HAL
open science

Structuration 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : applications aux couches minces et monocristaux de LiNbO3 et couches minces de TiO2

Faiza Meriche

To cite this version:

Faiza Meriche. Structuration 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : applications aux couches minces et monocristaux de LiNbO3 et couches minces de TiO2. Physique [physics]. Université de Metz, 2008. Français. NNT : . tel-00354828

HAL Id: tel-00354828

https://theses.hal.science/tel-00354828v1

Submitted on 21 Jan 2009

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.

Laboratoire
Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes
Unité de recherche commune à l'Université de Metz, à Supélec et au CNRS

Université de Constantine

THESE

Structuration 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Applications aux couches et monocristaux de $LiNbO_3$ et aux couches de TiO_2

Présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA pour l'obtention
du grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine – Metz
en Science des Matériaux – Physique

Par

Faïza MERICHE

Soutenance prévue le 02/02/ 2008

Devant le jury composé de

M. Azzedine BOUDRIOUA – Professeur à l'Université de Paris 13.	Directeur de thèse
M. Abderrahmane BOUABELLOU – Professeur à l'Université de Constantine.	Co-Directeur de thèse
M. Régis KREMER- Maître de Conférences à l'Université de Metz	Co-encadrant
M. Mohamed BOUAFIA – Professeur à l'Université de Sétif	Rapporteur
M. Eric MILLON – Professeur à l'Université d'Orléans	Rapporteur
M. Mohamed Saleh AIDA – Professeur à l'Université de Constantine	.Examinateur

LMOPS, Supélec – 2, rue Edouard Belin – 5770 METZ, France
Tél : + 33 (0) 3 87 37 85 57 ou 58, Fax : + 33 (0) 3 87 37 85 59, http://www.lmops.supelec.fr

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au sein du Laboratoire Matéraiux Optiques, Photoniques et Systèmes (LMOPS) dans le cadre d'une co-tutelle de thèse entre les Universités Paul Verlain-Metz et de Constantine-Algérie. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur M. FONTANA de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieurs A. BOUDRIOUA, Professeur à l'Université Paris 13 et A. BOUABELLOU, Professeur à l'Université de Constantine, pour avoir dirigé cette thèse. Je les remercie pour leur gentillesse, leur disponibilité. J'ai appris énormément à leur coté que ce soit dans le domaine scientifique ou sur le plan humain. Je remercie aussi Monsieur R. KREMER, Maître de Conférences à l'Université Paul Verlaine de Metz, pour avoir co-encadré ce travail de recherche. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et ses judicieux conseils, pour sa bonne humeur et sa disponibilité.

Je suis très reconnaissante à Monsieur M.S. AIDA, Professeur à l'Université de Constantine, pour avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur E. Million, Professeur à l'Université d'Orléans, et Monsieur M. BOUAFIA, Professeur à l'Université de Sétif, pour avoir accepté de rapporter ce travail.

J'associe à mes remerciements l'ensemble des membres du laboratoire LMOPS, enseignants, doctorants, secrétaires et personnels pour l'ambiance chaleureuse de travail, les bons moments passés ensemble et les aides qu'ils m'ont apportées.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier ma mère et mes sœurs, pour leur encouragement, la confiance et le soutient morale dont ils ont fait preuve tout au long de ces dernières années.

Il fut un temps où les meilleures idées n’avaient de valeur que si elles étaient gravées dans le silicium ou l’arseniure de gallium

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 5

CHAPITRE 1 : 7

THEORIE DES GUIDES D'ONDE, REALISATION ET CARACTERISATION DES STRUCTURES GUIDANTES 7

Introduction 7

1. Théorie des guides d'onde 7
1.1. Guides d'onde plans 7
1.2. Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan 9
1.2.1. Traitement par les équations de Maxwell 9
1.2.1.1. Equation de dispersion 9
1.2.1.2. Distribution du champ électromagnétique pour les modes guidés 13

2. Techniques de fabrication des guides d'onde optiques 16
2.1. Les techniques de dépôt 16
2.1.1. La technique sol-gel 16
2.1.2. La pulvérisation cathodique 18
2.1.3. L'ablation laser (PLD) 19
2.1.4. La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) 20
2.1.5. La croissance épitaxiale (l'épitaxie en phase liquide : LPE) 20
2.2. Les techniques de substitution 23
2.2.1. Les phénomènes de diffusion 23
2.2.2. L'échange ionique 23
2.2.3. L'implantation ionique 23

3. Caractérisation optique des guides d'onde (la spectroscopie des lignes noires) 25
3.1. Principe du couplage par prisme 25
3.2. Le montage expérimental 26
3.3. Détermination des paramètres optogéométriques du guide 27
3.4. Les pertes optiques dans les guides 28

4. Matériaux 30
4.1. Le niobate de lithium ($LiNbO_3$) 30
4.2. L'oxyde de titane (TiO_2) 33

Conclusion 36

CHAPITRE 2 : 37

STRUCTURATIONS ET CARACTERISATIONS 37

Introduction 37

1. Rappels sur les cristaux photoniques 38
1.1. Définition d'un cristal photonique (CP) 38
1.1.1. Cristaux photoniques unidimensionnels 39
1.1.2. Cristaux photoniques bidimensionnels 40
1.1.3. Cristaux photoniques tridimensionnels 41

1.2. Les contraintes dimensionnelles 42

2. Techniques de structuration des matériaux 43
2.1. Les techniques de gravure 43
2.1.1. Bombardement par faisceau d'électrons (EBL : Electron Beam Lithography) 44
2.1.2. Gravure par voie plasma 46
2.1.3. Gravure par faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beams) 49
2.2. La structuration des matériaux par procédé laser 51
2.2.1. Gravure humide assistée par laser 51
2.2.2. Ablation laser 54
2.2.2.1. Processus d'ablation (Etat de l'art) 56
2.2.2.1.1. Généralités sur l'interaction laser – matière 58
• Mécanismes physiques de l'interaction 58
• Comparaison entre impulsions femtosecondes et nanosecondes 58
2.2.2.1.2. La loi de l'ablation laser 60
▪ Les longueurs caractéristiques de l'ablation laser en régime nanoseconde 61
▪ Détermination du seuil d'ablation 61
▪ Facteurs macroscopiques influençant l'éjection de particules condensées 62
2.3. Le montage optique utilisé pour l'ablation 62

3. Techniques de caractérisations 64
3.1. Microscopie Optique 64
3.2. Microscopie à force atomique (AFM) 65
3.3. La spectroscopie Raman 66
3.4. La Profilomètrie 69

Conclusion 69

CHAPITRE 3 : 70

ETUDE DE LA STRUCTURATION DU $LINBO_3$ PAR ABLATION LASER 70

1. Etude de couches minces de $LiNbO_3$ pour l'optique intégrée 71
1.1. Préparation des couches et conditions de dépôt 71
1.2. Caractérisation morpho - structurale 72
1.2.1. Spectroscopie μ-Raman 72
1.2.2. Analyse AFM de la surface de la couche $LiNbO_3$ 74
1.3. Caractérisation optique 75
1.3.1. Caractérisation optique guidée des couches de $LiNbO_3$ 75
1.3.2. Distribution des champs dans la structure guidante air/$LiNbO_3$/saphir 77
1.3.3. Etude de l'anisotropie (Détermination de l'orientation de l'axe optique) 78
1.3.4. Mesure des pertes 81

2. Structuration des couches minces de $LiNbO_3$ par ablation laser nanoseconde 82
2.1. Optimisation du processus d'ablation laser 82
2.1.1. Structures bidimensionnelles 82
2.1.2. Structures unidimensionnelles 89
2.2. Etude du mécanisme d'ablation 90

3. Structuration des monocristaux de $LiNbO_3$ par ablation 91
3.1. Structures bidimensionnelles 91
3.2. Structures unidimensionnelles 93
3.3. Etude du mécanisme d'ablation 95

CHAPITRE 4 : 97

ETUDE ET STRUCTURATION DES FILMS MINCES DE TiO_2 PAR ABLATION LASER 97

1. Etude de couches minces de TiO_2 pour l'optique intégrée 98
1.1. Préparation des couches et conditions de dépôt 98
1.2. Caractérisation structurale 98
1.2.1. Analyse DRX 98
1.2.2. Spectroscopie μ-Raman 101
1.3. Caractérisation optique 102
1.3.1. Caractérisation optique guidée des couches de TiO_2 102

2. Structuration des couches minces de TiO_2 par ablation 104

CONCLUSION GENERALE 109

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 112

Introduction générale

La structuration des matériaux à l'échelle micro et nano métrique constitue un domaine de recherche et développement très prometteur dont le succès permettra de réaliser le saut technologique tant attendu dans le domaine de la photonique. Les structures obtenues permettent le confinement et la manipulation de la lumière en utilisant l'apparition de bandes interdites photoniques (BIP) à l'instar de ce qui existe pour les électrons dans les réseaux cristallins.

Du point de vue du matériau, l'utilisation des diélectriques de type $LiNbO_3$ ou encore TiO_2 qui possèdent des propriétés spécifiques qui différent de ceux des semi-conducteurs est de nature à élargir les performances des composants photoniques à mettre au point.

En outres, les recherches et développement s'orientent actuellement vers la mise au point de cristaux photoniques (CP) 2D associés à des structures guidantes classiques afin d'assurer le confinement dans la troisième dimension. Dans ce sens, l'utilisation de couches minces (de $LiNbO_3$ ou TiO_2) permet de s'affranchir des contraintes et des limitations imposées par le cristal massif. Dans ce cas il serait possible de transposer directement les procédés déjà maîtrisés pour les couches minces de semi-conducteurs. Cependant, la difficulté majeure consiste à obtenir des couches minces de très bonnes qualités optiques, bien texturées et orientées. Une autre difficulté importante provient également de l'optimisation du processus de structuration employé. De ce fait, plusieurs équipes se sont intéressées à l'inscription de structures à BIP dans le $LiNbO_3$ en utilisant la technique RIE (*Reactive Ion Etching*), la technique LIFE (*Light Induced Frustration of Etching*), la lithographie par bombardement par faisceau d'électrons et aussi l'ablation laser. Cette dernière est une technique directe, peu destructive et conserve au matériau ses qualités physiques ainsi que l'état de surface.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à la réalisation de μ-structures 1D et 2D par ablation laser nanoseconde dans des cristaux massifs et des couches minces de niobate de lithium déposées par pulvérisation cathodique rf magnétron sur saphir ainsi que dans des couches minces de dioxyde de titane obtenues par voie solgel sur verre. Notre objectif est de trouver les paramètres expérimentaux optimaux pour obtenir des réseaux de trous ainsi que des μ-guides de type «*ridge*». Cela ouvrira la voie l'inscription de réseau BIP sur un μ-guide pour des applications dans le domaine des télécommunications optiques.

Le premier chapitre est consacré aux rappels généraux sur les outils théoriques et les notions que nous avons utilisés dans ce travail. La première partie porte sur des rappels sur la théorie des guides

d'onde optique et la techniques de fabrication des structures guidantes. Il y est également rappelé les principaux généraux de la spectroscopie des lignes noires que nous avons utilisée pour la caractérisation des couches minces étudiées dans le cadre de ce travail. La deuxième partie fait état de la situation du point de vue matériaux optiques. Il y est rappelé essentiellement les propriétés du niobate de lithium ainsi que le TiO_2.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons l'état de l'art des techniques de structuration des matériaux diélectriques. Nous nous attardons sur la technique d'ablation laser que nous avons utilisée durant notre travail. Nous évoquons également la théorie des structures à bande interdite photonique et nous terminons par les techniques d'analyses qui ont permis la caractérisation structurale et optique des couches minces, le dispositif expérimental d'ablation et les techniques utilisées pour l'analyse des μ-structures réalisées

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la structuration du $LiNbO_3$ par ablation laser nano seconde. Il est divisé en deux parties : la première rapporte les travaux effectués sur les couches minces de $LiNbO_3$ et la deuxième est consacrée aux travaux sur les monocristaux. Concernant les couches minces, nous présentons d'abord les résultats obtenus lors de la caractérisation des propriétés structurales, morphologiques et optiques des échantillons. Ensuite, nous détaillons les résultats expérimentaux obtenus sur les structurations 1D et 2D dans ces couches. La même démarche a été appliquée dans le cas des monocristaux de $LiNbO_3$. Une étude comparative avec les travaux sur les couches minces sera rapportée afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de l'inscription de réseaux 1D ou 2D.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude effectuée sur les couches minces de TiO_2 dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Professeur Rabah BENSAHA de l'Université de Constantine. D'une part, nous présentons les résultats de la caractérisation structurale, morphologique, et optique et d'autre part, nous rapportons les résultats de la structuration par ablation laser nano second pour réaliser des trous.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale et les perspectives de ce travail.

