'erreur principale. Les incertitudes peuvent donc être calculées en utilisant une incertitude sur les angles mesurés de $0,05^\circ$. Le calcul pour toutes les combinaisons de modes donne les incertitudes moyennes de $\Delta n = 2 \cdot 10^{-3}$ et de $\Delta d = 12 \text{ nm}$. On peut noter que si on réalise une étude de la reproductibilité sur cette couche en réalisant plusieurs mesures successives au même point, on observe une très faible dispersion des valeurs d'indice de réfraction et d'épaisseur (figure 5.12) : l'écart maximal entre les valeurs de l'indice de réfraction de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ et l'écart maximal entre les valeurs d'épaisseur de l'ordre de 1 nm . Ainsi, avec une incertitude sur les angles mesurés plus faible que celle de mesures sur un film de PZT en phase pérovskite, on obtient une dispersion plus étroite. La dispersion est nettement inférieure aux incertitudes sur les indices de réfraction et les épaisseurs. Il semble donc que dans ce cas, nous surestimons l'erreur de réglage de l'angle zéro.

Le caractère diffusant des films de PZT en phase pérovskite par rapport au films de PZT en phase pyrochlore est peut être à l'origine de l'apparition de bruit sur les pics d'absorption *M*-lines, qui entraîne une incertitude de lecture sur la position des pics *M*-lines.

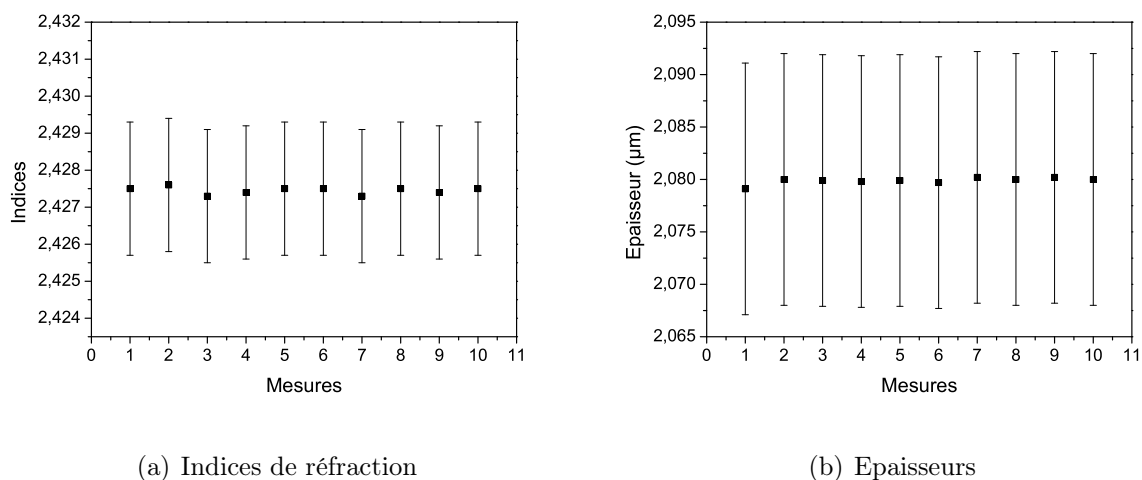


FIG. 5.12 – Indices de réfraction et épaisseurs de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb, phase pyrochlore.

Dans la suite de cet exposé, les différences d'indices de réfraction et d'épaisseurs sur des films en phase pérovskite seront considérées comme significatives si elles sont supérieures aux dispersions obtenues pour des mesures successives en un même point, soit $2 \cdot 10^{-3}$ pour l'indice de réfraction et 50 nm pour l'épaisseur.

5.4 Reproductibilité de la méthode d'élaboration de films de PZT

5.4.1 Homogénéité des couches de PZT

La méthode de mesure étant validée, nous avons cherché à évaluer l'homogénéité des couches par des mesures en différents points aléatoirement répartis sur différentes couches de PZT. Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons obtenus à partir de deux solutions précurseurs de même composition (Zr/Ti 36/64 avec 40% d'excès de plomb).

Les positions angulaires des pics relevées, l'indexation a été effectuée comme cela a été décrit dans la section (3.2.2). Les courbes d'indexation des dix mesures en différents points sont représentées sur la figure (5.13). Toutes ont leur minimum en zéro, ce qui prouve que le premier mode mesuré est le mode fondamental.

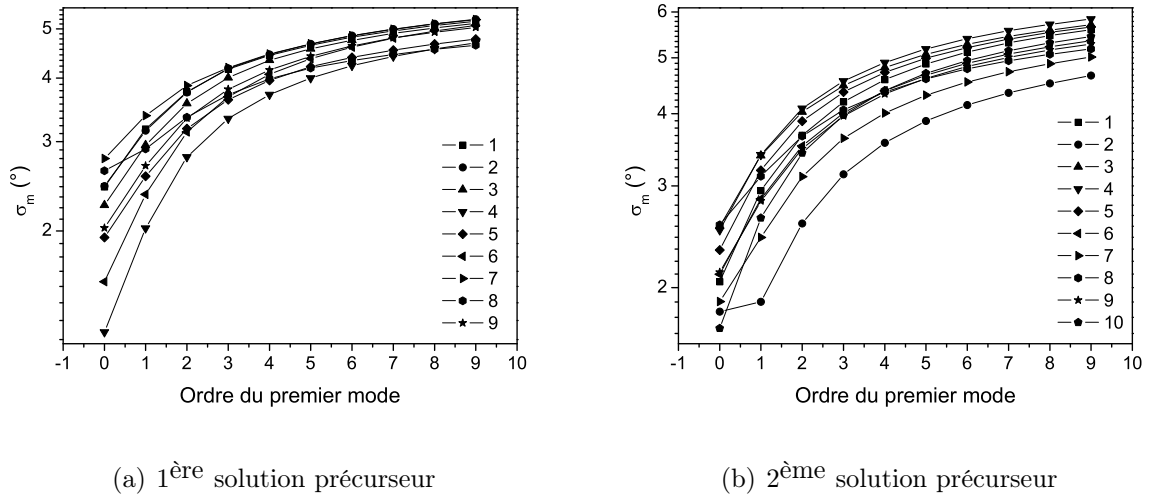


FIG. 5.13 – Courbes d'indexation de 10 mesures en différents points sur deux échantillons réalisés à partir de deux solutions précurseurs identiques.

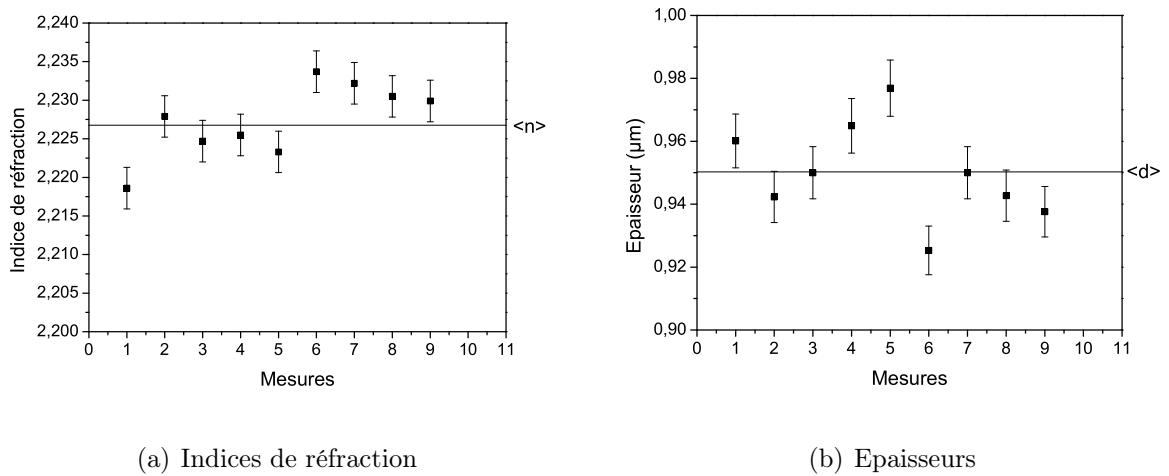


FIG. 5.14 – Indice de réfraction et épaisseur en plusieurs points d'un film de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb, 1^{ère} solution précurseur.

Les indices de réfraction et les épaisseurs obtenus avec cette indexation sont représentés sur les figures (5.14) et (5.15). Les incertitudes ont été évaluées avec une erreur sur la position des pics de $0,1^\circ$. Les indices de réfraction et les épaisseurs varient légèrement d'un point à l'autre sur le même échantillon. Comme le montre le tableau (5.2), la dispersion des valeurs d'indice de réfraction et d'épaisseur conduit à des écarts maximaux à la moyenne respectivement de $8 \cdot 10^{-3}$ et de $3 \cdot 10^{-2} \mu m$. Ces dispersions sont significatives devant celles obtenues lors de mesures successives

au même point.

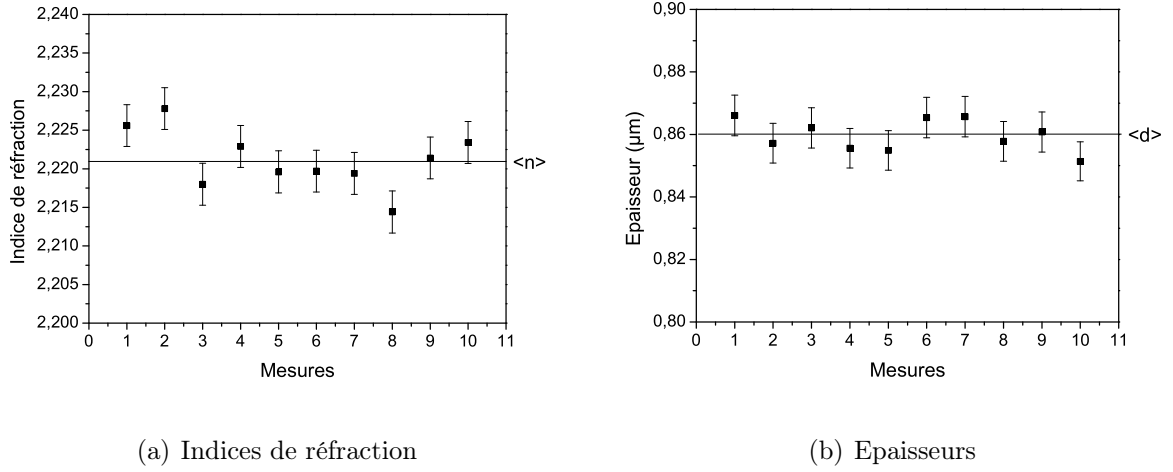


FIG. 5.15 – *Indice de réfraction et épaisseur en plusieurs points d'un film de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb, 2^{ème} solution précurseur.*

Cette étude fait apparaître une limite d'homogénéité des films de PZT qui impose l'utilisation d'un saut d'indice supérieur à $8 \cdot 10^{-3}$ dans la réalisation d'un guide d'ondes à saut d'indice.

TAB. 5.2 – *Valeurs moyennes et dispersion de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de deux films réalisées à partir de solutions précurseurs de composition identique.*

Solution précurseur	$\langle n \rangle$	$\max n - \langle n \rangle $
1 ^{ère}	2,227	$8 \cdot 10^{-3}$
2 ^{ème}	2,221	$7 \cdot 10^{-3}$
Solution précurseur	$\langle d \rangle$ (μm)	$\max d - \langle d \rangle $
1 ^{ère}	0,95	$3 \cdot 10^{-2}$
2 ^{ème}	0,860	$8 \cdot 10^{-3}$

5.4.2 Reproductibilité d'élaboration de films de PZT à partir d'une même solution précurseur

Après avoir quantifié la variabilité intracouche des mesures, nous avons étudié la reproductibilité de la méthode d'élaboration des films. Plusieurs échantillons de PZT ont été réalisés à partir de la première solution précurseur de composition Zr/Ti

(36/64) avec 40% d'excès de plomb. La cristallisation de ces films a été réalisée de manière identique par leur introduction simultanée au four. L'indice de réfraction et l'épaisseur mesurée sur chaque film sont présentés sur la figure (5.16). L'incertitude sur chaque valeur de n_c et d a été calculée en utilisant l'expression (3.13) pour une erreur sur les angles mesurés de $0,1^\circ$. L'indice de réfraction et l'épaisseur varient d'un échantillon à un autre, les écarts maximaux à la moyenne sont respectivement de $8 \cdot 10^{-3}$ et de $1,4 \cdot 10^{-2} \mu m$.

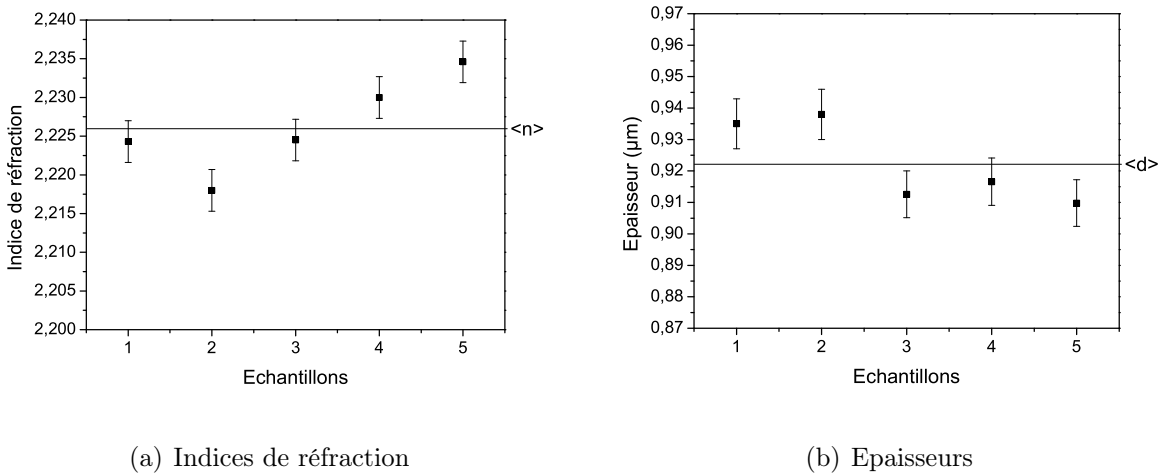


FIG. 5.16 – Indices de réfraction et épaisseurs de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb, 1^{ère} solution précurseur.

De la même manière, plusieurs échantillons ont été réalisés à partir de la deuxième solution précurseur de composition identique à la première (Zr/Ti 36/64 avec 40% d'excès de plomb). La cristallisation de ces films a été réalisée dans les mêmes conditions. L'indice de réfraction et l'épaisseur obtenus sur chaque film sont présentés sur la figure (5.17). L'indice de réfraction et l'épaisseur varient d'un échantillon à un autre, les écarts maximaux à la moyenne sont respectivement de $6 \cdot 10^{-3}$ et de $2,2 \cdot 10^{-2} \mu m$.

En conclusion, l'indice de réfraction et l'épaisseur de films élaborés dans les mêmes conditions (même solution précurseur et traitement thermique identique) diffèrent au maximum d'un film à l'autre de $8 \cdot 10^{-3}$ et de $2,2 \cdot 10^{-2} \mu m$. Cette dispersion de l'indice de réfraction et de l'épaisseur révèle donc un seuil de reproductibilité d'élaboration de films à partir d'une même solution précurseur et avec le même traitement thermique.

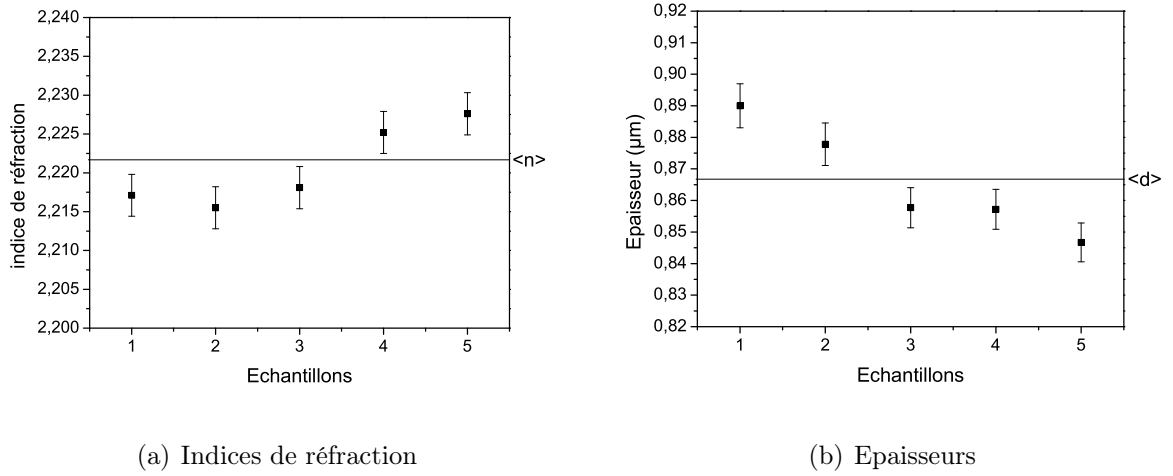


FIG. 5.17 – Indices de réfraction et épaisseurs de films de PZT (36/64) avec 40% d'excès de plomb, 2^{ème} solution précurseur.

5.4.3 Reproductibilité d'élaboration de films de PZT à partir de solutions précurseurs de compositions identiques

Les indices de réfraction moyens et les épaisseurs moyennes ainsi que les écarts maximaux à la moyenne pour les films élaborés à partir des deux solutions précurseurs de même composition sont regroupés dans le tableau (5.3). Ces films, identiques

TAB. 5.3 – Valeurs moyennes et dispersion de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de deux séries de films réalisés à partir de solutions précurseurs de composition identique et dans les mêmes conditions.

Solution précurseur	$\langle n \rangle$	$\max n - \langle n \rangle $
1 ^{ère}	2,226	$8 \cdot 10^{-3}$
2 ^{ème}	2,222	$6 \cdot 10^{-3}$
Solution précurseur	$\langle d \rangle$ (μm)	$\max d - \langle d \rangle $
1 ^{ère}	0,922	$1,4 \cdot 10^{-2}$
2 ^{ème}	0,867	$2,2 \cdot 10^{-2}$

par la composition de leurs solutions précurseurs, présentent des indices de réfraction et des épaisseurs légèrement différentes. Les indices moyens des deux séries d'échantillon diffèrent de $5 \cdot 10^{-3}$ ce qui reste inférieur aux écarts maximaux à la moyenne obtenus sur chaque série d'échantillons (respectivement $8 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-3}$). Les épaisseurs moyennes diffèrent de 55 nm ce qui est environ le double de l'écart

maximal obtenu sur la deuxième série (22 nm). Les résultats obtenus sur les deux séries d'échantillons se recouvrent donc partiellement. En outre, on voit que les différences d'indices de réfraction et d'épaisseurs des couches élaborées à partir des deux solutions ne sont pas plus importantes que celles existant entre des couches élaborées à partir de la même solution ni que celles existant au sein d'une même couche. On peut donc en conclure que ces couches ne sont pas différenciables et que la méthode d'élaboration est reproductible.

5.5 Variation du rapport zirconium sur titane

Dans l'objectif de réaliser un guide d'ondes à saut d'indice monomode à partir de films de PZT, il est nécessaire d'utiliser un film tenant lieu de couche guidante et un film faisant office de couche confinante. La différence d'indice de réfraction entre ces couches doit être faible pour permettre un guidage monomode avec une section de couche guidante suffisamment grande pour que l'injection se fasse avec le minimum de pertes. L'étude suivante a pour but de déterminer l'évolution de l'indice de réfraction de notre matériau avec la modification du rapport Zr/Ti .

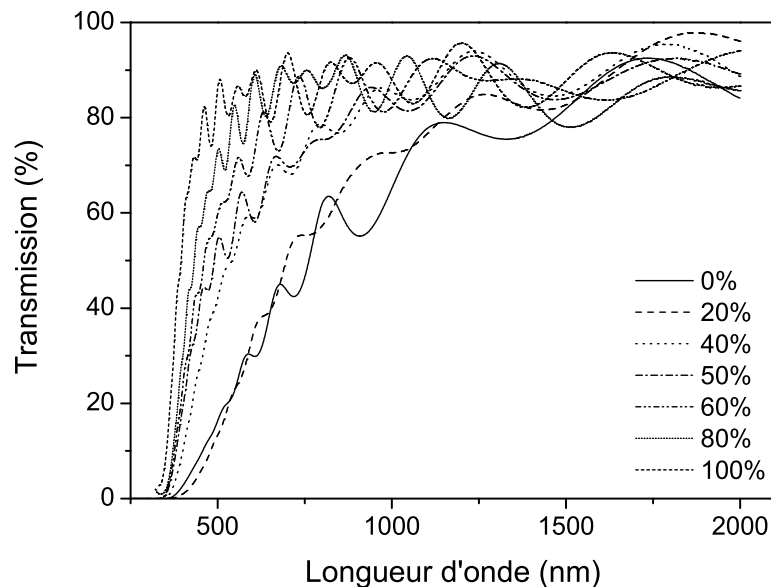


FIG. 5.18 – *Transmission de films de PZT réalisés avec des compositions de zirconium croissante.*

Les films réalisés avec les compositions de Zr/Ti de 00/100 et 20/80 sont de

couleur blanche et d'un aspect opalescent, les autres films sont de couleur jaune et d'aspect plus limpide. Les spectres de transmission obtenus sur ces échantillons sont présentés sur la figure (5.18). Les transmissions des différents échantillons sont comparables dans le proche infra-rouge. Dans le visible, on distingue plusieurs évolution des transmission selon la composition. Les spectres réalisés sur les films de PZT de composition 60/40, 80/100 et 100/00 montrent la plus grande transparence dans le visible. Ces films sont partiellement ou totalement en phase pyrochlore, l'absence de grains observables au microscope électronique à balayage dans la phase pyrochlore est peut être à l'origine de la moindre diffusion dans ces couches de PZT. En ce qui concerne les films cristallisés en phase pérovskite, on observe une plus faible transmission dans le visible des échantillons réalisés avec des rapports Zr/Ti de 00/100, 20/80. Ces diminutions de transparence dans le visible peuvent probablement s'expliquer par la différence de structure microscopique entre ces compositions différentes observées au microscope électronique à balayage (section 4.2). La variation de l'énergie de gap de transition électronique directe observée sur ces spectres de transmission est comprise entre 3,3 eV et 3,6 eV.

Des mesures M-lines ont été effectuées sur ces échantillons. Nous avons rencontré des difficultés d'indexation des modes sur la plupart des spectres excepté pour les compositions de 20%, 30% et de 40% de zirconium. Aussi avons-nous réalisé des échantillons avec un taux de zirconium variant de 32% à 48% avec un pas de 2%. Un spectre M-lines de chaque série d'échantillons est présenté en annexe (B) accompagné des courbes d'indexation. Les indices de réfraction et les épaisseurs des films mesurés avec une variation du rapport Zr/Ti par pas de 2% sont présentés sur les figures (5.19) et (5.20).

On observe une faible variation de l'indice de réfraction en fonction du rapport zirconium sur titane, la variation maximale de l'indice de réfraction est de $5,5 \cdot 10^{-2}$ et de 220 nm pour l'épaisseur. Ces différences sont supérieures aux seuils de reproductibilité de fabrication déterminés précédemment, il est donc possible de réaliser des films de PZT d'indices de réfraction différents en jouant sur le rapport Zr/Ti de manière fiable.