Chapitre 1 :

Théorie des guides d'onde, réalisation et caractérisation des structures guidantes

Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la structuration par ablation laser de couches minces guidantes. Pour cette raison, nous rappelons dans ce chapitre les principes de bases qui gouvernent la propagation des ondes électromagnétiques dans les structures planaires. Nous décrivons également les méthodes courantes de fabrication de guides d'ondes et nous présentons la technique de caractérisation optique des guides d'ondes, la technique dite « spectroscopie m-Lines ». Nous terminons par présenter les principales propriétés structurales et physiques des matériaux utilisés dans notre travail de thèse, à savoir, le niobate de lithium et l'oxyde de titane.

1. Théorie des guides d'onde

Les guides optiques sont des guides diélectriques qui confinent et guident la lumière. L'optique intégrée utilise généralement des structures planaires de faibles dimensions et des matériaux qui permettent des fonctions de type couplage, modulation, multiplexage, amplification.... Ces guides sont associés aux fibres optiques de structure cylindrique dont la fonction principale est la transmission de l'information. Cette partie présente brièvement la théorie des guides d'ondes plans dont le développement plus complet se trouve dans de nombreux ouvrages [1-6].

1.1. Guides d'onde plans

Les couches minces que nous avons utilisées dans notre travail entrent dans la catégorie des guides d'onde plans. Un guide d'onde est un matériau diélectrique homogène et transparent d'indice n et d'épaisseur d, limité d'une part par un substrat d'indice n_s et d'autre part par un superstrat (généralement l'air) d'indice n_a (fig 1.1). La condition essentielle à vérifier pour qu'il y ait guidage, concerne l'indice du guide qui doit être supérieur aux indices des deux milieux adjacents ($n > n_s, n_a$)

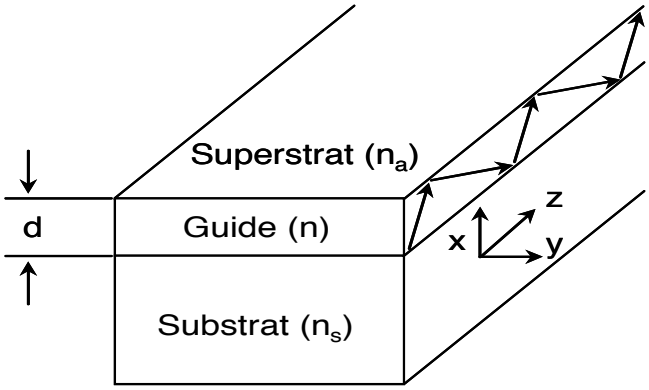


Figure 1.1 : Schéma d'un guide d'onde plan

L'indice d'un guide d'onde peut être constant le long de son épaisseur, on parle alors de guide à saut d'indice ou peut varier avec la profondeur, il s'agit dans ce cas d'un guide à gradient d'indice. La figure 1.2 présente ces différents profils.

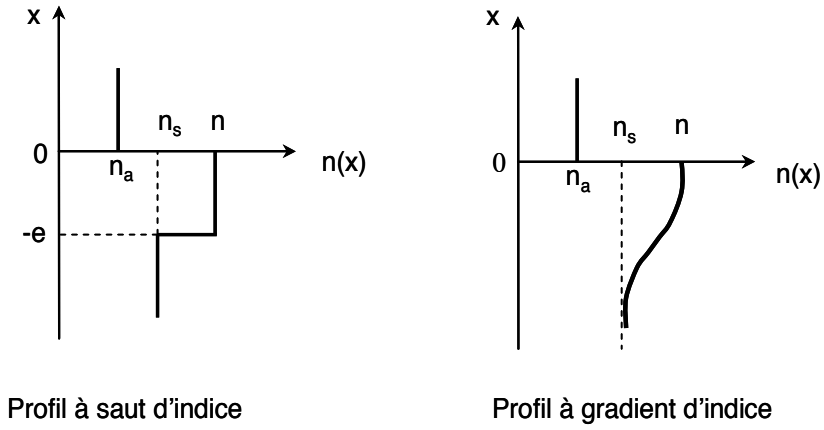


Figure 1.2 : Différents profils d'un guide d'onde plan

Les paramètres importants à prendre en compte lors de l'étude d'un guide sont l'indice et l'épaisseur, ainsi que la répartition de l'énergie lumineuse à l'intérieur de la couche guidante. C'est pourquoi nous allons dans le paragraphe suivant présenter les outils mathématiques permettant de déterminer ces paramètres.

1.2. Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan

Le traitement de la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide d'onde plan peut être effectuée en utilisant deux approches :

- La première utilise les rayons optiques (l'optique géométrique) ;
- La seconde est basée sur les équations de Maxwell.

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

1.2.1. Traitement par les équations de Maxwell

1.2.1.1. Equation de dispersion

L'objectif de cette partie est d'une part de déterminer les amplitudes des champs électromagnétiques qui vont nous servir à modéliser la distribution des champs dans la structure guidante et d'autre part à calculer l'équation de dispersion pour accéder aux paramètres optogéométriques.

Ce problème a été abondamment traité dans la littérature [7-9]. Dans le cadre de ce travail, nous nous contentons de rappeler les principes généraux de ce calcul.

Soit une structure guidante formée de trois milieux diélectriques, homogènes, isotropes et sans pertes avec une perméabilité magnétique constante et égale à celle du vide ($\mu = \mu_0$). La structure du guide est supposée infinie suivant **Oz** et de propriétés invariantes suivant la direction **Oy** (fig.1.1).

L'onde électromagnétique dans chaque milieu est décrite par les équations de Maxwell :

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

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

$\vec{D}$: déplacement électrique (C/m^2)

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

$\vec{B}$: induction magnétique (Tesla)

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

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

où $\beta = k\,n\sin\theta = k\,N_m$ est la constante de propagation dans le guide, N_m l'indice effectif pour un mode donné m et $k = \omega\sqrt{\varepsilon_0\,\mu_0}$, le module du vecteur d'onde dans le vide.

D'après la géométrie considérée, on distingue deux types de modes guidés : les modes TE (Transverse Electrique) où $\vec{E}$ est parallèle à **Oy** et les modes TM (Transverse Magnétique) avec $\vec{H}$ parallèle à **Oy**

Les équations de Maxwell permettent d'écrire :

- en mode TE **:**

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 E_y}{\partial x^2}+\left(k^2n^2-\beta^2\right)E_y=0 \\ H_x=-\dfrac{\beta}{\omega\mu_0}E_y \\ H_z=-\dfrac{1}{i\omega\mu_0}\dfrac{\partial E_y}{\partial x} \end{cases} \qquad \textbf{I.3}$$

- en mode TM **:**

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 H_y}{\partial x^2}+\left(k^2n^2-\beta^2\right)H_y=0 \\ E_x=-\dfrac{\beta}{\omega\mu_0}H_y \\ E_z=-\dfrac{1}{i\omega\mu_0}\dfrac{\partial H_y}{\partial x} \end{cases} \qquad \textbf{I.4}$$

Dans le cas d'un guide d'onde plan dont l'indice de réfraction est constant (cas du guide à saut d'indice), les équations (I.3) et (I.4) se simplifient et peuvent se mettre sous la forme de l'équation d'Helmholtz suivante :

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \left(k^2 n^2 - \beta^2\right)\varphi = 0 \qquad \textbf{I.5}$$

avec : $\varphi = E_y$ ou H_y selon la polarisation de l'onde électromagnétique.

Les solutions de cette équation de propagation dépendent du signe de $\left(k^2 n^2 - \beta^2\right)$:

$$\textbf{Si } n \geq \frac{\beta}{k} \textbf{ :} \quad \varphi(x) = A\exp\left(i\sqrt{k^2 n^2 - \beta^2}\, x\right) + B\exp\left(-i\sqrt{k^2 n^2 - \beta^2}\, x\right) \qquad \textbf{I.6}$$

Cette solution correspond à une onde oscillante propagative

$$\textbf{et si } n \leq \frac{\beta}{k} \textbf{ :} \quad \varphi(x) = C\exp\left(\sqrt{\beta^2 - k^2 n^2}\, x\right) + D\exp\left(-\sqrt{\beta^2 - k^2 n^2}\, x\right) \qquad \textbf{I.7}$$

La solution (I.7) est une onde exponentielle évanescente

En appliquant l'équation (I.5) sur tout l'espace et en considérant la condition de guidage dans le milieu n $\left(kn \geq \beta \geq k\, n_s \geq k\, n_a\right)$, les amplitudes des champs électromagnétiques dans les trois milieux constituants du guide sont :

Solutions TE :

Le champ E_y s'écrit :

$$E_y(x) = \begin{cases} C\exp(-q\,x) & 0 \leq x \leq \infty \\ A\cos(hx) + B\sin(h\,x) & -d \leq x \leq 0 \\ D\exp\left[p(x+d)\right] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \qquad \textbf{I.8}$$

avec :

$$q^2 = \beta^2 - k^2 n_a^2$$
$$h^2 = k^2 n^2 - \beta^2 \qquad \textbf{I.9}$$
$$p^2 = \beta^2 - k^2 n_s^2$$

La détermination des constantes A, B, C et D se fait en considérant la continuité de la composante tangentielle du champ électromagnétique $\vec{E}$ (càd la continuité de E_y et de $\frac{\partial E_y}{\partial x}$) aux interfaces entre les deux milieux (superstrat-guide $(x = 0)$ et guide-substrat $(x = -d)$).

D'une part, cela permet de transformer le système d'équations précédent sous la forme suivante :

$$E_y(x) = \begin{cases} C\exp(-q\,x) & 0 \le x \le \infty \\ C\left[\cos(hx) - (q/h)\sin(h\,x)\right] & -d \le x \le 0 \\ C\left[\cos(h\,d) + (q/h)\sin(h\,d)\right]\exp\left[p(x+d)\right] & -\infty \le x \le -d \end{cases} \qquad \textbf{I.10}$$

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

D'autre part, on peut également obtenir l'équation de dispersion de modes guidés suivantes :

$$d\,h = \arctan\left(\frac{q}{h}\right) + \arctan\left(\frac{p}{h}\right) + m\pi \qquad \text{m entier} \ge 0 \qquad \textbf{I.11}$$

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

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

où :

m : l'ordre du mode guidé.

N_m : l'indice effectif du mode guidé

Solutions TM :

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

$$H_y(x)=\begin{cases}-(h/q_1)C\exp(-qx) & 0\le x\le\infty\\ C\left[-(h/q_1)\cos(hx)+\sin(hx)\right] & -d\le x\le 0\\ -C\left[(h/q_1)\cos(hd)+\sin(hd)\right]\exp\left[p(x+d)\right] & -\infty\le x\le -d\end{cases} \qquad \textbf{I.13}$$

La continuité de $\frac{1}{n^2}\frac{\partial H_y}{\partial x}$ (ou de E_z) en x = 0 et x = -d permet d'obtenir l'équation suivante :

$$dh=\arctan\left(\frac{q_1}{h}\right)+\arctan\left(\frac{p_1}{h}\right)+m\pi \qquad \textbf{I.14}$$

avec : $p_1=\frac{n^2}{n_s^2}p$ et $q_1=\frac{n^2}{n_a^2}q$

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

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

Ces deux équations de dispersion modales (en TE et en TM) montrent que la propagation dans le guide plan ne se fait que pour des valeurs discrètes de la constante de propagation β_m . Leur résolution se fait par un traitement numérique et permet de donner les valeurs des indices effectifs N_m pour les modes guidés. Le guide est dit *monomode* s'il n'admet qu'un seul mode guidé et *multimode* s'il en admet plusieurs. D'un point de vue pratique, pour un substrat donné, l'indice effectif dépend seulement de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du matériau. Ainsi, si un guide possède au moins deux modes, son indice de réfraction et son épaisseur peuvent être déterminés.

Nous disposons maintenant des paramètres optogéométriques du guide ainsi que des amplitudes des champs électriques qui vont nous permettrent de finaliser l'étude du guide en déterminant la distribution de l'énergie lumineuse.

1.2.1.2. Distribution du champ électromagnétique pour les modes guidés

La détermination complète des champs électromagnétiques $\vec{E}$ et $\vec{H}$ des modes qui se propagent dans une structure guidante, s'effectue à l'aide des équations (I.10) et (I.13) et en normalisant la valeur des deux composantes du champ E_y et H_y. La constante de normalisation C est choisie de

manière à avoir la puissance transportée par le mode égale à 1W par unité de longueur le long de la direction **Oz**. On la définit par l'intégrale du vecteur de Poynting sur la surface du guide :

$$S_z = \frac{1}{2}\int \mathrm{Re}\left[\vec{E}\times\vec{H}^*\right]_z dx = 1 \qquad \textbf{I.16}$$

d'où :

$$\frac{\beta_m}{2\omega\mu_0}\int_{+\infty}^{-\infty}\left|E_y\right|^2 dx = 1 \qquad \textbf{I.17}$$

On trouve alors pour le mode TE :

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

avec :

m : ordre du mode

d : épaisseur du guide

les valeurs de h, p, q, et β ont été définies auparavant.