En combinant les résultats obtenus sur les trois séries d'échantillons qui ont été élaborées avec une variation du rapport zirconium sur titane, à savoir les séries élaborées à 650°C et 700°C avec un pas de 10% à 20% et la série élaborée à 700°C avec un pas de 2%. Nous obtenons les figures (5.21) qui représente l'évolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur en fonction de la variation du taux de zirconium. Pour des variations de composition plus importantes, on observe une chute de l'indice de réfraction de 2,24 à 1,95. Ce résultat est confirmé par deux mesures indépendantes sur deux échantillons de même stœchiométrie. On remarque également

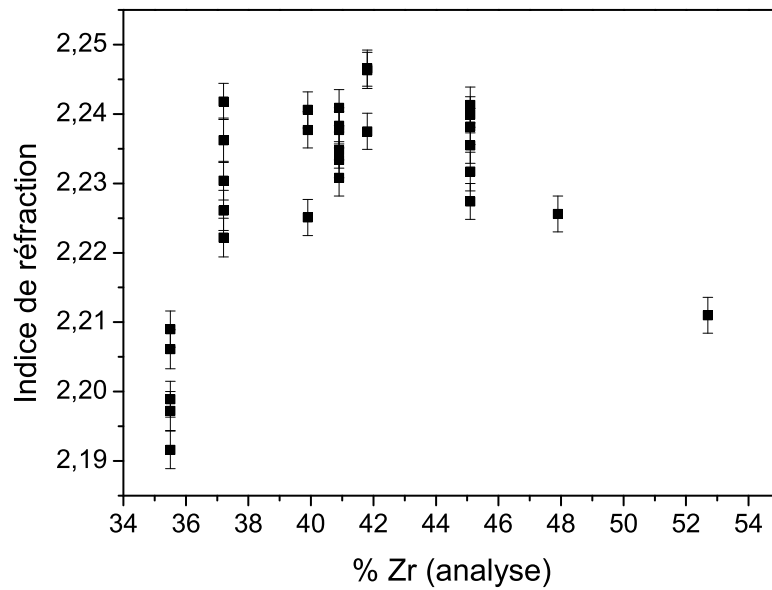


FIG. 5.19 – Indices de réfraction de films de PZT avec 40% d'excès de plomb réalisés avec un rapport Zr/Ti compris entre 32% et 52%.

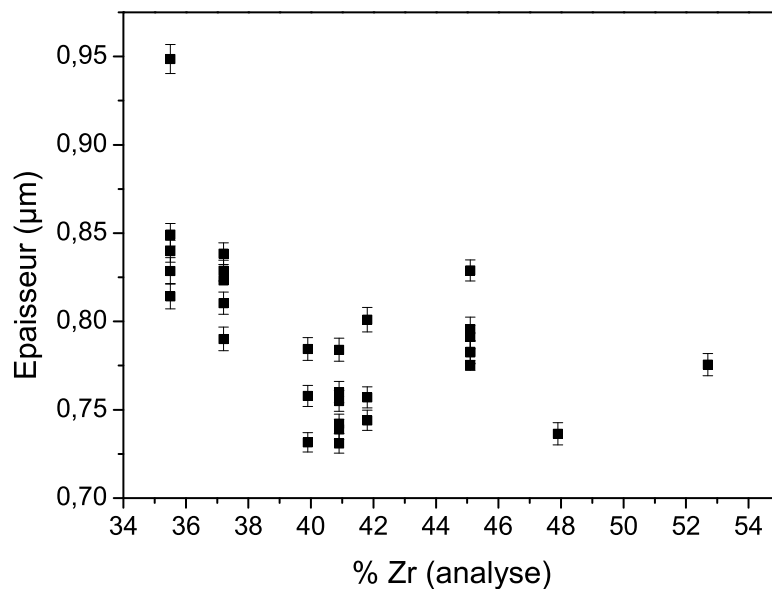


FIG. 5.20 – Epaisseurs de films de PZT avec 40% d'excès de plomb réalisés avec un rapport Zr/Ti compris entre 32% et 52%.

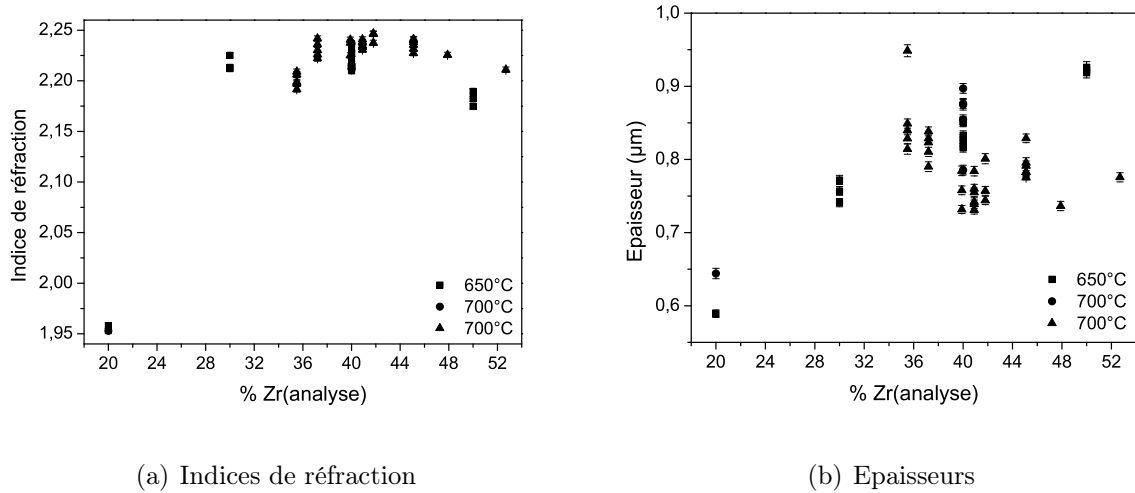


FIG. 5.21 – Indices de réfraction et épaisseurs de films de PZT avec 40% d'excès de plomb réalisés avec un rapport Zr/Ti compris entre 20% et 52%.

une augmentation de l'épaisseur avec la quantité de zirconium, due à l'augmentation de la viscosité de la solution précurseur.

Cette étude de l'influence du rapport zirconium sur titane a montré qu'il est possible d'obtenir une variation de l'indice de réfraction par une modification de la stoechiométrie. La variation d'indice de réfraction peut être supérieure au seuil de reproductibilité d'élaboration des couches de PZT. Nous pouvons donc considérer qu'il est possible d'élaborer des films de manière fiable avec des indices de réfraction suffisamment différents pour réaliser une structure guidante monomode par un empilement de films de compositions différentes. La réalisation d'une structure de type guide d'ondes plan monomode à partir de films de PZT en phase pérovskite semble possible avec par exemple une gaine dans un PZT en phase pérovskite de rapport zirconium sur titane 35% et un coeur de rapport Zr/Ti de 41%. Cependant la réalisation d'un tel guide d'ondes entraînerait de multiples recuits des films de PZT cristallisés. Ces nombreux recuits pouvant engendrer des modifications des couches de PZT.

5.6 Observation de la propagation guidée dans des structures réalisés par gravure humide

Nous avons étudié les possibilités de propagation guidée dans des guides d'ondes réalisés par photolithographie et gravure chimique de films de PZT (36/64) avec 40%

d'excès de plomb. Afin de réaliser le couplage de la lumière dans les structures gravées nous avons utilisé le coupleur à prisme du dispositif M-lines. Le prisme est pressé contre le substrat comportant les guides d'ondes. La hauteur de l'ensemble guide d'ondes-prisme est ajustée par rapport au faisceau laser pour permettre l'injection dans le guide souhaité. L'injection dans un guide d'ondes est réalisée en se plaçant à un angle synchrone par un déplacement du moteur pas à pas (figure 5.22). La lumière diffusée a été enregistrée sur une plaque photographique.

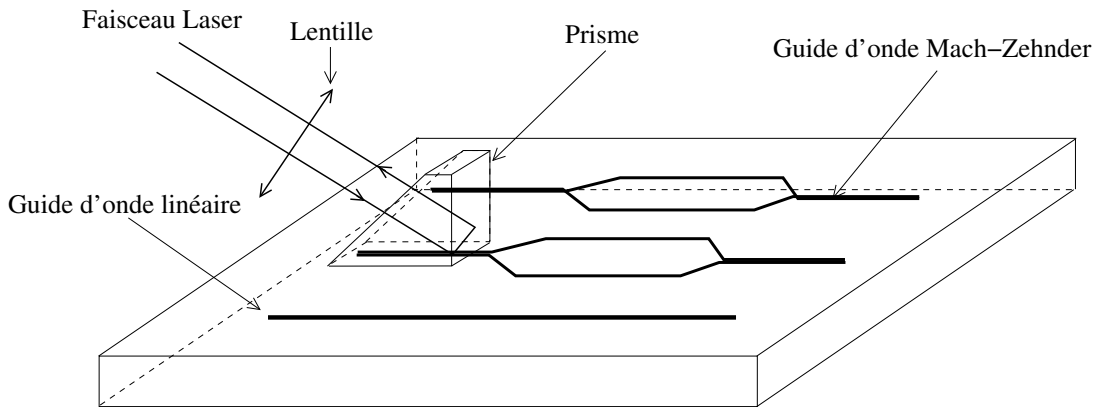


FIG. 5.22 – Couplage par prisme dans un guide d'ondes du type Mach-Zehnder.

Le couplage dans un guide d'ondes de type Mach-Zehnder (schéma 5.23) a été réalisé. La propagation guidée a été observée indirectement par l'observation de

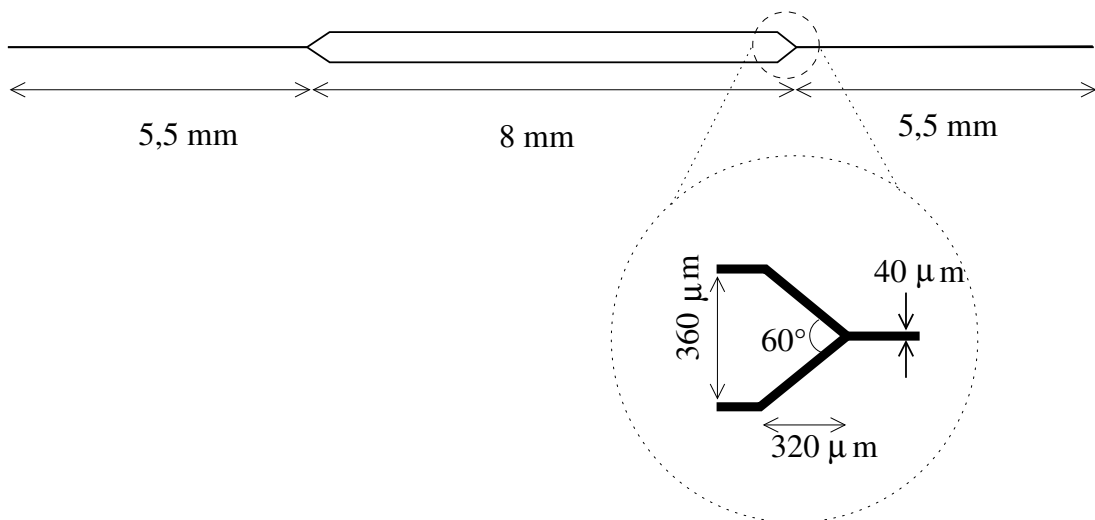


FIG. 5.23 – Dimensions du guide d'ondes du type interféromètre Mach-Zehnder.

la lumière diffusée à l'extérieur lors de la propagation dans le guide d'ondes. En

supposant que la lumière diffusée soit proportionnelle à la lumière guidée l'observation de celle-ci met en évidence la propagation guidée sur la longueur du guide. Le prisme occulte une partie du guide d'ondes aussi n'observons nous qu'une partie de la propagation dans les bras centraux et dans une extrémité linéaire (figure 5.24).

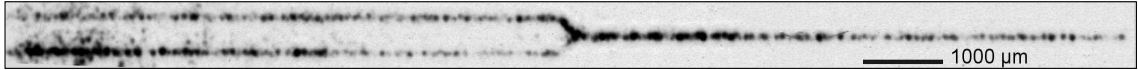


FIG. 5.24 – Photographie de la lumière diffusée lors de la propagation guidée dans un interféromètre de type Mach-Zehnder.

La variation de l'intensité diffusée en fonction de la distance parcourue est présentée sur la courbe (5.25). Il s'agit d'un enregistrement réalisé dans l'extrémité du guide. On observe une décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse avec la distance de propagation ainsi que des fluctuations d'intensité importantes. Cette lumière diffusée correspond à des pertes optiques lors de la propagation. La technique

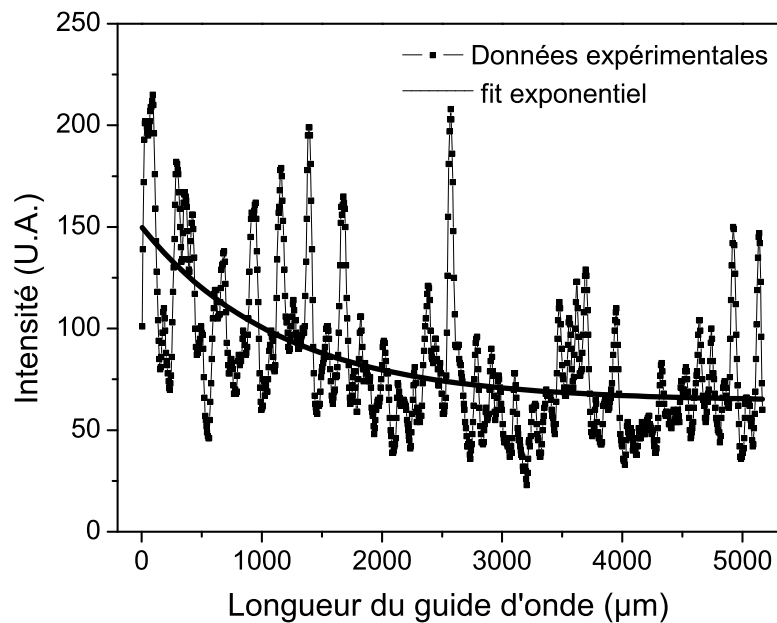


FIG. 5.25 – Intensité diffusée en fonction de la distance parcourue dans le guide d'ondes.

de photographie chimique ne nous a pas permis de d'obtenir une valeur absolue des pertes optiques car nous ne maîtrisons pas l'étape de développement.

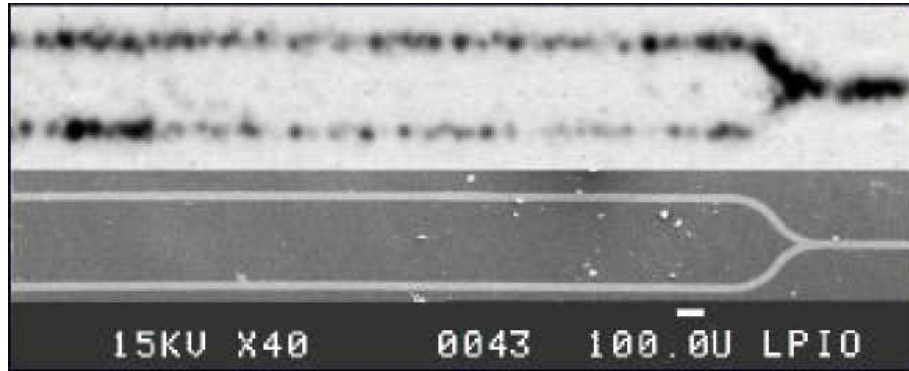


FIG. 5.26 – *Observation de la lumière diffusée lors de la propagation guidée et image au Microscope Electronique à Balayage de l'embranchement du guide d'ondes Mach-Zehnder.*

Sur la figure (5.26) est représenté un gros plan du guide d'ondes dans lequel la lumière est guidée ainsi qu'une image réalisée au Microscope Électronique à Balayage de la zone de propagation. On observe des fluctuations d'intensité importantes au niveau de l'embranchement des deux bras.

Conclusion

L'objectif de ma thèse était de mettre au point des techniques expérimentales nécessaires à la réalisation et à la caractérisation de couches minces de PZT susceptible d'être utilisées pour la réalisation de guides d'ondes. Le travail de recherche s'est déroulé selon plusieurs directions : l'élaboration et la caractérisation structurale de films minces de PZT, la mise en place d'un banc de caractérisation M-lines, la caractérisation optique de films de PZT et la réalisation de guides d'ondes à partir de ces films.

Les films de PZT ont été élaborés par une technique de dépôt chimique en solution sur substrat de verre Corning 1737F. Des couches d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été obtenues avec une quasi absence de fractures. Des films de PZT cristallisés en phase pérovskite ont été réalisés pour des rapports Zr/Ti allant de 00/100 à 50/50. Il a été observé une zone de diffusion dans le substrat de verre qui démontre la migration de certains éléments chimiques du PZT. Cette diffusion, outre la perte des éléments chimiques comme le plomb préjudiciable à la formation de la phase pérovskite, peut engendrer des modifications sur les conditions aux limites film/substrat perturbant le guidage optique.

Un dispositif M-lines a été mis en place dans le but de mesurer l'indice de réfraction et dans une moindre mesure l'épaisseur des films de PZT, la connaissance précise de l'indice de réfraction des films en fonction des paramètres d'élaboration devant nous permettre de concevoir un guide d'ondes monomode. Nous avons conçu et développé les dispositifs mécanique (coupleur à prisme, automatisation), optique (prisme, lentille) et électronique (détecteur, acquisition) du banc de mesure M-lines permettant d'atteindre les performances nécessaires à la détermination fine de l'indice de réfraction et de l'épaisseur. Les procédures d'alignement ont été définies ainsi que la détermination de l'erreur sur l'origine des angles.

Une fois le dispositif expérimental fonctionnel, nous avons été confrontés à un problème concernant l'analyse des mesures. En effet, les incertitudes sur l'ordre des modes mesurés conduisaient à des incertitudes importantes sur l'indice de réfraction et l'épaisseur. Afin de lever cette ambiguïté, nous avons recherché un critère per-

mettant la détermination de l'ordre des modes mesurés. L'approximation de l'ordre des modes donnée par M. Matyáš [64] ne nous ayant pas donné satisfaction nous avons proposé un critère basé sur l'utilisation d'un estimateur testant la cohérence des valeurs d'indice de réfraction et d'épaisseur calculées à partir d'un spectre mesuré. Nous avons évalué numériquement ce critère et prouvé son efficacité dans le cadre du modèle du guide d'ondes plan à saut d'indice tant que le bruit ne dépasse pas $0,1^\circ$. Le problème de l'indexation résolu, une méthode d'optimisation basée sur l'algorithme du simplexe donnant le couple de valeurs d'indice et d'épaisseur permettant d'obtenir les modes les plus proches des modes mesurés a été mis au point. Mon attention s'est également portée sur la précision des résultats obtenus par la méthode M-lines à travers l'étude la plus complète possible des sources d'erreurs expérimentales. La détermination des incertitudes de notre montage associée au calcul d'erreur à partir de l'équation de dispersion des guides d'ondes plans a conduit à la détermination des incertitudes sur l'indice de réfraction et sur l'épaisseur.

La caractérisation des films de PZT par spectroscopie M-lines a mis en évidence l'effet du traitement thermique lors de la cristallisation des films sur les propriétés de guidage des films de PZT. Le traitement thermique avec refroidissement lent a été retenu afin d'obtenir des films en accord avec le modèle du guide d'ondes plan à saut d'indice. Il est cependant apparu que la résolution des mesures M-lines sur films de PZT en phase pérovskite était réduite par rapport à des mesures sur des films moins diffusants comme des films de PZT en phase pyrochlore ou des films de ZnO.

Nous avons étudié l'homogénéité des films de PZT et la reproductibilité d'élaboration de films à partir d'une solution précurseur. Nous avons montré que la variabilité des indices de réfraction et des épaisseurs au sein d'un film de PZT était comparable à celle entre plusieurs films élaborés à partir d'une même solution précurseur. Dans les deux cas, nous avons obtenu un écart maximal à la moyenne pour l'indice de réfraction de $8 \cdot 10^{-3}$. La reproductibilité d'élaboration a été démontrée par la comparaison de films issus de deux solutions précurseurs de compositions identiques. Les indices de réfraction moyens de ces deux séries de films diffèrent de $5 \cdot 10^{-3}$, cette valeur reste inférieure aux écarts maximaux à la moyenne de $8 \cdot 10^{-3}$.

L'étude de l'influence du rapport zirconium sur titane sur l'indice de réfraction des films de PZT a montré qu'il est possible d'obtenir une variation de l'indice de réfraction par une modification de la stœchiométrie. La variation d'indice de réfraction est supérieure au seuil de reproductibilité d'élaboration des couches de PZT. Nous obtenons une variation de l'indice de réfraction maximale de $5,5 \cdot 10^{-2}$ pour une variation de composition de 6% pour un seuil de reproductibilité donné par l'écart maximal à la moyenne de $8 \cdot 10^{-3}$. Nous pouvons donc considérer qu'il est possible

d'élaborer des films de manière fiable avec des indices de réfraction suffisamment différents pour réaliser une structure guidante monomode par un empilement de films de compositions différentes.

D'autre part, des structures guidantes de type linéaire et interféromètre Mach-Zehnder ont été obtenues au laboratoire par photolithographie et gravure chimique. Cette méthode «bon marché» nous a permis d'obtenir des guides d'ondes avec des largeurs allant de $10\ \mu\text{m}$ à $100\ \mu\text{m}$, des épaisseurs de l'ordre du micromètre et des longueurs de $19\ \text{mm}$. Les rapports de gravure verticaux/horizontaux sont proches des valeurs attendues pour une technique de gravure humide (1/1). De plus, une rugosité latérale a été observée sur les bordures des guides gravés avec une amplitude de rugosité de l'ordre du micromètre. La nature isotrope de la gravure chimique limite donc la résolution de gravure des guides d'ondes, une technique de gravure physique comme la gravure ionique devrait permettre d'obtenir des structures de meilleure qualité. A l'aide du coupleur à prisme du banc de spectroscopie M-lines, nous avons réalisé le couplage dans ces guides d'ondes multimodes et observé leur capacité à guider la lumière sur une dizaine de millimètres.

L'état d'avancement de ce travail de recherche nous permet d'envisager quelques perspectives à moyen terme. Une modification du protocole d'élaboration des films de PZT peut être envisagée dans le but d'augmenter la reproductibilité de fabrication (contrôle de l'hygrométrie de la solution, utilisation d'une couche barrière entre le substrat et le film de PZT pour limiter la diffusion observée).

La mesure d'éventuels effets électro-optiques nécessite l'utilisation d'électrodes transparentes (de ZnO ou de ITO) et d'indice de réfraction inférieur à celui du PZT afin de permettre d'appliquer un champ électrique tout en conservant les conditions de guidage optique. A l'aide du banc de caractérisation M-lines, les effets électro-optiques pourraient être quantifiés par le décalage angulaire des modes guidés lors de l'application d'une tension.

Au cours de l'étude, nous avons été confronté à des couches non mesurables ou à des films dont les spectres n'ont pas pu être interprétés dans le cadre du modèle du guide d'ondes plan à saut d'indice. Il serait souhaitable de lever ces indéterminations afin de confronter les résultats avec le protocole d'élaboration et d'améliorer ce dernier. Les films non mesurables par M-lines sont des films réalisés par un protocole de dépôt et de cristallisation multiples. L'état de surface rugueux de ces couches minces est probablement la cause de cette difficulté.