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

$$S_z = \frac{1}{2}\int \mathrm{Re}\left[\vec{E}\times\vec{H}^*\right]_z dx = 1 \qquad \textbf{I.19}$$

Cela est équivalent à :

$$\frac{\beta_m}{2\omega}\int_{+\infty}^{-\infty}\left|H_y\right|/\varepsilon\, dx = 1 \qquad \textbf{I.20}$$

et donne la valeur de la constante C :

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

avec :

$$d_{eff} = \frac{\overline{q}^2 + h^2}{\overline{q}^2}\left[\frac{d}{n^2} + \frac{q^2 + h^2}{\overline{q}^2 + h^2}\,\frac{1}{n_a^2\,q} + \frac{p^2 + h^2}{\overline{p}^2 + h^2}\,\frac{1}{n_s^2\,p}\right] \qquad \textbf{I.22}$$

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

Sur la figure 1.3 on montre un exemple de la distribution transverse du champ électrique pour les trois premiers modes en polarisation TE. On remarque que la majeure partie de l'énergie est confinée dans la couche guidante, une faible partie se propage dans le substrat et le superstrat. Il s'agit des contributions du champ évanescent présent dans les deux milieux adjacents à la couche guidante.

On constate aussi que le mode d'ordre le plus faible (le mode TE_0 dans cet exemple) montre un très bon confinement par rapport aux autres modes (TE_1 et TE_2). Le transport de l'énergie dans les guides d'onde est plus favorable avec l'utilisation des modes fondamentaux TE_0 et TM_0. Pour cette raison, les guides d'ondes utilisés dans la pratique sont principalement monomodes.

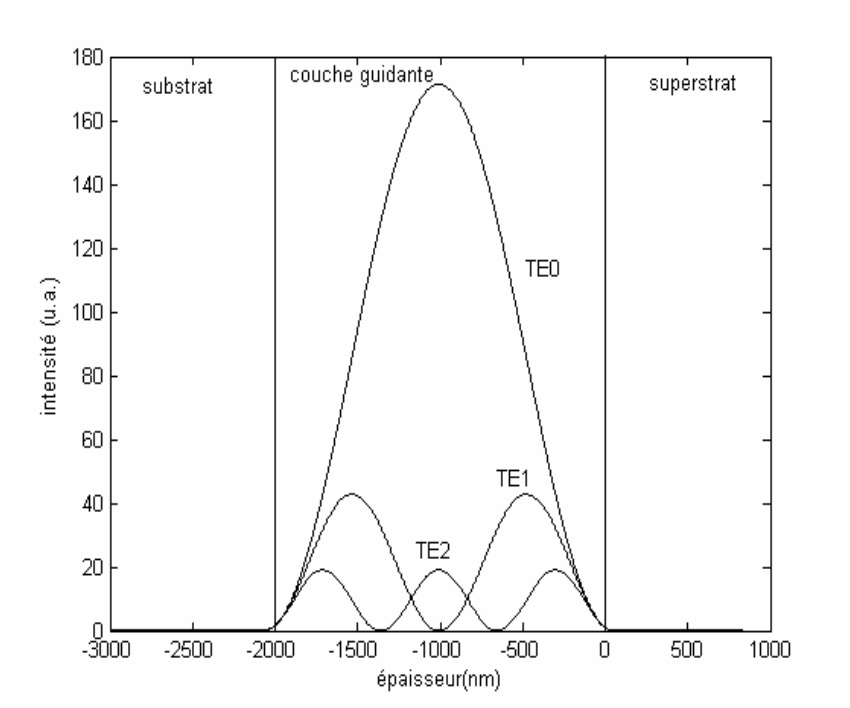


Figure 1.3 : Densité d'énergie des trois premiers modes TE du guide d'ondes plan en fonction de l'épaisseur :n_s = 1.5, n = 2.2, n_a = 1 et d = 2 μm.

Nous avons exposé les outils mathématiques nécessaires à la compréhension de la théorie des guides, nous allons maintenant présenter les différentes techniques courantes de fabrication des guides d'ondes.

2. Techniques de fabrication des guides d'onde optiques

D'une manière générale les structures guidantes sont obtenues par une modification locale de l'indice de réfraction par rapport au matériau massif, créant ainsi une couche centrale dont l'indice est supérieur à ceux des deux couches adjacentes. Plusieurs techniques de fabrication de guides optiques sont couramment utilisées. On distingue les méthodes de dépôts de couches minces sur des substrats à faible indice, comme la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'ablation laser, le procédé sol gel, l'épitaxie, la pulvérisation, et les techniques de substitution dans des monocristaux telles que la diffusion, l'échange et l'implantation d'ions. Nous rappellerons leur principe dans les paragraphes suivants. Nous insisterons plus particulièrement sur les techniques que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail à savoir : la technique de dépôt par pulvérisation, la technique sol-gel et l'ablation laser.

2.1. Les techniques de dépôt

2.1.1. La technique sol-gel

Le procédé sol-gel est sans doute l'une des méthodes d'élaboration des films minces la plus simple à mettre en œuvre et également l'une des plus performantes [10]. Elle ne nécessite pas d'équipement lourd et spécifique. La technique généralement utilisée est le « dip-coating », appelée aussi « méthode de trempage-retrait » ; nous l'avons utilisée pour déposer nos couches d'oxyde de titane sur des substrats de verre. Elle consiste à immerger le substrat dans une solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide s'étale sur le substrat. A la fin du procédé, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux (fig. 1.4). Les couches déposées par la technique sol-gel proviennent de solutions contenant les composants désirés (métal-alkoxyde) et un solvant organique. Après la polymérisation de la solution sous forme de gel, l'échantillon est séché pour éliminer les composés organiques. Cette procédure permet d'obtenir un oxyde inorganique. Généralement après séchage, la structure du film est amorphe ou partiellement cristallisée. Un recuit est nécessaire pour obtenir la phase finale. Avec cette méthode, on peut déposer des couches de 1000 Å à 5000 Å. Des couches plus épaisses peuvent être réalisées avec des opérations multiples.

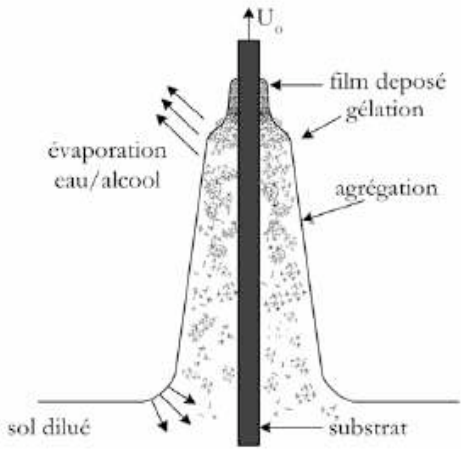


Figure 1.4 : La formation d'un film par « dip-coating » [11].

Les films obtenus par voie sol-gel présentent une grande homogénéité de composition. Cette technique offre la possibilité d'introduire des dopants (oxydes de terres rares) et permet le dépôt de films de composition et d'épaisseur différentes sur des substrats de nature diverse, de taille et de géométrie complexe. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de faire des dépôts important à cause de la dégradation de la qualité des couches après des trempages multiples.

Le procédé sol-gel a permis l'obtention des couches de haute qualité optique. J. Mugnier et al. [12] ont montré la faisabilité de guide d'onde de TiO_2, TiO_2-SiO_2 et $BaTiO_3$ en utilisant cette technique. Des couches minces guidantes de TiO_2 avec de faibles pertes (<1 dB/cm) ont été déposés par A. Bahtat et al. [13]. L'épaisseur de leur couches est ~80nm et la valeur de l'indice ordinaire est 2.12. Divers travaux ont rapportés la réalisation de couches de TiO_2 amorphes et cristallines sur divers substrats (Pyrex, SiO_2, quartz…) [14-16]. Dans le tableau 1.1 on trouve quelques résultats obtenus.

Pour le cas du $LiNbO_3$, des couches minces de bonne qualité ont été récemment obtenues par voie sol-gel [17-19]. A titre d'exemple, S. Hirano et al. [18] ont déposé des couches de 670 nm d'épaisseur sur un substrat de saphir. L'indice de réfraction ainsi que le coefficient d'atténuations mesurés pour ces couches sont 2.094 et 2 dB/cm respectivement. Les travaux de V. Bouquet et al. [20] réalisés sur des couches de $LiNbO_3$ par la technique sol-gel ont démontré l'épitaxie de ces couches sur des substrats de saphir. Les couches déposées possèdent une faible rugosité ~2 nm. Dans le tableau 1.1 on remarque que le dépôt des couches minces de $LiNbO_3$ est réalisé avec de faibles température ~500°C.

2.1.2. La pulvérisation cathodique

Les techniques de pulvérisation sont généralement utilisées pour déposer toutes sortes de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques à basses températures. Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre, très souvent l'argon. Lors du choc avec la surface, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique. L'éjection d'atomes ou de groupement d'atomes du matériau a lieu et ces derniers viennent se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon est réalisée dans une enceinte à vide qui peut être poussé jusqu'à $\approx 10^{-6}$ Torr. Une décharge électrique se produit dans l'enceinte après application d'une tension entre deux électrodes planes : une cathode où est installée la cible du matériau à déposer et une anode qui est généralement reliée à la masse et porte le substrat à recouvrir. Les ions d'argon (Ar^+) crées dans la décharge sont accélérés vers la cathode et acquièrent ainsi l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'atomes qui viennent se déposer sur le substrat. Un schéma de principe de fonctionnement de pulvérisation est présenté sur la figure 1.5. Les mécanismes physiques de pulvérisation sont traités dans de nombreux ouvrages [23, 24]

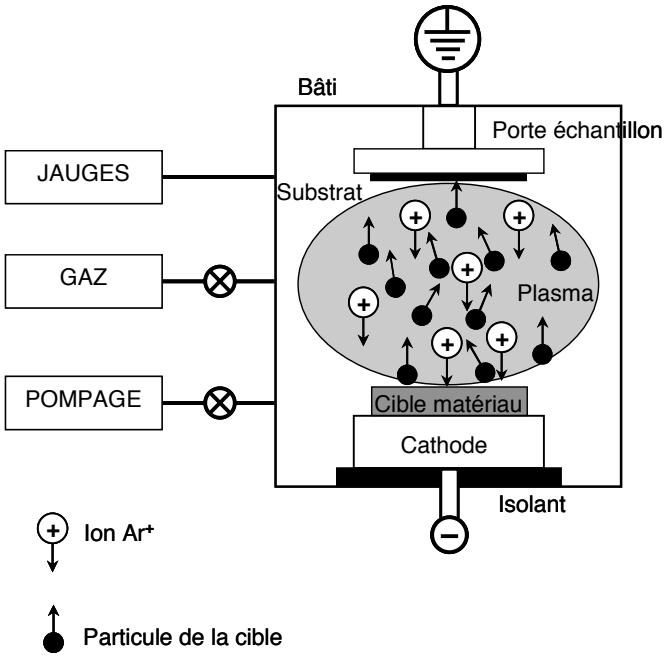


Figure 1.5 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Il existe plusieurs variantes de la pulvérisation cathodique. Une très bonne synthèse de tous les systèmes de pulvérisation est faite dans les Techniques de l'Ingénieur par Bessot J-J [25].

Afin d'augmenter les vitesses de dépôts, la plupart des bâtis de pulvérisation sont équipés d'une cathode dite magnétron. Dans cette technique on utilise un aimant permanent placé dans la cathode qui permet d'appliquer un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode. Les électrons dans l'enceinte sont soumis à ce champ magnétique qui les piège autour de la cible et permet ainsi d'augmenter le taux d'ionisation et par conséquent le taux de pulvérisation. Pour permettre le dépôt des oxydes, des nitrures, des sulfures et des hydrures, des gaz chimiquement actifs comme l'oxygène ou l'azote sont introduit dans l'enceinte.

La plupart des dépôts du niobate de lithium ($LiNbO_3$) par pulvérisation sont effectués par le procédé RF magnétron en raison des vitesses de dépôts élevées. Cette technique a permis d'obtenir des films avec des indices de réfraction qui sont très proches de ceux du massif. S. Takada et al. [26] ont réalisé les premiers dépôts de $LiNbO_3$ avec cette technique. Les couches déposées sur des substrats de saphir sont bien épitaxiées et orientées dans la direction (0006). Les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire sont 2.32 et 2.18 respectivement. Le coefficient d'atténuation obtenu pour ces couches est relativement élevé ~9 dB/cm. Les meilleurs résultats de guides d'onde obtenus avec le $LiNbO_3$ sont généralement réalisés avec des substrats de saphir. Un exemple intéressant concerne les travaux de X. Lansiaux et al. [27] qui ont obtenu des couches de bonne qualité cristalline avec des valeurs d'indice de réfraction proche de ceux du cristal massif ; l'indice ordinaire no=2.28 et l'indice extraordinaire ne=2.2. Ils ont pu avoir des couches épaisses d'environ 630 nm avec des dépôts multiples. Les pertes optiques dans leurs couches sont relativement faible de l'ordre de 1.2 dB/cm.