En ce qui concerne les films dont les spectres n'ont pu être analysés, nous supposons que les difficultés d'interprétation peuvent avoir deux origines. Tout d'abord, la diffusion de certains éléments chimiques comme le plomb pourrait modifier le pro-

fil d'indice de réfraction (apparition d'un gradient d'indice de réfraction). Pour tester cette hypothèse il pourrait être intéressant de réaliser des mesures par Spectroscopie de Retrodiffusion de Rutherford (RBS) et déterminer ainsi la répartition des éléments chimiques en fonction de la profondeur dans les couches minces de PZT. D'autre part, la diffusion de la lumière par des structures de petite taille pourrait perturber la propagation guidée. Cet effet de la diffusion a été constaté lors de la comparaison entre les valeurs obtenues à partir d'un spectre réalisé sur un film de PZT en phase pérovskite et d'un spectre obtenu sur un film de PZT en phase pyrochlore. Nous avons observé un bruit important et des pics plus larges sur les films en phase pérovskite entraînant une diminution de la précision de la mesure. La compréhension des effets de la diffusion sur les spectres M-lines nécessiterait des développements théoriques importants faisant appel à une analyse statistique des structures microscopiques présentes dans les films de PZT.

Enfin, en ce qui concerne les guides d'ondes, il faut noter que la réalisation d'un guide d'ondes monomode par un empilement de films de PZT de composition différente du type couche confinante/couches guidante/couche confinante entraîne des recuits multiples susceptibles de modifier les films déjà cristallisés. La caractérisation de ces structures par M-lines nécessiterait le développement d'un modèle multicouche à saut d'indice. De plus, la réalisation de structures guidantes à partir de nos films de PZT par gravure ionique devrait permettre d'effectuer un net progrès dans la qualité des guides d'ondes. Enfin, il serait souhaitable d'effectuer des mesures de pertes optiques en propagation guidée pour qualifier les films les moins absorbants pour la réalisation de guide d'ondes.

Annexes

Annexe A

Masque de lithographie

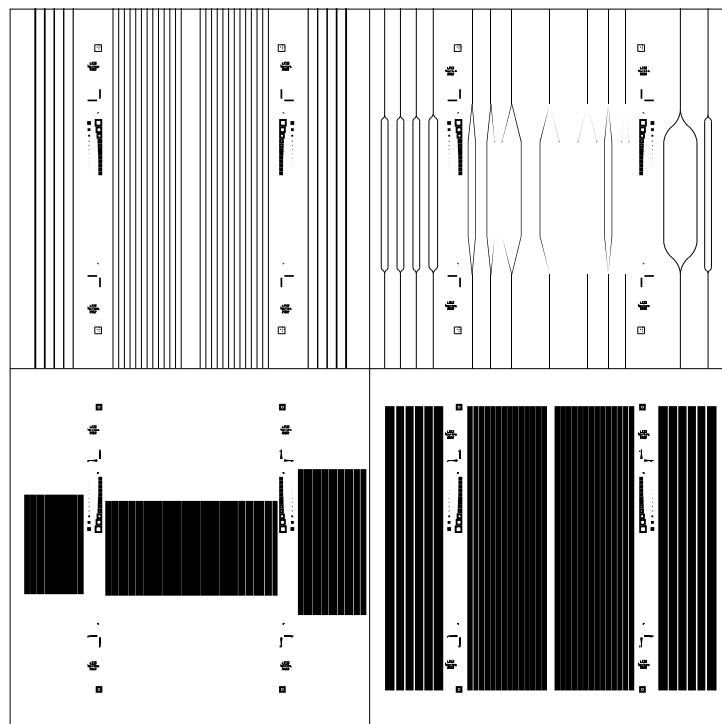


FIG. A.1 – *Masque de lithographie.*

Annexe B

Mesures M-lines sur des films de PZT avec une variation du rapport Zirconium sur Titane

B.1 Spectres M-lines et courbes d'indexation réalisés sur PZT cristallisés à 650°C

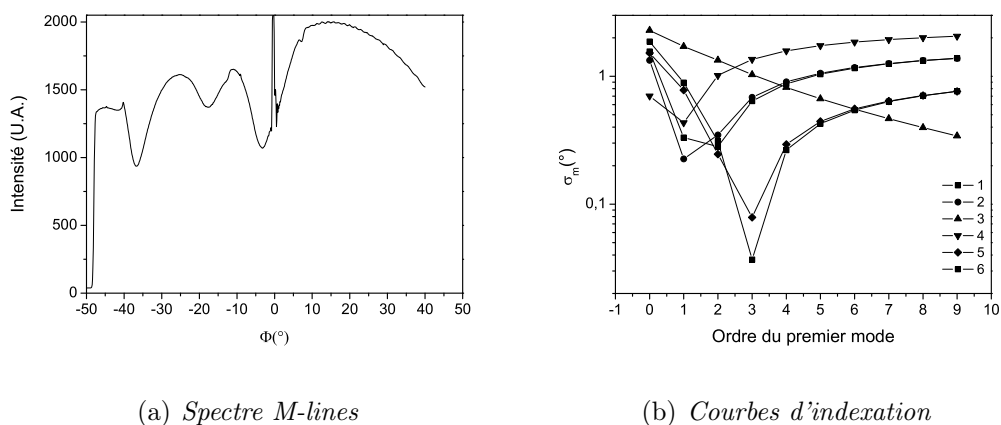


FIG. B.1 – Rapport zirconium sur titane 00/100

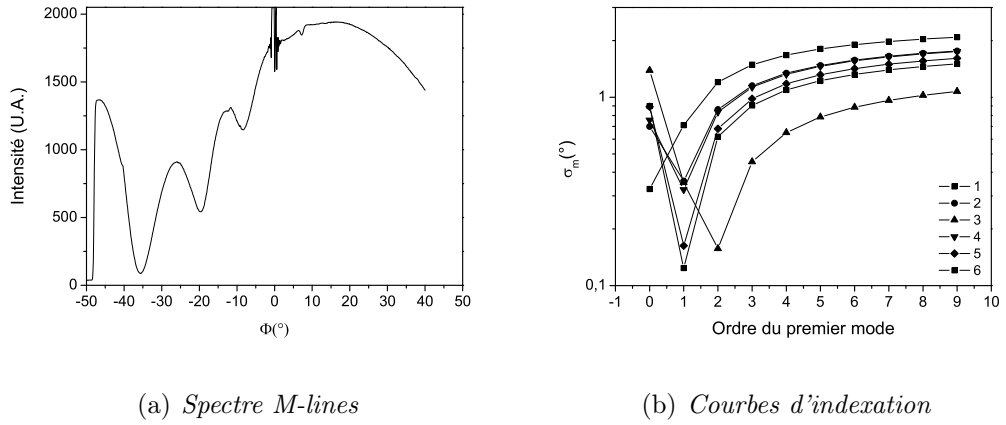


FIG. B.2 – Rapport zirconium sur titane 20/80

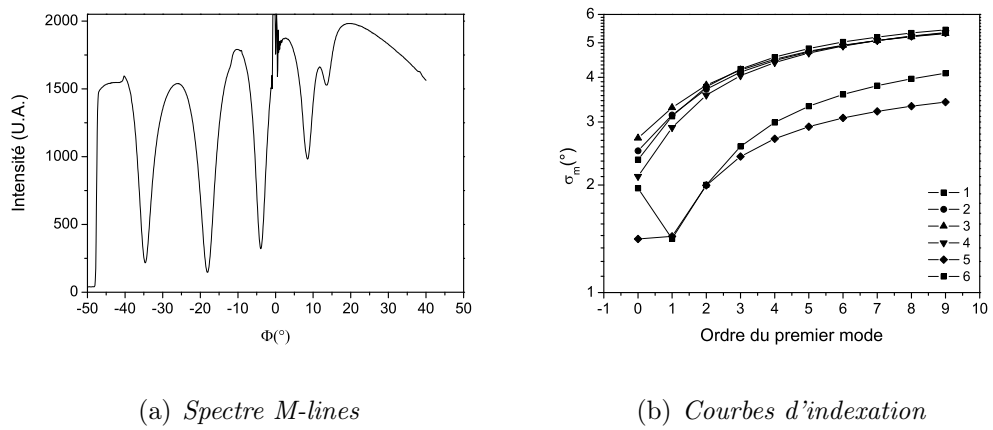


FIG. B.3 – Rapport zirconium sur titane 40/60

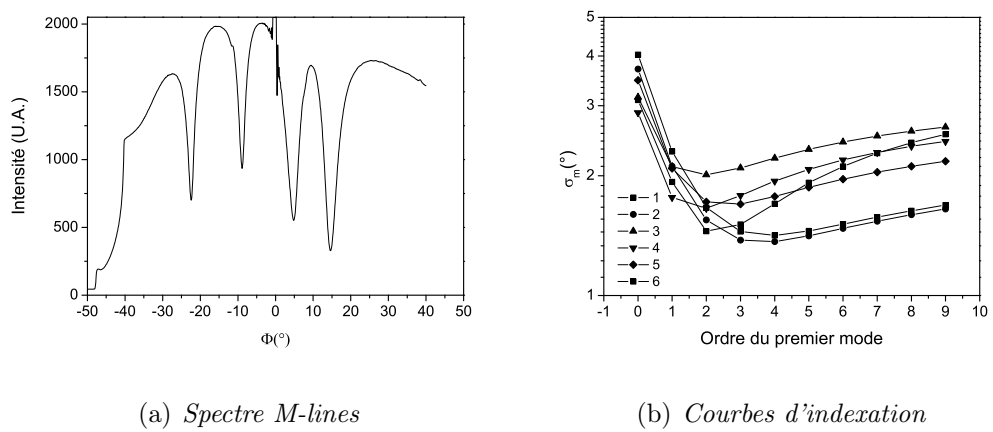
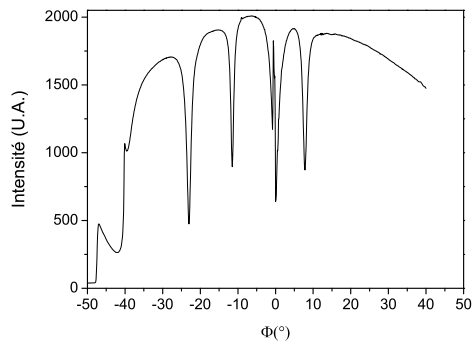
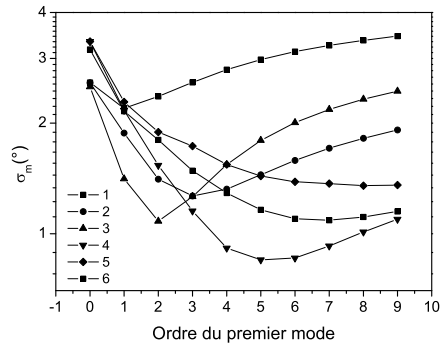


FIG. B.4 – Rapport zirconium sur titane 50/50

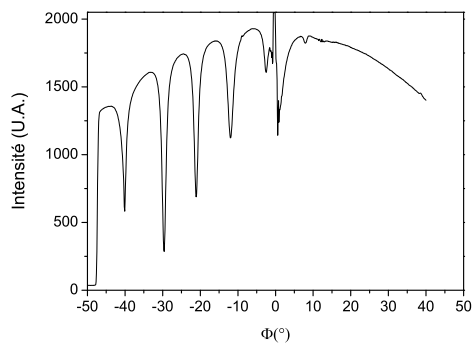


(a) Spectre M-lines

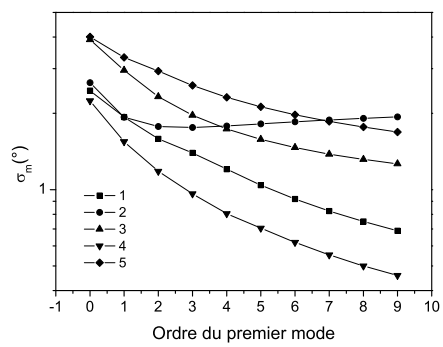


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.5 – Rapport zirconium sur titane 60/40

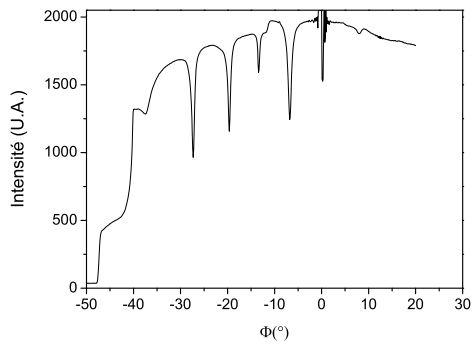


(a) Spectre M-lines

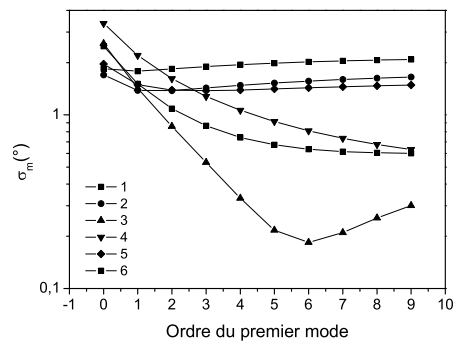


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.6 – Rapport zirconium sur titane 80/20



(a) Spectre M-lines



(b) Courbes d'indexation

FIG. B.7 – Rapport zirconium sur titane 100/00

B.2 Spectres M-lines et courbes d'indexation réalisés sur PZT cristallisés à 700°C

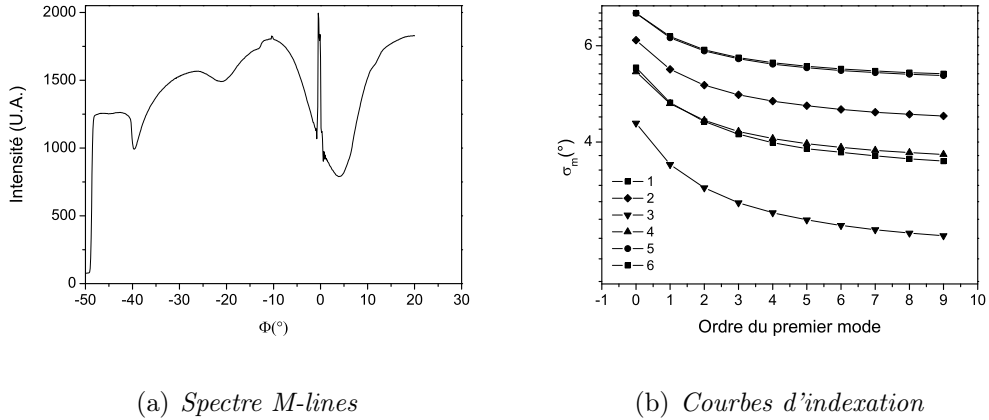


FIG. B.8 – Rapport zirconium sur titane 00/100

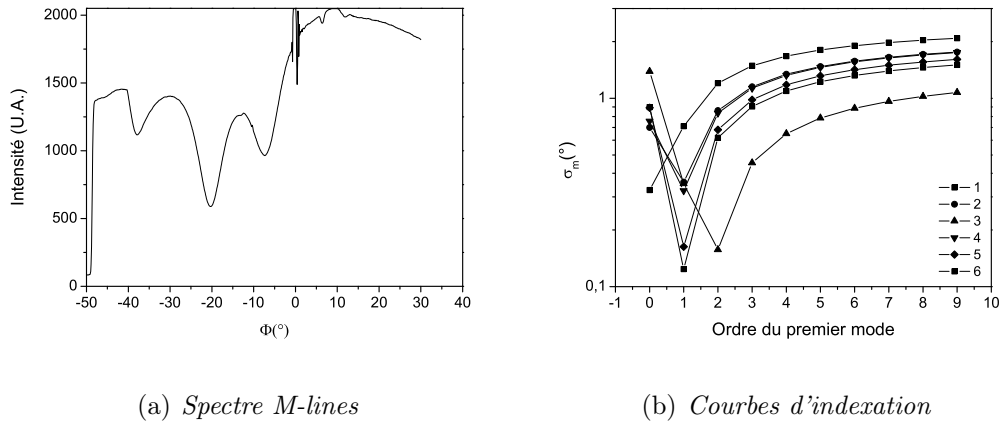


FIG. B.9 – Rapport zirconium sur titane 20/80

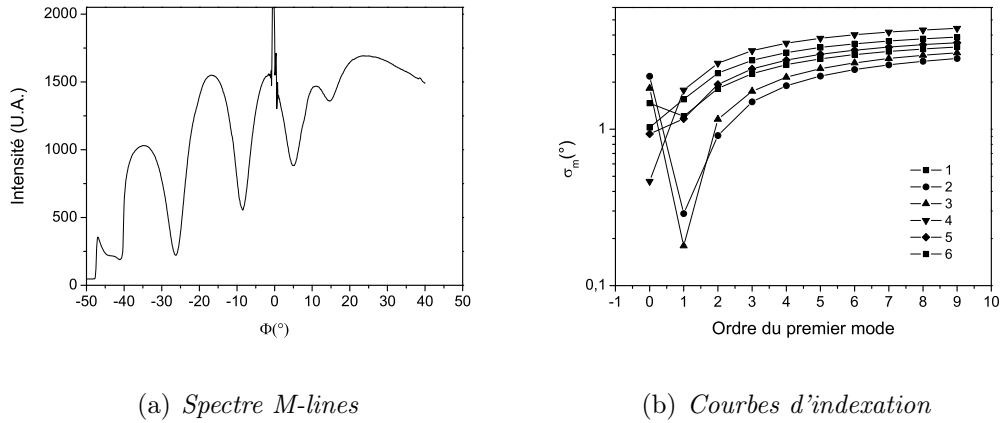


FIG. B.10 – Rapport zirconium sur titane 30/70

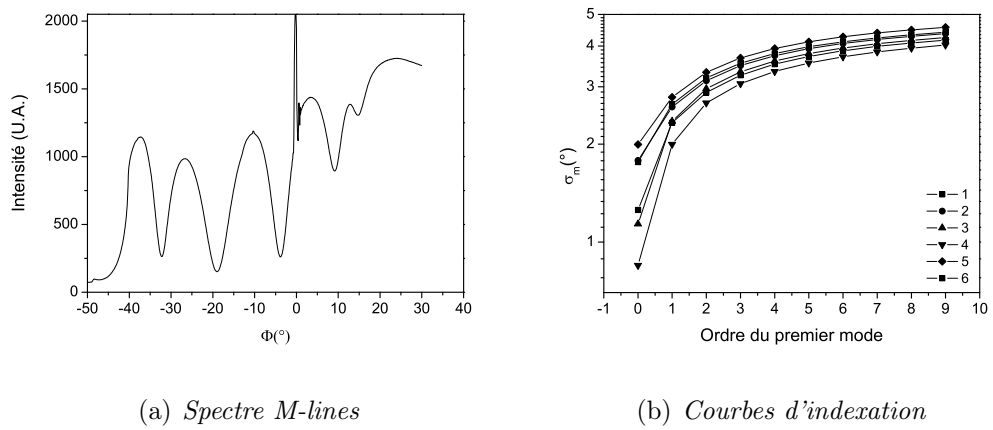


FIG. B.11 – Rapport zirconium sur titane 40/60

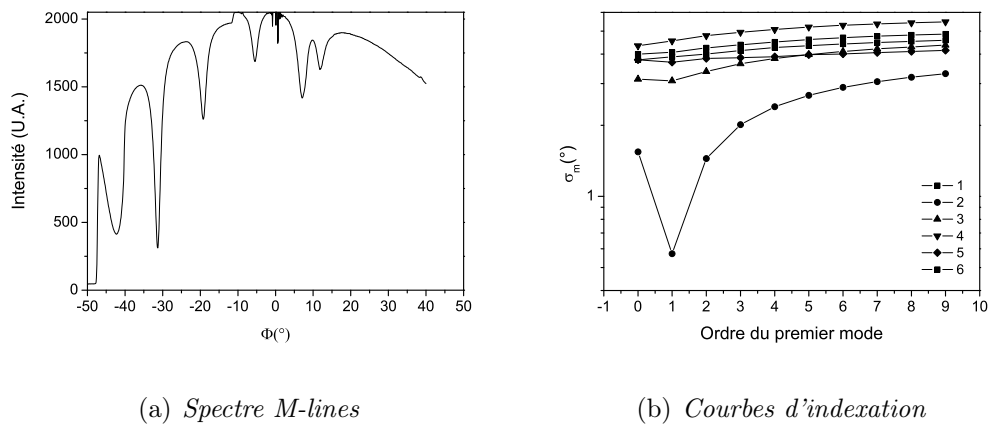
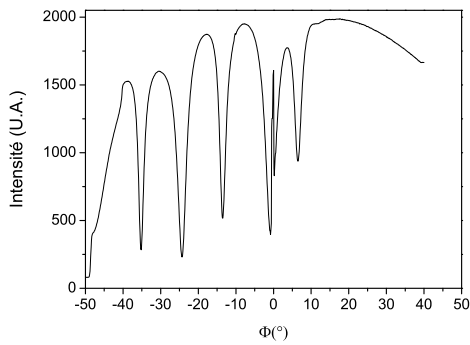
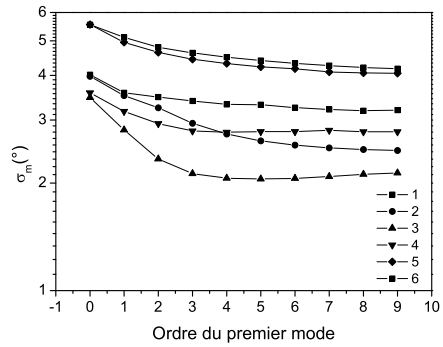


FIG. B.12 – Rapport zirconium sur titane 50/50

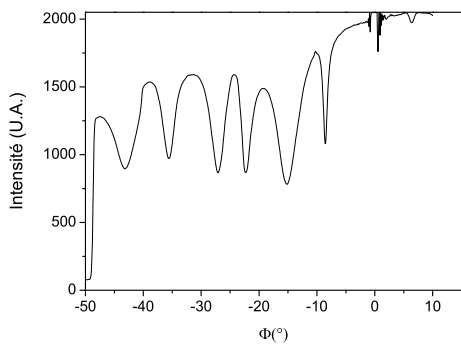


(a) Spectre M-lines

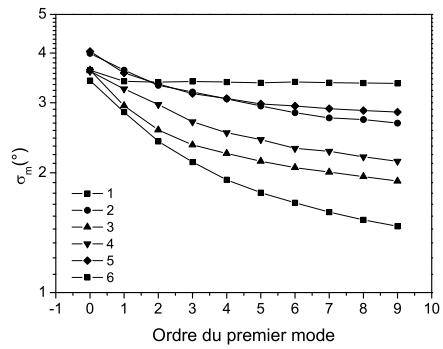


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.13 – Rapport zirconium sur titane 60/40

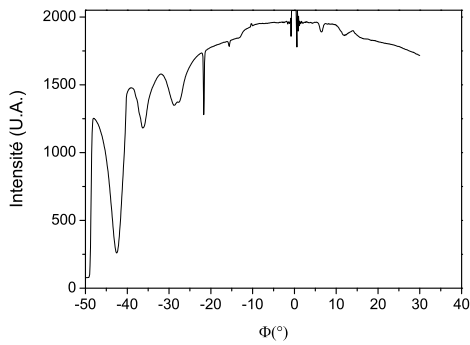


(a) Spectre M-lines

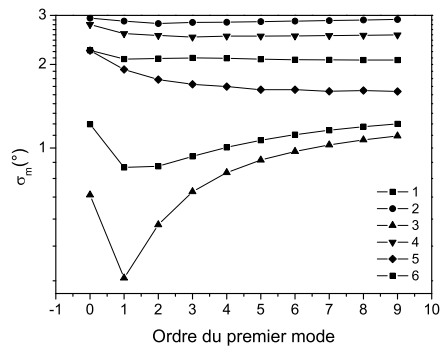


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.14 – Rapport zirconium sur titane 80/20