Tous les dépôt de $LiNbO_3$ par pulvérisation rf magnétron sont effectués à des températures relativement basses ~500°C (voir tableau 1.1).

2.1.3. L'ablation laser (PLD)

La technique PLD (Pulsed Laser Deposition) a permis d'obtenir des films minces de bonne qualité dans divers matériaux. L'énergie utilisée pour l'ablation est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, généralement un laser UV impulsionnel (laser excimère ou laser YAG). L'interaction laser-cible se traduit par une éjection brutale de la matière sous forme d'un panache de plasma de différentes espèces qui se condensent et se déposent sur un substrat chauffé placé face à la cible. Il se forme alors sur le substrat un film amorphe, polycristallin ou épitaxié selon les énergies des espèces, la température et la nature du substrat. Les mécanismes mis en jeu lors de l'ablation des matériaux ont été largement étudiés et discutés de manière détaillée dans la littérature [31, 32].

Des dépôts des films de matériaux supraconducteurs [33] ont été réalisé avec succès en utilisant cette méthode. Elle est également très utilisée pour la croissance de films minces ferroélectriques en particulier pour la croissance de niobate de lithium. Des films de $LiNbO_3$ épitaxiés avec de bonnes performances optiques ont été obtenues par PLD [34-36]. Le tableau 1.1 résume les différents travaux réalisés sur le $LiNbO_3$. Divers matériaux sont utilisés comme substrat. Les résultats obtenus par P. Aubert et al. [35] sont un bon exemple de l'efficacité de cette technique. Des couches de bonne qualité optique sont déposées sur des substrats de saphir. Les valeurs des indices sont 2.31 et 2.24, proche du ceux d'un cristal massif. Les pertes optiques mesurés sont de l'ordre de 1.8 dB/cm. X.L. Guo et al. [37] ont déposé des couches de ~800 nm d'épaisseur sur un substrat α-SiO_2 (001) avec des pertes relativement faibles. Cependant, la croissance des couches de $LiNbO_3$ par PLD reste encore un défi à cause de l'apparition de la seconde phase ($LiNb_3O_8$ et /ou Li_3NbO_4) qui affecte les propriétés optiques de LN [40-42].

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé ce procédé pour la structuration des couches minces de type $LiNbO_3$ et TiO_2 obtenues par pulvérisation rf et sol-gel, respectivement.

2.1.4. La technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Ce procédé consiste à placer le substrat dans une enceinte dans laquelle on introduit un composé gazeux du matériau à déposer. Le dépôt est effectué dans des conditions de température et de pression bien définies. Les précurseurs contenant les éléments constituants réactifs sont chauffés jusqu'à une phase vapeur, puis transportés dans l'enceinte où une réaction chimique se met en place entre ces précurseurs et le substrat chauffé qui permet de former un film mince sur ce dernier.

Associée à des précurseurs organo-métalliques (MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), cette méthode est très prometteuse pour la réalisation des couches minces sur des matériaux ferroélectriques [43]. C'est une méthode nouvellement associée à la croissance des films minces de $LiNbO_3$ [44-46]. Des couches de $LiNbO_3$ dont l'épaisseur varie entre 100-500 nm sont déposées sur des substrats de saphir et de $LiTaO_3$. Ces couches sont d'excellente qualité cristalline et optique. La valeur des coefficients d'atténuation mesurés est de l'ordre de 2 dB/cm.

2.1.5. La croissance épitaxiale (l'épitaxie en phase liquide : LPE)

Le matériau à déposer est introduit en phase liquide ou gazeuse et le substrat utilisé sert de germe cristallin. La cristallisation de la couche a lieu lorsque le matériau et le substrat ont la même structure cristalline et des paramètres de maille voisins. Des couches minces cristallines de haute qualité, très uniforme et ayant une épaisseur bien maîtrisée peuvent ainsi être déposées.

Ce procédé est très utilisé pour les matériaux semiconducteurs. Toutefois, des guides d'ondes de matériaux diélectriques comme le $LiNbO_3$ ont été fabriqués par cette technique [47-49]. D'après le

tableau 1.1, les couches de $LiNbO_3$ déposées sont de bonne qualité optique. Leur croissance est effectuée à de très haute température (>1000°C). Les dépôts réalisés avec cette technique nécessitent des substrats monocristallins avec un désaccord de paramètres de maille minimal avec le $LiNbO_3$. Les deux matériaux souvent utilisés sont le $LiTaO_3$ et le $LiNbO_3$ dopé MgO.

Tableau 1.1 : Résultats bibliographiques sur l'élaboration des guides d'onde de $LiNbO_3$ par différentes techniques de dépôt.

Méthode	Ref.	Paramètres de dépôt		Caractérisation			
		substrat	T (°C)	Structure	Epaisseur (nm)	Indice	Pertes (dB/cm)
Sol-gel		**Couches minces de TiO_2**					
	[13]	Pyrex	600	Anatase polycristallin	e= 80 nm	no= 2.12	α_{TE0}<1
		SiO_2	800	Anatase+rutile			
	[14]	Pyrex	750	Amorphe et/ou cristalline	e=6-2 nm	n=1.68-1.92	
	[15]	SiO_2/Si(100)	700-750	anatase	e =60nm	n=2.09-2.20	
	[16]	Quartz	560	anatase nanocrystalline		n=2.34	
		Couches minces de $LiNbO_3$					
	[17]	Saphir (001)	600-800		e=200		
	[18]	Saphir (001)	500		e=670	n=2.094	α_{TE0}= 2 α_{TM0}= 4
	[19]	$LiNbO_3$	700		e= 600	no=2.28 ne=2.19	α_{TM0}=0.61
	[20]	Saphir (001)	550	Texture (0006) Épitaxie		n=2.24	
	[21]	Saphir (001)	500	Epitaxie			
	[22]	Si (100)	400	polycristallin	e=175	n=2.14	
Pulvérisation RF magnetron	[26]	Saphir	500	Texture (0006) Épitaxie	e>180	no=2.32 ne=2.18	α_{TM0}= 9
	[27]	Saphir (001)	490	Texture (0006) Épitaxie	e=200	no=2.289 ne=2.206	α_{TE0}=1.2
		Si (100)	100-600	Craquelures, écailles			

	[28]	Si/SiO_2 Saphir (001)		Film amorphe Texture (0006) Épitaxie	e=157	no=2.302 ne=2.10	α_{TE0}= 5 α_{TM0}= 4
	[29]	Saphir (001)	500	Texture (0006) Épitaxie		no=2.288	
	[30]	Si (100)	575	polycristallin		n= 2.22	
PLD	[34]	Saphir (001)	750	Texture (0006) Épitaxie	e< 200	no=2.31 ne=2.24	α_{TE0}=1.8
	[35]	Saphir (001)	400-450	Texture (0006) Épitaxie		no=2.28	
	[36]	GaAs /MgO (111)	525-825	Texture (0006) Épitaxie	e=100		
	[37]	α-SiO_2 (001)	650		e=800	no= 2.104	α_{TE0}= 1.7 α_{TM0}= 2.1
	[38]	Saphir (001)	400				$\alpha_{=}$ 3.1
	[39]	R-cut Saphir	730	Orientation (012), (024)		n=2.28	
MOCVD	[44]	Saphir (001)	710	Texture (0006) Épitaxie	e=100	no=2.32 ne=2.27	α_{TM0}=2
	[45]	Saphir (100)	1300	Texture (0006)	e= 450	no=2.27 ne=2.19	α_{TE0}=1.8
	[46]	Saphir (001) $LiTaO_3$(0001)	500-700		e= 150 e=500		α_{TM0}=2 α_{TM0}=6
LPE	[47]	$LiTaO_3$	1100	Texture (0006) Épitaxie	e=300	no=2.288 ne=2.191	α_{TE0}= 11 α_{TM0}= 5
	[48]	$LiTaO_3$	1300		e=315	no=2.200 ne=2.184	α_{TE0}< 3
	[49]	MgO:$LiNbO_3$ (001)	800-1000			no=2.287 ne=2.205	α_{TE0}= 1.6

On note d'après ce tableau que les dépôts réalisés avec les techniques PLD, CVD et LPE sont contraignantes car elles nécessitent des températures élevées pour la réalisation des dépôts (T>700°C), chose qui limite leur application pour le dépôt des couches de $LiNbO_3$. Dans ces conditions l'utilisation des deux techniques sol-gel et pulvérisation s'avère plus intéressantes.

2.2. Les techniques de substitution

Dans cette catégorie de guides, la variation d'indice est produite directement à l'intérieur du substrat par l'introduction d'éléments étrangers. Les techniques de substitution donnent des guides d'ondes plans à gradient d'indice, elles sont surtout utilisées dans des cristaux ferroélectriques.

2.2.1. Les phénomènes de diffusion

Cette technique consiste à diffuser dans le substrat des ions à partir d'un métal déposé sur sa surface, produisant ainsi une variation d'indice. Des guides d'onde sur des substrats de $LiNbO_3$ ont été réalisé avec cette technique par la diffusion des métaux de transition (Ti, V, Ni, Cr, Co…) [50]. R.L. Holman et al. [51] ont obtenu des guides diffusés avec des ions de Ti. Le traitement thermique de diffusion est effectué à environ 1000°C. La variation des deux indices de la bande traitée est $\Delta n_o \approx 0.2$ pour l'indice ordinaire et $\Delta n_e \approx 0.4$ pour l'indice extraordinaire. Généralement, les guides obtenus par cette technique sont des guides à gradient d'indice.

2.2.2. L'échange ionique

Cette technique a été mise au point dans les années 70 avec les travaux de Izawa T. et al. [52]. Elle consiste à introduire un substrat dans un bain d'acide afin de réaliser un échange entre les ions du bain et ceux du substrat à des températures plus basses que pour la diffusion. Des échanges d'ions Ag^+ (Tl^+) et Li^+ sont produits lors de l'immersion des échantillons de $LiNbO_3$ dans un sel fondu de nitrate d'argent $AgNO_3$ ($TlNO_3$) [53, 54]. Une augmentation de l'indice extraordinaire est observée dans ce cas. M.L. Shah et al. [53] ont obtenu une variation de l'indice extraordinaire $\Delta n_e=0.12$ sur une profondeur de 800 nm. Les pertes mesurées pour le mode TE_2 sont de l'ordre de 6 dB/cm. J. Jackel et al [54] ont rapporté une variation d'environ $\Delta n_e=0.12\text{-}0.13$. Leur guide possède un profil à saut d'indice.

2.2.3. L'implantation ionique

Dans ce procédé, la surface du substrat est irradiée par un faisceau d'ions légers, avec des énergies de quelques centaines de keV. Les ions souvent utilisés dans cette technique sont principalement : H, He, Li, B, C, O, Ar, Kr, Bi, Ne. En pénétrant dans le substrat, ces ions créent une barrière dont l'indice est inférieur à celui du substrat. Une différence d'indice supérieur à 0.1 a été obtenue avec cette technique [55].

Cette méthode a été développée par P.D. Townsend et al. [56], qui ont fabriqué des guides d'ondes par implantation d'ions He^+ dans différents matériaux non linéaires ($LiNbO_3$, BNN, BGO, etc.). Plusieurs travaux ont montré l'efficacité de l'implantation d'ions pour la réalisation de guides d'onde avec de bonnes propriétés guidantes [57-60]. A titre d'exemple, P. Binder et al. [57] ont réalisé des guides d'onde par implantation des ions He^+ dans le $LiNbO_3$, le $KTiOPO_4$ et le $Li_2B_4O_7$. Les guides obtenus possèdent un profil à quasi-saut d'indice. Vue leur bonne qualité (absence de centres colorés et de défauts de formation), ces guides n'ont subit aucun traitement thermique après implantation.

Cette rapide énumération montre la diversité des techniques utilisables pour l'obtention de guides d'ondes plans dans des matériaux diélectriques et plus particulièrement dans le $LiNbO_3$ et TiO_2. Au vu des résultats bibliographiques cités ci-dessus il est clair que chaque technique donne des résultats satisfaisants pour la réalisation des guides d'onde dans le $LiNbO_3$.

L'intérêt des techniques de dépôt réside dans le fait qu'elles permettent d'obtenir le matériau en couches minces avec les mêmes propriétés que ceux du cristal massif. Des dépôts avec des épaisseurs contrôlables peuvent être réalisés sur des substrats aux propriétés intéressantes. Leur intégration dans des systèmes complexes est rendue possible. Des dispositifs optiques miniaturisés peuvent ainsi être réalisés pour des applications en optique intégrée.

Dans ce travail de thèse nous avons opté à travailler sur des guides d'onde de $LiNbO_3$ et de TiO_2, sous forme de couches minces, qui ont un intérêt incontestable pour l'optique intégrée.

A notre connaissance la méthode sol-gel est la seule technique qui a permis de réaliser des guides d'onde avec l'oxyde de titane (TiO_2), d'où notre choix pour cette technique pour déposer des couches de TiO_2 sur des substrats de verre. Dans le cas du $LiNbO_3$, on a choisi des couches déposées par pulvérisation rf magnétron. Cette technique est particulièrement attrayante à cause de sa capacité à produire des couches d'excellente qualité à relativement basse température en comparaison avec les autres techniques.