(a) Spectre M-lines



(b) Courbes d'indexation

FIG. B.15 – Rapport zirconium sur titane 100/00

B.3 Spectres M-lines et courbes d'indexation réalisés sur PZT cristallisés à 700°C pas de 2%

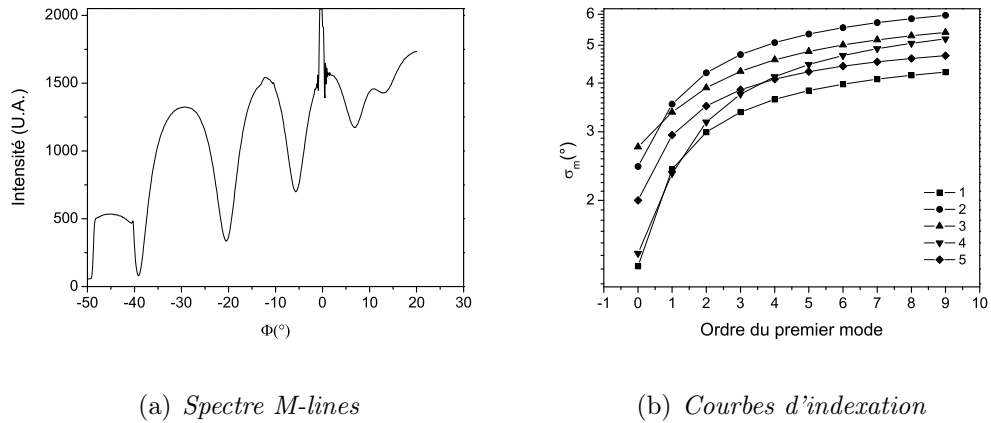


FIG. B.16 – Rapport zirconium sur titane 32/68

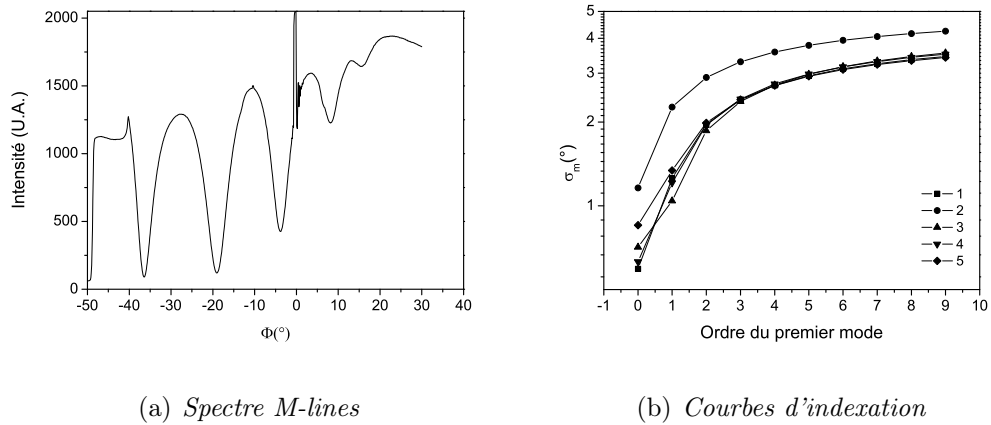
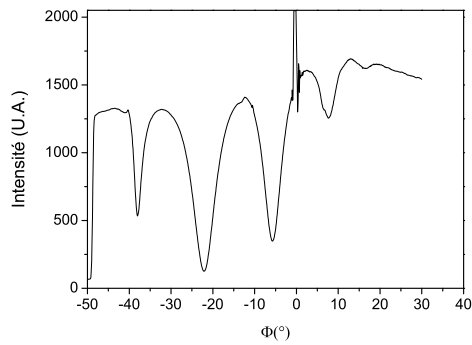
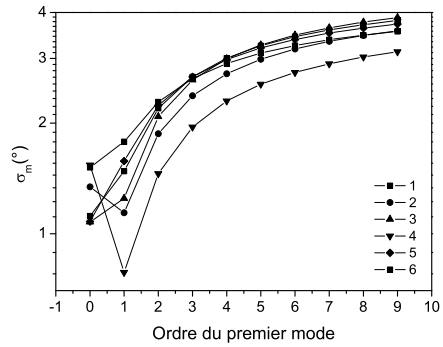


FIG. B.17 – Rapport zirconium sur titane 34/66

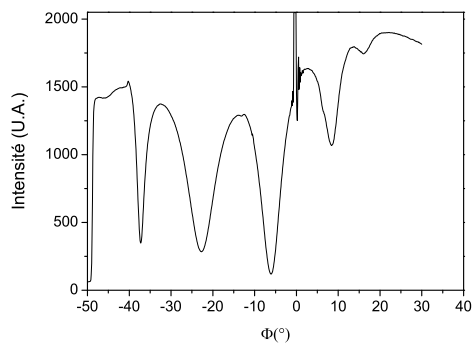


(a) Spectre M-lines

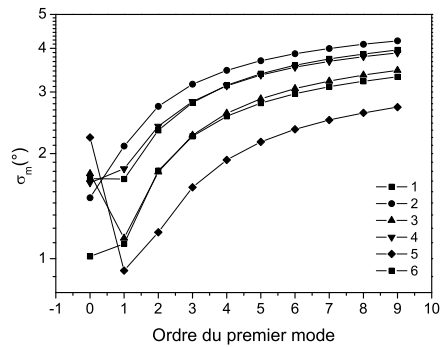


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.18 – Rapport zirconium sur titane 36/64

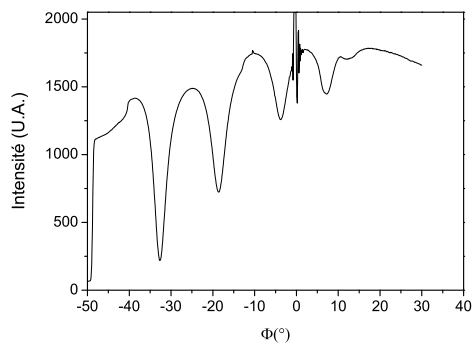


(a) Spectre M-lines

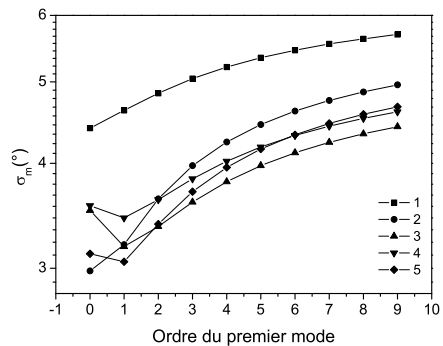


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.19 – Rapport zirconium sur titane 38/62

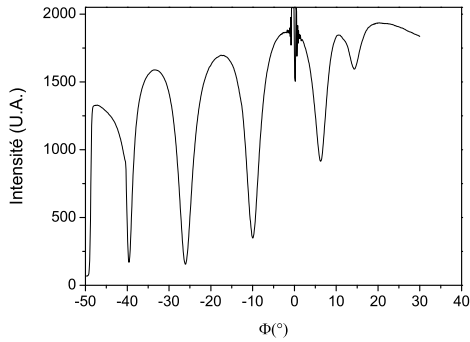


(a) Spectre M-lines

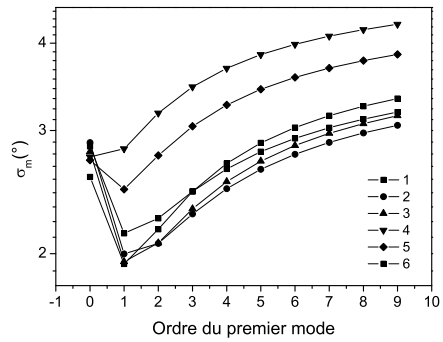


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.20 – Rapport zirconium sur titane 40/60

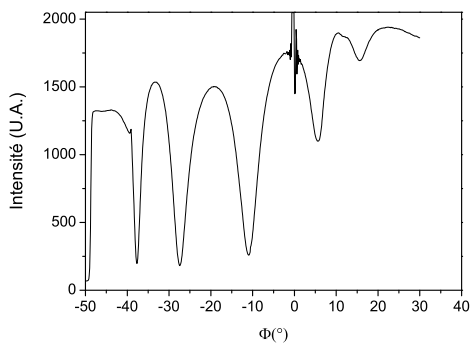


(a) Spectre M-lines

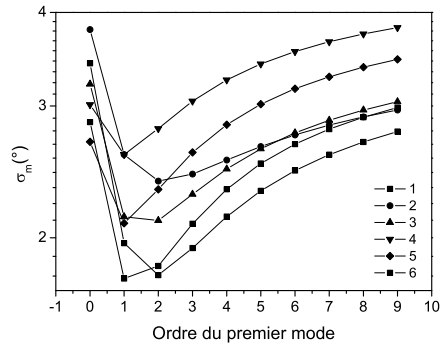


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.21 – Rapport zirconium sur titane 42/58

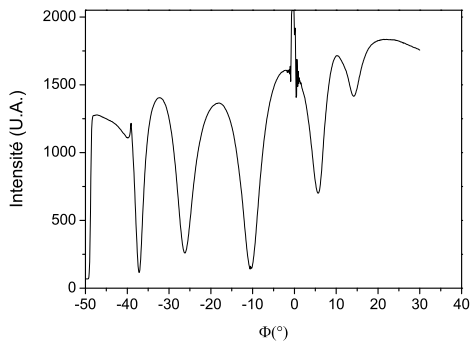


(a) Spectre M-lines

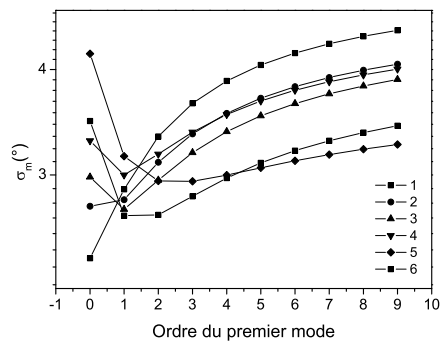


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.22 – Rapport zirconium sur titane 44/56