Après avoir réaliser des guides d'onde, leur caractérisation est une étape importante afin de relier les indices et l'épaisseur du guide aux paramètres physico-chimiques du processus d'élaboration de la structure guidante. Le but étant d'optimiser les paramètres de dépôt. Le paragraphe suivant détaille la technique et le montage expérimental de la spectroscopie des lignes noires qui a rendu possible cette étude.

3. Caractérisation optique des guides d'onde (la spectroscopie des lignes noires)

Il existe différentes techniques de couplage qui permettent d'injecter la lumière dans une structure guidante telles que : le couplage par la tranche, par biseau, par réseau et le couplage par prisme.

Pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires de nos guides d'ondes, nous avons utilisé la technique dite « spectroscopie *m-lines* » qui est basée sur le principe de couplage par prisme. C'est une méthode pratique est non destructive et permet de caractériser rapidement et précisément les guides plans. Elle a été largement discutée par Ulrich et Torge [61].

3.1. Principe du couplage par prisme

Cette technique a été mise en œuvre par Tien P.K. et al. aux laboratoires Bells [62]. Son principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide à étudier par l'intermédiaire d'un prisme (isocèle ou droit) placé à proximité de la surface du guide. L'indice n_p du prisme est supérieur à l'indice du guide n. Une pression est exercée à l'arrière du substrat à l'aide d'une vise micrométrique afin d'optimiser le gap d'air entre le guide et le prisme $\left(\approx \lambda/8 - \lambda/4\right)$ [61]. Le faisceau incident converge sur la base du prisme où il est réfléchi avec un angle θ_m directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence (externe) i_m. Cette réflexion totale est accompagnée au point de couplage (où le gap d'air est ajusté) d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide par effet tunnel optique (figure 1.6).

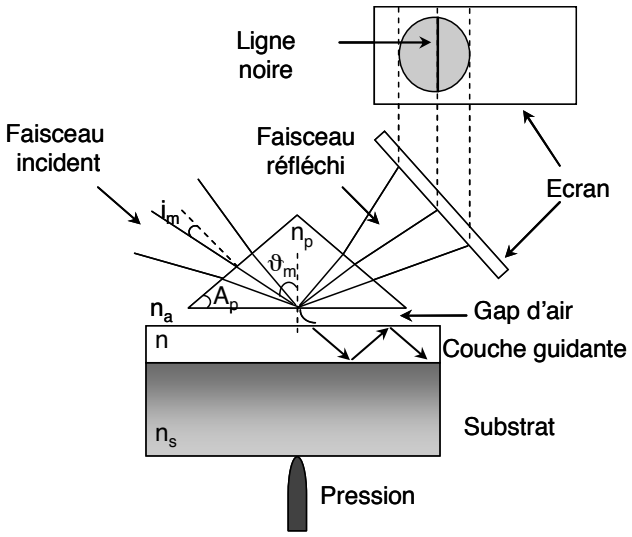


Figure 1.6 : Couplage par prisme

Ce transfert d'énergie n'aura lieu que si l'accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde de l'onde incidente et du mode guidé d'ordre m est satisfait et cela pour certains angles θ_m dits « angles synchrones », soit $N_m = n_p \sin\theta_m$. On observe alors une ligne noire sur un écran placé devant la face de sortie du prisme dans le cône de la lumière réfléchie. En utilisant la relation de Descartes aux différentes interfaces on obtient l'équation qui relie l'indice effectif N_m à l'angle d'incidence i_m :

$$N_m = n_p \sin\theta_m = n_p \sin\left[A_p + \arcsin\left(\frac{\sin i_m}{n_p}\right)\right] \qquad \textbf{I.23}$$

avec :

n_p : indice du prisme

A_p : l'angle du prisme exprimé en degré

θ_m : angle synchrone du mode d'ordre m

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

3.2. Le montage expérimental

Sur la figure 1.7 est représenté le schéma du dispositif expérimental de la spectroscopie m-Lines utilisé dans ce travail.

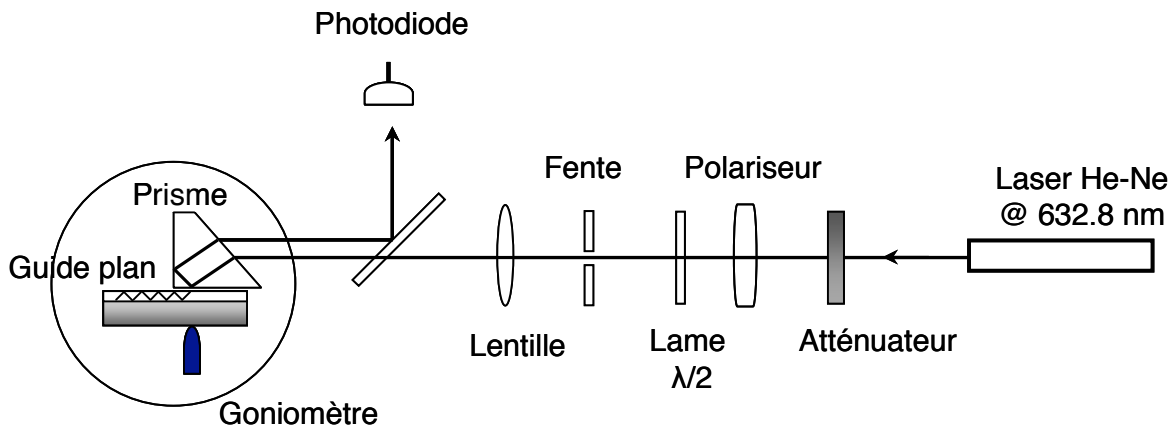


Figure 1.7 : Dispositif de spectroscopie m-Lines

Ce banc optique comprend :

- un laser He-Ne (@ 632.8 nm)
- un atténuateur pour régler l'intensité du laser
- un polariseur assurant la polarisation du faisceau laser
- une lame $\lambda/2$ pour pouvoir sélectionner les modes TE et TM
- une fente de faible diamètre
- une lame séparatrice semi-réfléchissante qui permet de réfléchir le faisceau réfléchi vers une photodiode
- une lentille pour focaliser le faisceau laser sur la base du prisme
- un prisme de couplage de rutile (no = 2.588, ne = 2.865 à 632.8 nm et Ap = 44.788)
- un porte échantillon comprenant un montage à 3 translations **xyz**, un goniomètre avec deux moteurs pas à pas, un support à prisme et une vis micrométrique qui sert à plaquer l'échantillon contre le prisme.
- une photodiode

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

3.3. Détermination des paramètres optogéométriques du guide

Le but de la mesure des indices effectifs par la spectroscopie *m-Lines* est de déterminer les paramètres optogéométriques (l'indice de réfraction et l'épaisseur) du guide d'onde.

En utilisant l'équation de dispersion des modes guidés (l'équation I.12 en polarisation TE et I.15 en polarisation TM) qui s'écrit sous la forme suivante :

$$F(n_a, n_s, N_m, e, n, m) = 0 \qquad \textbf{I.24}$$

On peut calculer l'épaisseur e et l'indice de réfraction n du guide. Les autres paramètres étant déjà connus.

Cette équation à deux inconnus (l'indice de réfraction n et l'épaisseur e du guide) peut être résolue en utilisant au minimum un système à deux équations. Deux cas de guides d'onde peuvent se présenter :

Guides multimodes

Ces guides supportent aux moins deux modes de propagation du faisceau pour un même état de polarisation. Pour un milieu isotrope, la connaissance de deux indices effectifs permet, en résolvant l'équation de dispersion, de mesurer l'indice et l'épaisseur de la couche. Dans le cas d'un milieu anisotrope, il faut mesurer au moins deux modes TE et un mode TM afin de calculer les indices, ordinaire et extraordinaire, ainsi que l'épaisseur.

Une méthode de calcul itératif simple et efficace a été proposée par R. Ulriche et al. [61]. D'autres approches de calcul utilisant les indices effectifs ont été rapportées par R.Th. Kersten [63] et G. Zhang et al. [64]. Leur méthode consiste à déterminer l'indice et l'épaisseur du guide en optimisant les deux fonctions $R(n)$ et $U(e)$ données par les formules suivantes :

$$R(n)=\sum_{m=0}^{M-1}\left[\frac{m\pi+\Phi^{m}_{(n,na)}+\Phi^{m}_{(n,ns)}}{(m+1)\pi+\Phi^{m+1}_{(n,na)}+\Phi^{m+1}_{(n,ns)}}-\frac{b(m)}{b(m+1)}\right]^2 \qquad \textbf{I.25}$$

$$U(e)=\sum_{m=0}^{M-1}\left[m\pi+\Phi^{m}_{(n,na)}+\Phi^{m}_{(n,ns)}-e\,b(m)\right] \qquad \textbf{I.26}$$

avec : $b(m)=k\left(n^2-N_m^2\right)^{1/2}$

Les deux valeurs de n et e sont obtenues quand $R(n)\rightarrow 0$ et $U(e)\rightarrow 0$ respectivement.

Guides monomodes

C'est le cas des guides qui ne supportent qu'un seul mode de propagation pour chaque état de polarisation. Seule la mesure d'un indice effectif est possible. La détermination de l'indice de réfraction nécessite la connaissance de l'épaisseur ou vice versa.

3.4. Les pertes optiques dans les guides

La propagation du faisceau laser dans un guide peut être affectée par l'absorption, la radiation ou la diffusion d'une partie de la lumière propagée. Deux types de pertes sont considérés :

- Pertes intrinsèques, liées à la nature du matériau, comme l'absorption et la radiation ;
- Pertes extrinsèques, liées à la diffusion de la lumière à cause des défauts du matériau (impuretés, nucléation inhomogène, discontinuité d'indice ou d'épaisseur, contraintes résiduelles, rugosité des interfaces, etc.).

Toutes ces pertes sont dépendantes les unes des autres. Elles sont quantifiées avec un coefficient d'atténuation global. Ce coefficient dépend de la longueur d'onde et de la répartition du champ électrique et s'exprime en *dB/cm*.

La spectroscopie *m-Lines* permet d'accéder aux pertes par diffusion qui sont dominantes dans le cas des guides d'ondes diélectriques. Les pertes sont mesurées par l'analyse de la trace du faisceau guidé. La lumière diffusée est estimée proportionnelle à l'intensité guidée à la même position et la diffusion est supposée uniforme le long du guide. La relation entre la lumière diffusée et la position le long de la trace permet de déterminer le coefficient d'atténuation.

L'injection de la lumière est réalisée sur le banc de la spectroscopie *m-Lines* décrit précédemment. La lumière diffusée est photographiée à l'aide d'une camera CCD (Charged Coupled Device) haute résolution placée en face du plan du guide [65]. L'image est visualisée en temps réel sur un moniteur. Le schéma du montage est représenté dans la figure 1.8.

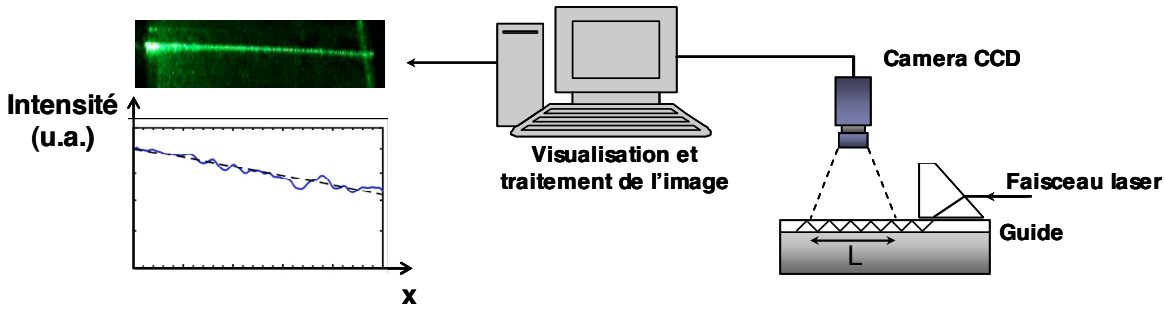


Figure 1.8 : Dispositif expérimental pour la mesure des pertes

L'image est traitée avec un logiciel d'analyse (WIMA) qui mesure l'intensité diffusée $I_{diff}(L)$. Cette dernière décroît exponentiellement en fonction de L à partir de la relation suivante :

$$\frac{I_{diff}(L)}{I_0} = e^{-\alpha L} \qquad \textbf{I.27}$$

avec :

I_0 : l'intensité diffusée à l'entrée du guide

L : la longueur de propagation

α : est le coefficient d'atténuation en cm^{-1}.