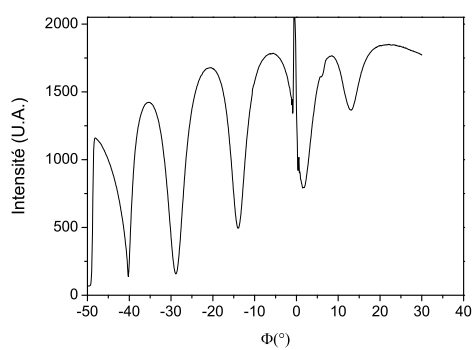


(a) Spectre M-lines

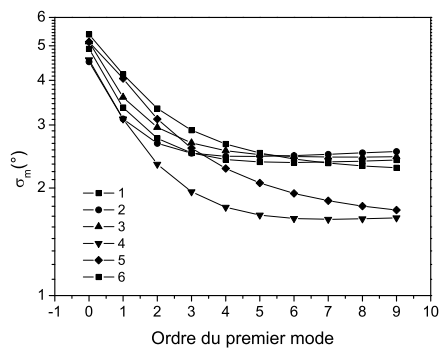


(b) Courbes d'indexation

FIG. B.23 – Rapport zirconium sur titane 46/54



(a) *Spectre M-lines*



(b) *Courbes d'indexation*

FIG. B.24 – *Rapport zirconium sur titane 48/52*

Bibliographie

- [1] C. Cornic. *Réalisation par gravure RIBE de guides optiques en polyimide. Contribution à leur caractérisation dans un modulateur électrooptique.* PhD thesis, Université de Limoges, France, 2003.
- [2] P. E. Shames, P. Chen Sun, and Y. Fainman. Modeling of scattering and depolarizing electro-optic. i. characterization of lanthanum-modified lead zirconate titanate. *Applied Optics*, 37(17) :3717–3725, 1998.
- [3] K. Nashimoto. PLZT thin film optical waveguides and devices. *www.nozomi-photonics.com/Nozomi/WhitePaper.pdf*, 2003.
- [4] K. Wasa. Thin film technology as a material engineering. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 20(1e2) :1–18, 2001.
- [5] B. G. Potter, M. B. Sinclair, and D. Dimos. Electro-optical characterization of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films by waveguide refractometry. *Applied Physics Letters*, 63(16) :2180–2182, October 1993.
- [6] P. E. Shames, P. Chen Sun, and Y. Fainman. Modeling of scattering and depolarizing electro-optic. ii. device simulation. *Applied Optics*, 37(17) :3726–3734, 1998.
- [7] E. Dogheche and D. Rèmesiens. Design concept of single-mode three dimensional $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films waveguide structures for integrated optics applications. *Integrated Ferroelectrics*, 23 :99–111, 1999.
- [8] A. Sternberg. Transparent ferroelectric ceramics : Properties and applications. *Ferroelectrics*, 91 :53–67, 1989.
- [9] C. Urlacher, O. Marty, J. C. Plenet, J. Serughetti, and J. Mugnier. Structural and microstructural analyses of sol-gel lead titanate optical planar waveguides. *Thin Solid Films*, 349 :61–66, 1999.
- [10] C. E. Land, M. A. Butler, and S. J. Martin. New devices using ferroelectric thin films. *Journal of Lightwave Technology*, 20(1) :114–119, January 2002.
- [11] F. Jona and G. Shirane. *Ferroelectric crystals*. Pergamon Press, 1962.
- [12] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 1998. ISBN : 2-10-003267-4.

-
- [13] P. Papon, J. Leblond, and Paul H. E. Meijer. *Physique des transitions de phases*. Dunod, 1999. ISBN : 2-10-004388-9.
- [14] E. A. Little. Dynamic behavior of domain walls in barium titanate. *Physical Review*, 98 :978–984, 1955.
- [15] D. A. Cameron. *IBM journal of research and development*, 1 :1–, 1957.
- [16] R. V. Peacock. PhD thesis, London, 1958.
- [17] R. C. Miller. Some experiments on the motion of 180° domain walls in $BaTiO_3$. *Physical Review*, 111 :736–739, 1958.
- [18] G. Haertling. Hot pressed ferroelectric lead zirconate titanate ceramics for electro-optical applications. *Ceramic Bulletin*, 49 :564–567, 1970.
- [19] D. Dausch and G. Haertling. The domain switching and structural characteristics of PLZT bulk ceramics and thin films chemically prepared from the same acetate precursor solutions. *Journal of Materials Science*, 31 :3409–3417, 1996.
- [20] A. Sternberg. Transparent ferroelectric ceramics-recent trends and status quo. *Ferroelectrics*, 131 :13–23, 1992.
- [21] P. D. Thacher. Refractive index and surface layers of ceramic $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ compounds. *Applied Optics*, 16 :3210–3213, 1977.
- [22] A. C. Adams, D. P. Schinke, and C. D. Capio. An evaluation of the prism coupler for measuring the thickness and refractive index of dielectric films on silicon substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(9), September 1979.
- [23] E. Dogheche and D. Rèmes. Deposition and optical characterization of lead-based ferroelectric film for integrated optics. *Integrated Ferroelectrics*, 25 :71–82, 1999.
- [24] C. V. R. Vasant Kumar, M. Sayer, R. Pascual, D. T. Amm, Z. Wu, and D. M. Swanston. Lead zirconate titanate films by rapid thermal processing. *Applied Physics Letters*, 58(11) :1161–1163, March 1991.
- [25] V. Ya. Shur, N. Yu. Ponomarev, N. A. Tonkacheva, S. D. Makarov, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin L. A. Suslov, N. N. Salashchenko, and E. B. Klyuenkov. Fatigue in epitaxial lead zirconate titanate films. *Physics of the Solid State*, 39(4) :609–610, 1997.
- [26] C. M. Foster, G.-R. Bai, R. Csenesits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr, and Jun Amano. Single-crystal $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition : Systematic compositional variation of electronic and optical properties. *Journal of Applied Physics*, 81 :2349–2357, 1997.

-
- [27] J. R. Busch, S. D. Ramamurthi, S. L. Swartz, and V. E. Wood. Linear electro-optic response in sol-gel PZT planar waveguides. *Electronics Letters*, 28(17) :1591–1592, August 1992.
- [28] G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer. Preparation of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ thin films by sol-gel processing : Electrical optical and electro-optic properties. *Journal of Applied Physics*, 64(5) :2717–2724, 1988.
- [29] P. R. Coffman and S. K. Dey. Structure evolution in the $\text{PbO} - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ sol-gel system : Part 1- characterization of prehydrolyzed precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1 :251–265, April 1994.
- [30] R. W. Vest and J. Xu. Preparation and properties of PLZT films from metallo-organic precursors. *Ferroelectrics*, 93 :21–29, 1989.
- [31] R. W. Schwartz. Chemical solution deposition of perovskite thin film. *Chemistry of Materials*, 9 :2325–2340, 1997.
- [32] R. Seveno. *Réalisation et Caractérisation de couches minces ferroélectriques et antiferroélectriques de PZT*. PhD thesis, Université de Nantes, France, 2000.
- [33] P. Limousin. *Contributions à l'étude des propriétés dynamiques des films minces ferroélectriques de $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ réalisés par voie chimique*. PhD thesis, Université de Nantes, France, 2001.
- [34] R. D. Klissurka, K. G. Brooks, and N. Setter. Effect of Dopants on the Crystallization Mechanism of PZT Thin Films. *Ferroelectrics*, 225 :327–334, 1999.
- [35] R. Seveno, P. Limousin, D. Averty, J.-L. Chartier, R. Le Bihan, and H. W. Gundel. Preparation of multi-coating PZT thick films by sol-gel method onto stainless steel substrates. *Journal of European Ceramic Society*, 20 :2025–2028, 2000.
- [36] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London, 1971.
- [37] A. Carengo. *Systèmes optiques*. EDP Sciences, 1992.
- [38] F. Sanchez. *Optiques non-linéaire*. Ellipses, 1999. ISBN : 2-7298-4957-2.
- [39] G. Teowee, J. T. Simpson, T. Zao, M. Mansuripur, J. M. Boulton, and D. R. Uhlmann. Electro-optic properties of sol-gel derived PZT and PLZT thin films. *Microelectronic Engineering*, 29 :327–330, 1995.
- [40] G. Haertling. Dielectric and electrooptic properties of acetate derived plzt x/65/35 thin films. *Proceeding of The 4th Symposium on Integrated Ferroelectrics*, pages 426–435, 1992.
- [41] H. Adachi and K. Wasa. Sputtering preparation of ferroelectric PLZT thin films and their optical applications. *IEEE Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics And Frequency Control*, 38(6) :645–655, November 1991.

-
- [42] G. Haertling. *Ceramics Materials for Electronics*. R. C. Buchanan, 1986.
- [43] S. Saito. *Fine ceramics*. Elsevier, 1988.
- [44] T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setsune, O. Yamazaki, and K. Wasa. PLZT thin-film waveguides. *Applied Optics*, 23(13) :2187–2191, July 1984.
- [45] J.-P. Salvestrini. *Composants et dispositifs électro-optiques : Qualification, instrumentation et mises en oeuvre*. Université de Metz, 2003. Mémoire d’Habilitation à Diriger des Recherches.
- [46] A. Yariv and P. Yeh. *Optical Waves in Cristal : Propagation and Control of Laser Radiation*. Wiley publishers, 1983. ISBN : 0-471-09142-1.
- [47] J. P. Perez. *Electromagnétisme : Fondements et applications*. Masson édition, 2001. ISBN : 2100055747.
- [48] E. Rosencher and B. Vinter. *Optoélectronique*. Dunod, 2002. ISBN : 2100065548.
- [49] B. Agius et M. Froment. *Surfaces interfaces et films minces, observation et analyse*. Bordas, 1990.
- [50] J.-M. Frigerio. Caractérisation optique des couches minces et des cristaux massifs (spectrophotométrie et ellipsométrie spectroscopique). *Les Houches 23-27 avril*, 2001.
- [51] R. Ulrich and R. Torge. Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Applied Optics*, 12(12) :2901–2908, December 1973.
- [52] P. K. Tien. Light waves in thin films and integrated optics. *Applied Optics*, 10(11) :2395–2413, 1971.
- [53] P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin. Modes propagating light waves in thin deposited semiconductor films. *Applied Physics Letters*, 14 :291–294, 1969.
- [54] P. K. Tien and R. Ulrich. Theory of prism-film coupler and thin-film light guides. *Journal of the Optical Society of America*, 60(10) :1325–1337, October 1970.
- [55] R. Ulrich. Theory of the prism-film coupler by plane-wave analysis. *Journal of Optical Society of America*, 60(10) :1337–1350, October 1970.
- [56] R. T. Kersten. The prism-film coupler as a precision instrument Part I. Accuracy and capabilities of prism couplers as instruments. *Optica acta*, 22 :503–513, 1975.
- [57] R. T. Kersten. A new method for measuring refractive index and thickness of liquid and deposited solid thin film. *Optics Communications*, 13(3) :327–329, January 1975.
- [58] R. Petit and M. Cadilhac. Théorie électromagnétique du coupleur à prisme. *Journal Of Optics (Paris)*, 8(1) :41–49, 1977.

-
- [59] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, 1991.
- [60] J. C. Manifacier, J. Gasiot, and J. P. Fillard. A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 9 :1002–1004, 1976.
- [61] R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 16 :1214–1222, 1983.
- [62] E. Pelletier, F. Flory, and Y. Hu. Optical characterization of thin films by guided waves. *Applied Optics*, 28 :2918–2924, 1989.
- [63] Cambridge University Press. *Numerical Recipes in Fortran 77 : The art of Scientific Computing*, 1986-1992.
- [64] P. Mathey and P. Jullien. Numerical analysis of a WKB inverse method in view of index profile reconstruction in diffused waveguides. *Optics Communications*, 122 :127–134, January 1996.
- [65] A. Boudrioua. *Réalisation d'un banc de mesure des coefficients électro-optiques d'un guide d'onde planaire par lignes noires. Application à un cristal de LiNbO_3 implanté par des protons*. PhD thesis, Université de Metz, France, 1996.
- [66] J. A. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7 :308–313, 1965.
- [67] D. P. Birnie. Coating quality and spin coating. www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/Coatings/, 2003.
- [68] A. Groisman and E. Kaplan. An experiment study of cracking induce by desiccation. *Europhysics Letters*, 25(6) :415–420, February 1994.
- [69] H. Watanabe, T. Mihara, and C. A. Paz de Araujo. Fatigue Properties of pzt Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Ferroelectrics*, 1 :298–, 1992.
- [70] R. A. Miller and J. J. Bernstein. A novel wet etch for patterning lead zirconate-titanate (pzt) thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 29 :225–231, 2000.
- [71] L. Godet. *Etude de la photolithographie sur PZT pour la réalisation d'un guide d'onde*. Université de Nantes, 2002. Mémoire de DEA Sciences des matériaux.
- [72] C. H. Peng, J-F Chang, and S. B. Desu. Optical properties of PZT, PLZT, and PNZT thin films. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 243, 1992.