On peut remonter aux pertes en dB/cm^{-1} par la relation suivante :

$$\alpha_{dB.cm^{-1}} = 10\log_{10}(e)\alpha_{cm^{-1}} \cong 4.343\alpha_{cm^{-1}} \qquad \textbf{I.28}$$

4. Matériaux

4.1. Le niobate de lithium ($LiNbO_3$)

Depuis une vingtaine d'années le niobate de lithium s'est imposé comme le substrat de premier choix pour la réalisation de dispositifs optiques de haute technologie comme les modulateurs électrooptiques, les transducteurs, les générateurs de seconds harmoniques, les guides d'ondes diélectriques, etc… Cela a été rendu possible par l'association remarquable et unique des propriétés physiques (ferroélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques, électrooptiques) et optiques non linéaires que possède ce matériau. Il a été synthétisé pour la première fois en 1966 dans les laboratoires Bell [66]. La technique de croissance la plus utilisée est la technique Czocharalski [67], qui consiste en un tirage à partir d'un bain de LiO_2 et Nb_2O_5.

$LiNbO_3$ est un matériau ferroélectrique à température ambiante [68, 69]. Il possède une polarisation spontanée réversible. Il appartient au groupe d'espace R3c et au groupe ponctuel 3m. Sa structure cristallographique est rhomboédrique, mais il est plutôt décrit suivant une maille hexagonale comprenant 3 mailles rhomboédriques. Les atomes d'oxygène forment une structure hexagonale compacte distordue. Les sites interstitiels octaédriques formés par ces oxygènes sont occupés successivement par un atome de lithium, un atome de niobium et un site vacant, dans la direction de l'axe polaire C [68, 70] (fig. 1.9).

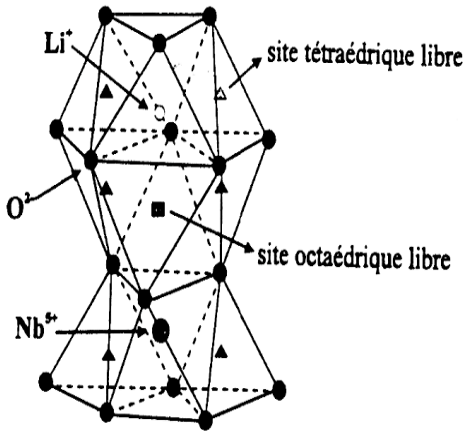


Figure 1.9 : Structure cristallographique de $LiNbO_3$

Au-dessus de la température de Curie T_c = 1210°, le niobate de lithium est paraélectrique. Dans cette phase, les atomes de lithium se déplacent pour se situer dans un plan d'oxygène, les atomes de niobium sont centrés entre deux plans d'oxygène (fig. 1.10). La polarisation spontanée (P_s) du

cristal dans ce cas est nulle. La phase paraélectrique appartient au groupe d'espace R-3c avec une symétrie ponctuelle 3-m.

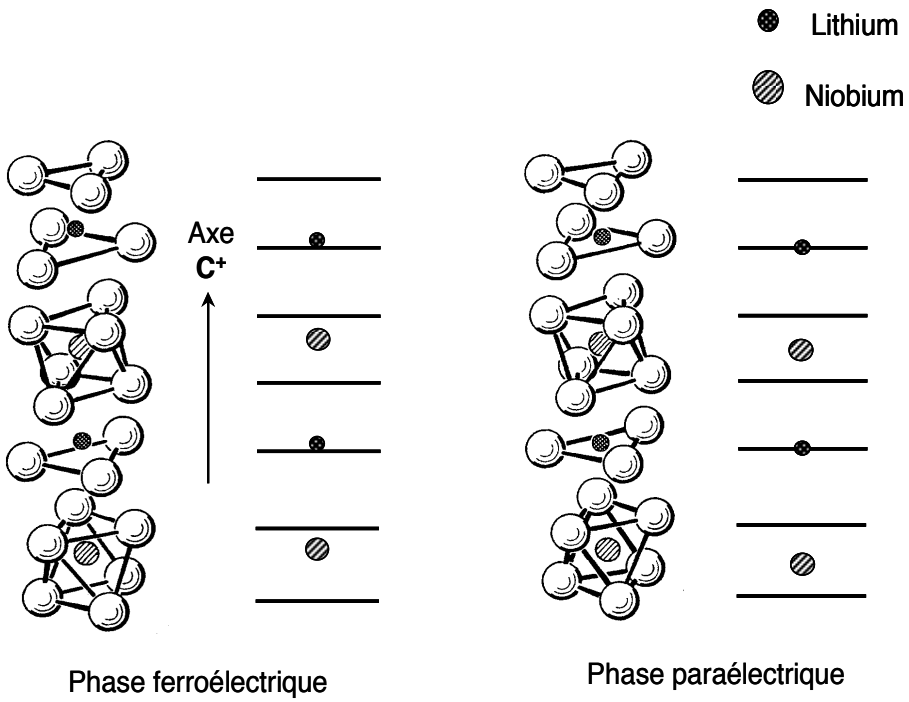


Figure 1.10 : Plans oxygènes et cations dans la phase ferroélectrique et dans la phase paraéléctrique [70, 71]

La nature du niobate de lithium associe dans une combinaison unique des propriétés optiques, électrooptiques et non linéaires. Il est un matériau anisotrope uniaxe négatif ; ses propriétés optiques dépendent de la direction de propagation et de la polarisation de la lumière. Il présente un large domaine de transparence pour des longueurs d'onde comprises entre 0.4 et 5 μm [72]. Nous présenterons dans le tableau 1.2 les principales propriétés physiques du niobate de lithium telles que la valeur de ses différents coefficients, sa structure et ses propriétés optiques linéaires et non linéaires. On peut remarquer en particulier les valeurs des forts coefficients non linéaire d_{33} et électro-optique r_{33} qui expliquent sont intérêt dans les applications technologiques comme modulateurs électrooptiques, générateurs de second harmonique…

Tableau 1.2 : Paramètres physiques et optiques du $LiNbO_3$

Propriétés physiques	
Structure cristalline	Hexagonale, groupe d'espace R3c, groupe ponctuel 3m
Paramètres de maille	a= b= 5.1482 Å, c= 13.863 Å
Point de fusion	1255 °C
Température de curie	1210 °C
Densité	4.64 g/cm^3
Coefficient d'absorption	~0.1%/cm @1064 nm
Conductivité thermique	38 W/m/K @25°C
Capacité calorifique	Cp= 600 J/K/Kg
Propriétés optiques	
Plage de transparence [72]	420-5200 nm
Indice de réfraction	n_e = 2.146, n_o = 2.220 @ 1300 nm n_e = 2.156, n_o = 2.322 @ 1064 nm n_e = 2.203, n_o = 2.286 @ 632.8 nm n_e=2.293, n_o=2.393 @ 435.84 nm
Equation de Sellmeier	$n_o^2(\lambda) = 4.9048+0.11768/(\lambda^2 - 0.04750) - 0.027169\ \lambda^2$ $n_e^2(\lambda) = 4.5820+0.099169/(\lambda^2 - 0.04443) - 0.021950\ \lambda^2$
Coefficient NLO (non linéarité)	d_{33} = 34.4 pm/V $d_{31} = d_{15}$ = 5.44 pm/V d_{22} = 2.76 pm/V
Coefficients électrooptiques [73]	r_{13}= 8.6 pm/V r_{33}= 30.8 pm/V r_{22}= 3.4 pm/V r_{15}= 28 pm/V
Coefficients piézoélectriques [74]	d_{31}= -0.85 pC/N d_{33}= 6.0 pC/N d_{22}= 20.8 pC/N d_{15}= 69.2 pC/N
Coefficient pyroélectrique [75]	p_3= - 4×10^{-5} C/m^2/K @ 25 °C
Dommage optique	300 MW/cm^2 @1064 nm

4.2. L'oxyde de titane (TiO_2)

Le deuxième matériau qui a fait l'objet de ce travail est l'oxyde de titane. Ce matériau est utilisé dans une large gamme d'applications technologiques. C'est un matériau bon marché, chimiquement stable et non toxique. Les monocristaux transparents ou les films minces de TiO_2 possèdent des indices de réfraction élevés, d'où son intérêt pour des applications optiques [76, 77]. Les multicouches composées de TiO_2 et SiO_2 sont très utilisées comme revêtements antireflet dans le visible [78]. Le TiO_2 est largement utilisé pour la photocatalyse [79], la photoactivité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface [80]. Les électrodes fabriquées d'oxyde de titane sont très utilisées dans les dispositifs électrochromiques [81] et les cellules solaires à colorant [82]. Les cellules solaires photovoltaïques à l'état solide fabriquées avec des couches de TiO_2 poreux montrent des résultats prometteurs [83]. Ainsi, des recherches dans de différents domaines sont consacrées à l'oxyde de titane sous ses diverses formes telles que cristaux, céramiques et couches minces.

L'oxyde de titane est un semi-conducteur de type n qui existe sous différentes formes allotropiques [84-86]. Il peut être synthétisé en monocristaux, poudres, céramiques et couches minces. Les oxydes des métaux de transition sont toujours non stoechiométrique. En raison de son déficit en oxygène qui résulte de l'existence de lacunes anioniques ou de la présence d'atomes de titane en sites interstitiels, la conductivité de TiO_2 dépend de sa non stoechiométrie : plus il est déficitaire en oxygène, plus il est conducteur [87].

Le dioxyde de titane (TiO_2) se présente sous différentes formes cristallines à conditions ambiantes : l'anatase, le rutile et la brookite, dont les plus courantes sont l'anatase, et le rutile ; la brookite est très rare [88].

Le rutile est la structure la plus connue et la plus étudiée, il est aussi la phase la plus stable thermodynamiquement de l'oxyde de titane [86]. Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (fig. 1.11). Des octaèdres d'oxygène TiO_6 entourent les cations. Ils sont liés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter-ionique moyenne [89] dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+}, le rutile peut devenir conducteur [90]

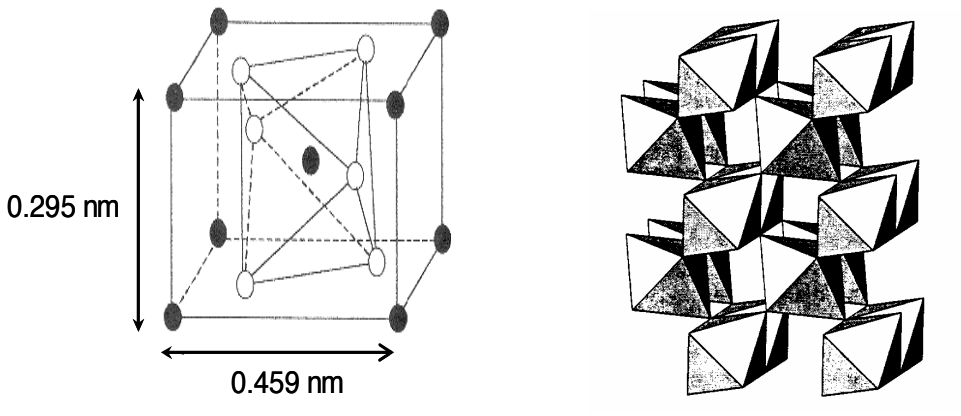


Figure 1.11 : Structure cristallographique du rutile.

L'anatase est une phase métastable. Elle possède une structure tétraédrique allongée [91] (figure 1.12) où les octaèdres TiO_6 sont liés entre eux par uniquement des arêtes. Les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales à celles du rutile.

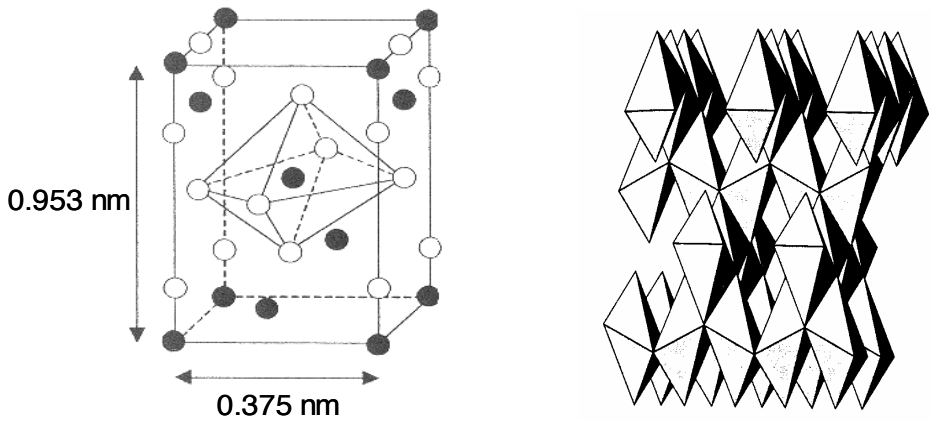


Figure 1.12 : Structure cristallographique de l'anatase.

La brookite est une phase difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, elle a une structure orthorhombique [92]. Bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres deux structures, sa structure est plus complexe.

La transformation anatase/rutile a lieu entre 875 K et 1000 K. Selon les conditions de préparations, le dioxyde de titane cristallise dans l'une ou l'autre des phases. Il existe une différence d'énergie de la bande interdite entre le rutile et l'anatase. Dans le cas du rutile, la structure est plus dense, la bande interdite a une largeur de 3,02 à 3,05 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV.

Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 413,7 nm pour le rutile et 387,8 nm pour l'anatase [93], c'est-à-dire que le domaine spectral sensible du TiO_2 est dans l'ultraviolet.

Les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de titane sont regroupées dans le tableau 1.3 :

Tableau 1.3 : Les propriétés de TiO_2

	rutile	**anatase**	**brookite**
Structure	tétraédrique $P4_2/mnm$	tétraédrique $I4_1/amd$	Orthorhombique Pcab
Paramètres de maille (Å)	a=b= 4.59 c=2.95	a=b= 3.75 c=9.53	a=9.18 b=5.44 c=5.14
La liaison Ti-O (Å)	1.959	1.917	1.9
La liaison Ti-Ti (Å)	2.96	/	/
Densité	4.25	3.89	4.12
Indice de réfraction λ = 600 nm [94]	⊥ axe **C** : 2.60 // axe **C** : 2.89	⊥ axe **C** : 2.55 // axe **C** : 2.48	// axes **a** ou **b** : 2.57 // axe **C** : 2.69
Constante diélectrique [95-97]	⊥ axe **C** : 89 // axe **C** : 173	⊥ axe **C** : 31 // axe **C** : 48	78
Gap d'énergie (eV) [98, 99]	⊥ axe **C** direct : 3.04 // axe **C** indirect: 3.05	⊥ axe **C** direct : 3.42 // axe **C** indirect: 3.46	3.14

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les principes généraux de la propagation de la lumière dans une structure guidante. Nous avons présenté les équations de Maxwell qui nous ont permis de déterminer les équations de dispersion des modes guidés ainsi que les profils des champs électromagnétiques qui se propagent dans un guide. Ensuite, nous avons passé en revue les deux grandes familles de techniques couramment utilisées pour la réalisation des guides d'onde : les techniques de dépôt et les techniques de substitutions. Nous avons parallèlement, présentés les différents travaux obtenus sur les guides d'onde réalisés avec les deux matériaux, $LiNbO_3$ et TiO_2. La deuxième partie de ce chapitre a été consacré à la description détaillée de la technique la plus utilisée pour de caractérisation optique des guides d'onde « la spectroscopie *m-Lines* » que nous avons utilisé dans notre travail pour déterminer les paramètres optogéométriques des couches guidantes de $LiNbO_3$ et de TiO_2. A la fin, nous avons présenté les propriétés principales des deux matériaux qui ont fait l'objet de cette étude ; à savoir le niobate de lithium et l'oxyde de titane.

Chapitre 2 :

Structurations et caractérisations

Introduction

Les cristaux photoniques (et plus généralement les matériaux périodiquement micro et nano structurés) dans des diélectriques constituent une voie prometteuse pour le contrôle de la lumière. Pour réaliser un cristal photonique, il est nécessaire de faire varier périodiquement la constante diélectrique du matériau en inscrivant des motifs. En réalité un obstacle technologique majeur se cache derrière cette réalisation, la dimension des motifs à mettre en œuvre doit être de l'ordre de la longueur d'onde d'utilisation. Ce n'est que grâce aux progrès réalisés dans les techniques de nano fabrication (essentiellement issues de la microélectronique) que des cristaux photoniques travaillant dans les fréquences optiques ont pu être réalisés. Pratiquement, les chercheurs ont porté leur attention principale sur les cristaux photoniques bidimensionnels (2D), car de fabrication plus facile que les structures tridimensionnels (3D), mais aussi plus favorables à une véritable intégration photonique à l'instar de l'intégration électronique. En effet, la modélisation de ces structures et la technologie sur certains matériaux (Si, semiconducteurs III-V : InP, GaAs, GaN) sont maintenant bien maîtrisées.

La littérature montre de nombreuses méthodes de fabrication de réseaux périodiques sur semi-conducteurs. On trouve par exemple : la lithographie X, la technique RIE (Reactive Ion Etching), la FIB (Focused Ion Beam), la technique EBL (Electron Beam Lithography)… pour les structures bidimensionnelles. La réalisation de structures unidimensionnelles met en œuvre quant à elle des techniques comme la technique MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), HVPE (Hybride Vapor Phase Epitaxy)….

Du point de vue matériau, il est important de noter que jusqu'à présent les cristaux photoniques ont été, principalement, réalisés dans des matériaux semi-conducteurs et très peu d'équipes à travers le monde ont transposé leur travaux sur des matériaux diélectriques. Dans cette optique, l'utilisation de matériaux de type niobate de lithium comme cristal photonique peut être un enjeu pratique pour la technologie photonique.

Dans le cadre de ce travail, nous étudions la réalisation de cristaux photoniques 2D sur niobate de lithium ($LiNbO_3$) et oxyde de titane (TiO_2) associés aux structures guidantes obtenues sous forme de couches minces. Ces dernières ont l'avantage d'avoir des épaisseurs de l'ordre du μm, ce qui permet de contrôler la profondeur des motifs et de bien comprendre le mécanisme d'inscription de réseaux à BIP dans le matériau.

Nous avons orienté notre étude sur la réalisation de structures micrométriques dans des couches de $LiNbO_3$ et de TiO_2 par ablation laser en régime nanoseconde. Notre objectif est d'évaluer l'applicabilité de cette technique pour la fabrication des cristaux photoniques et d'optimiser le processus d'ablation par un laser KrF excimère nanoseconde.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons un rappel sur les cristaux photoniques. Nous rappelons les différentes techniques de structurations des matériaux. Nous développerons plus particulièrement la technique d'ablation laser qui a été utilisée pour la structuration de nos échantillons, ainsi que le dispositif expérimental d'ablation

Dans la seconde partie, seront présentées les techniques d'analyses qui ont permis la caractérisation optique, morphologique et structurale de nos échantillons.

1. Rappels sur les cristaux photoniques

Ces quinze dernières années, les matériaux à bande interdite photonique «BIP» ou cristaux photoniques ont suscité un intérêt important dans la communauté scientifique. Cet intérêt pour ces matériaux, dans lesquels l'indice de réfraction varie de façon périodique, est dû au fait qu'ils ont des propriétés optiques spécifiques. Le développement de ces nouveaux matériaux a ouvert des perspectives nouvelles pour la réalisation de nouveaux composants tels que des microcavités à haut facteur de qualité, des microguides à faibles pertes, des microsources lasers et des filtres spatiaux en longueur d'onde (superprismes, filtres « add-drop »,...).

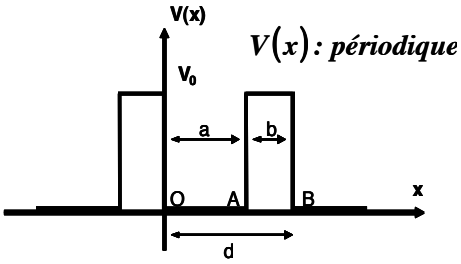
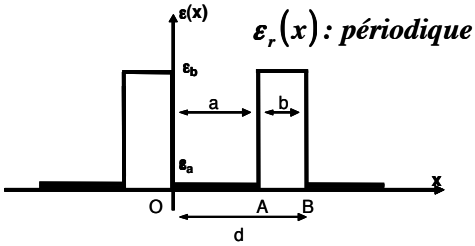
1.1. Définition d'un cristal photonique (CP)

Les cristaux photoniques (CPs) sont l'analogue des semi-conducteurs (SCs) pour le contrôle des photons [100]. En effet, les photons et les électrons ont des caractéristiques communes (dualité onde-corpuscule). Il existe une analogie formelle entre l'équation de Schrödinger pour l'électron et l'équation d'Helmoltz pour le photon [101]. Le tableau 2.1 rappelle ces deux types d'équations.

Une comparaison entre les deux équations montre bien que la permittivité diélectrique relative $\varepsilon(r)$ joue un rôle analogue au potentiel électrique $V(r)$. La variation périodique de $\varepsilon(r)$ pourra ainsi conduire à l'apparition de bandes interdites pour les photons appelées « Bandes Interdites

Photoniques (BIP) ». Ces bandes interdisent la propagation du photon (l'onde électromagnétique) dans le cristal photonique, raisonnement déjà connu pour les bandes interdites électroniques dans les SCs et qui interdisent l'existence de certains électrons dans la matière. L'énergie de l'électron ne peut pas être incluse dans ces bandes d'énergie interdites.

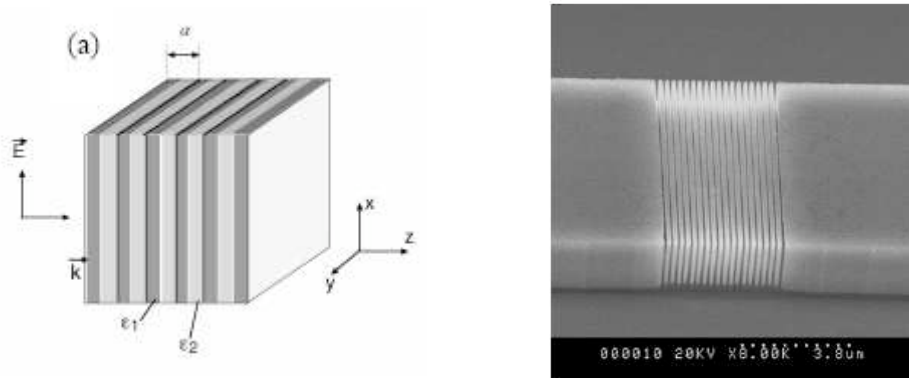
Tableau 2.1 : Résumé de l'analogie électron-photon

	Equation de Schrödinger (électron)	**Equations de Maxwell (photon)**
Champ	$\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r})e^{iwt}$	$\vec{H}(\vec{r},t) = \vec{H}(\vec{r})\,e^{iwt}$
Grandeur caractéristique	$V(\vec{r})$	$\varepsilon(\vec{r})$
Opérateur hermitien	$H = \dfrac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\vec{r})$	$\Theta = \nabla\times\left(\dfrac{1}{\varepsilon(\vec{r})}\nabla\times\right)$
Equation aux valeurs propres	$H\,\Psi = E\,\Psi$	$\Theta\vec{H} = (\omega/c)^2\,\vec{H}$
Périodicité		

La périodicité de l'indice optique dans un cristal photonique peut être unidimensionnelle, comme dans les miroirs de Bragg, bien connus en optique intégrée, bidimensionnelle, ou encore tridimensionnelle.

1.1.1. Cristaux photoniques unidimensionnels

Un cristal photonique unidimensionnel (1D) est un milieu composé de l'alternance périodique dans une direction de l'espace (direction z sur figure 2.1) de deux matériaux diélectriques de constante diélectrique ε_1 et ε_2, ici $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$. Il s'agit en fait d'un empilement de Bragg infini. L'épaisseur de chaque couche de l'empilement $a = \lambda/4$ est appelée « période ». λ représente la longueur d'onde propagée dans le cristal.

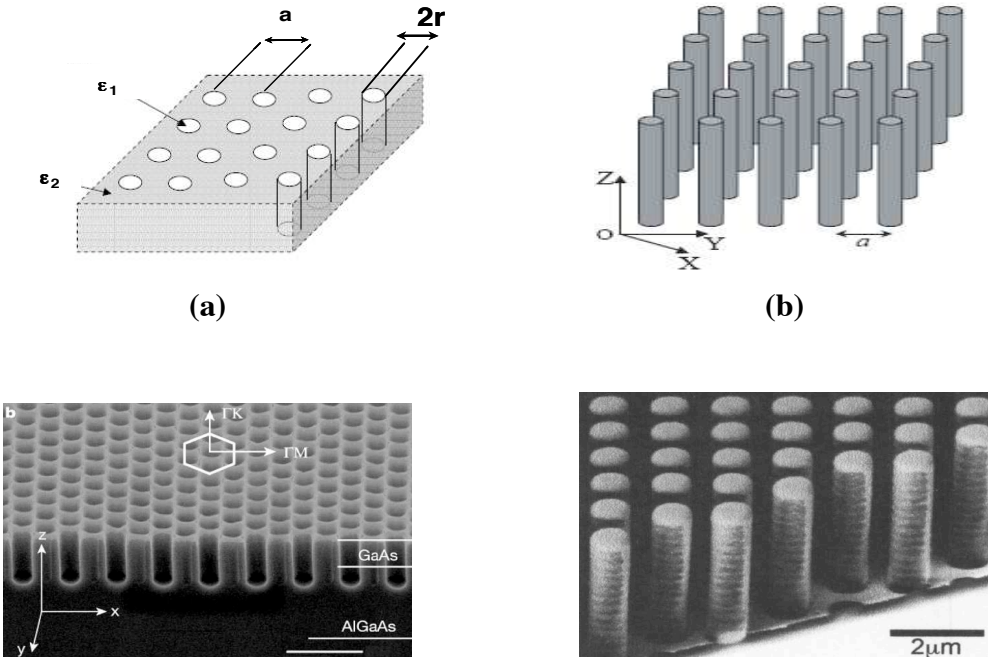


(a) **(b)**

Figure 2.1 : (a) Représentation schématique d'un cristal photonique 1D. (b) Photographie MEB d'un CP 1D obtenue pour le semiconducteur $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ [102].

1.1.2. Cristaux photoniques bidimensionnels

Les CPs 2D sont des matériaux ayant une constante diélectrique périodique dans 2 directions de l'espace. Les CPs 2D les plus cités dans la littérature sont ceux composés de réseaux de trous d'air cylindriques percés dans un matériau diélectrique ou de réseaux de cylindres diélectriques entourés d'air (fig. 2.2). Ces trous ou ces cylindres peuvent être arrangés suivant différentes configurations comme, par exemple, les réseaux carré, triangulaire, hexagonal, etc…[100-104]. Les propriétés dispersives des CPs 2D dépendent bien évidemment de ces arrangements [105].



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Figure 2.2 : (a) et (b) Représentation schématique de cristaux photoniques 2D. (c) réseau de trous d'air percés dans un matériau diélectrique [106]. (d) réseau de cylindres (plots)[107]

Suivant la polarisation des ondes, les caractéristiques électromagnétiques d'une structure à BIP seront différentes. Il existe donc une bande interdite TE et une bande interdite TM. La bande interdite absolue sera la zone commune aux deux bandes interdites (fig. 2.3). Pour avoir une bande interdite totale, c'est-à-dire des longueurs d'ondes interdites quelle que soit la direction et également le mode de propagation (TE ou TM), il faut choisir le bon réseau (carée, triangulaire…) et ajuster les paramètres. Le rapport r/a (tel que : « r » est le rayon du trou cylindrique, « a » est la période ou la distance entre deux trous adjacents (fig. 2.2)), ainsi que la différence de permittivité $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ sont les grandeurs les plus influentes sur la position et la largeur de la bande interdite [100-103]. A titre d'exemple, pour obtenir une bande interdite à la longueur d'onde télécoms 1.55 μm dans le matériau diélectrique $LiNbO_3$, il faut réaliser des trous d'un diamètre r = 168 nm avec une période a=397 nm [108].

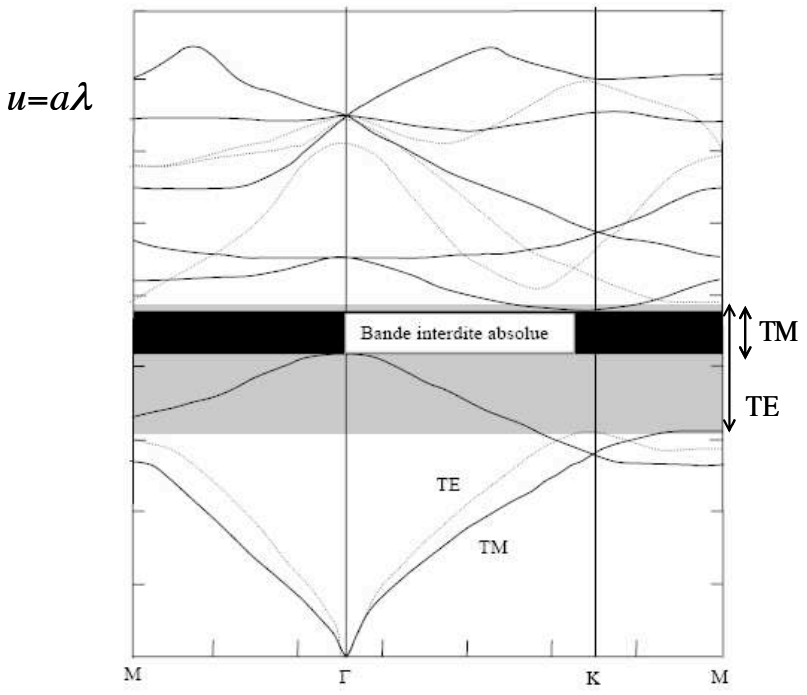
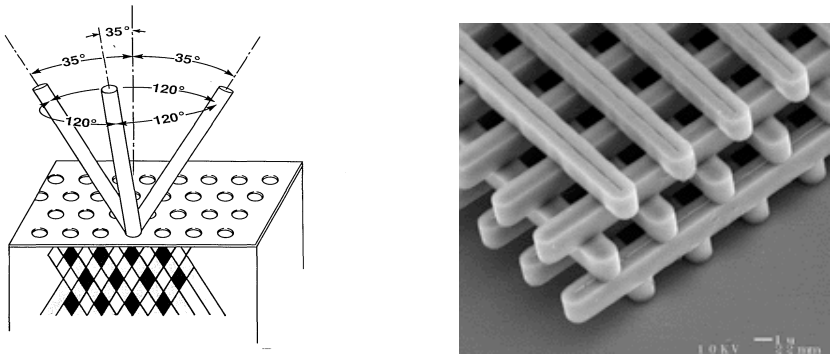


Figure 2.3 : Exemple de structure de bande calculée pour un réseau triangulaire

1.1.3. Cristaux photoniques tridimensionnels

Les cristaux photoniques 3D sont des matériaux ayant une constante diélectrique périodique dans les trois dimensions de l'espace. Parmi les CPs 3D offrant la possibilité d'obtenir une bande interdite omnidirectionnelle, on peut citer la structure "Yablonovite" [109], la structure "tas de bois" [110] (fig. 2.4). Cette structure est relativement facile à réaliser et elle offre une bande interdite complète pour toutes les incidences de l'espace [111].



(a) (b)

Figure 2.4 : (a) Schéma de fabrication de la Yablonovite.(b) Image MEB d'une structure tas de bois en silicium [112].

1.2. Les contraintes dimensionnelles

Ce dernier type de cristaux photoniques est le seul qui assure une bande interdite photonique quelle que soit la direction de propagation de l'onde électromagnétique dans l'espace et quelque soit la polarisation. La réalisation de telles structures est maîtrisée pour des applications dans le domaine des micro-ondes [113], mais est plus difficile à réaliser à des échelles submicroniques.

En effet, d'un point de vue expérimental, la fabrication des cristaux photoniques est confrontée principalement à deux exigences : un fort contraste d'indice (pour que la bande interdite soit commune à un maximum de directions) et une période de structuration équivalente à la longueur d'onde étudiée. Par exemple pour fabriquer des cristaux photoniques pour le proche infrarouge, la période des cristaux photoniques doit être de l'ordre de grandeur d'une centaine de nanomètre. Si la fabrication des miroirs de Bragg comme cristaux photoniques unidimensionnels est bien maîtrisée, la fabrication des cristaux photoniques bi- et tridimensionnels est encore confrontée à nombreux défis. Les cristaux photoniques tridimensionnels sont particulièrement difficiles à fabriquer [114]. Par contre, les cristaux photoniques bidimensionnels peuvent être fabriqués à l'aide de techniques utilisées couramment dans la microélectronique [115]. C'est pour cette raison que ce type de cristal photonique a été le plus étudié jusqu'à présent.

Il existe aujourd'hui une variété de techniques de gravure des semi-conducteurs. A titre d'exemple, on peut citer la lithographie X [116], la lithographie holographique [117], la technique RIE (Reactive Ion Etching) [118], la technique FIB (Focused Ion Beam) [119], EBL (Electron Beam Lithography) [120]… L'utilisation de ces techniques sur les SCs est largement commentée dans la littérature. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les principales techniques de fabrication de structures à BIP (structures micro et nanométriques) en donnant quelques exemples de réalisation. Nous insisterons sur l'ablation laser qui a fait l'objet de notre travail.

2. Techniques de structuration des matériaux

L'usinage des matériaux à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique est considéré comme l'une des technologies clefs du futur pour fabriquer des dispositifs miniaturisés pour des applications en microélectronique, en microphotonique…

Il existe deux grandes familles de techniques utilisées pour réaliser les CPs : les techniques dites de gravure (par voie humide ou sèche) et les techniques laser. Ces techniques doivent généralement s'adapter au cahier des charges des microstructures qui est relativement sévère :

- Anisotropie élevée : la structuration se fait suivant des directions préférentielles. Pour que l'anisotropie de structuration soit parfaite, il faut que la vitesse de gravure horizontale soit nulle. Les profils de structuration obtenus dans ce cas sont bien droits.
- Sélectivité élevée : pour une bonne sélectivité du masque par rapport à la couche sous-jacente par exemple, il faut que la structuration latérale du masque soit minimale afin de transférer aussi fidèlement que possible les motifs du masque.
- Vitesse élevée : la durée du procédé doit être minimisée afin que le rendement soit correct.

2.1. Les techniques de gravure

On peut distinguer les techniques de gravures humides et sèches. Les techniques de gravure par voie humides sont les plus utilisées à l'heure actuelle, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre. Leur principe consiste à réaliser une attaque chimique en solution aqueuse (par un liquide acide) couplée à un effet physique pour modifier la vitesse de gravure et permettre la structuration.

Cependant, la gravure humide présente l'inconvénient d'être isotropique (gravure dans toutes les directions de l'espace) ce qui crée des attaques latérales notamment dans les zones protégées par la résine. Les solutions utilisées dans la gravure sont choisies en fonction de la nature des couches à graver.

Les techniques de gravure sèche sont sans doute appelées à prendre une part de plus en plus importante pour la réalisation de dispositifs micro et nano-structurés. En gravure sèche, on transfère directement le motif du masque dans le matériau.

Il existe plusieurs procédés de gravure de matériaux qui utilisent l'interaction avec un acide. A titre d'exemple, nous présentons dans la suite les techniques les plus importantes.

2.1.1. Bombardement par faisceau d'électrons (EBL : Electron Beam Lithography)

Son principe de fonctionnement consiste à inverser localement le champ interne du matériau pour créer des micro-domaines et modifier ainsi la vitesse de gravure pour structurer la surface. Le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électron permet d'inverser les domaines ferroélectriques. Dans le cas du niobate de lithium qui est un matériau ferroélectrique (isolant), les charges d'électrons déposées sur la face Z^- créent un champ électrique à travers le cristal suivi d'une inversion de la polarisation spontanée. Cette inversion est due aux déplacements d'ions Li et Nb dans la direction de la face Z^+, dans les triangles d'oxygène. Lorsque le champ électrique généré par les électrons est supérieur au champ coercitif du cristal, l'inversion de polarisation des domaines ferroélectriques a lieu. Ce champ électrique est créé dans le sens opposé au sens de la polarisation spontanée du cristal. Les zones inversées sont ensuite révélées par une attaque chimique sélective avec un acide hydrofluorique HF pur à température ambiante. Les zones orientées Z^- sont gravées plus rapidement que celles orientées Z^+, créant ainsi des reliefs topographiques.

C. Restoin C. et al. [121] ont utilisé un faisceau d'électron provenant d'un microscope électronique à balayage (MEB) pour inverser les domaines d'un cristal de $LiNbO_3$. Avant de bombarder la face Z^- par le faisceau d'électrons, la face Z^+ est recouverte d'une couche métallique Au/Pd. Les résultats obtenus ont montré que l'inversion des domaines se fait sur toute l'épaisseur du cristal mais pas de manière homogène (fig. 2.5-b). Ces domaines se connectent et des recherches sont faites pour améliorer le processus d'inversion.

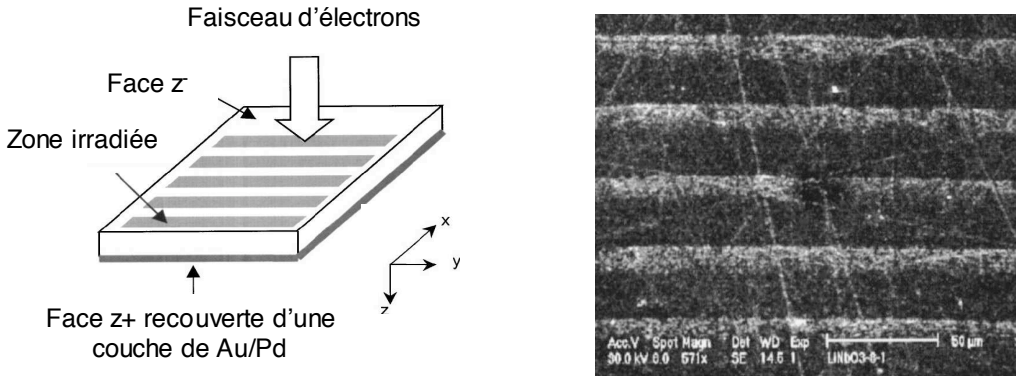


Figure 2.5: (a) Représentation schématique d'une fabrication par MEB de lignes par inversion de domaines ferroélectriqes. (b) Micrographie MEB d'un réseau par inversion de domaines ferroélectriques après gravure chimique de la face (z^-) d'un cristal de $LiNbO_3$, la période est de 30 μm.

En utilisant cette technique, M.R. Beghoul et al. [122] ont pu réaliser des motifs de trous de diamètres de l'ordre de 340 nm avec une période de 650 nm (fig. 2.6).

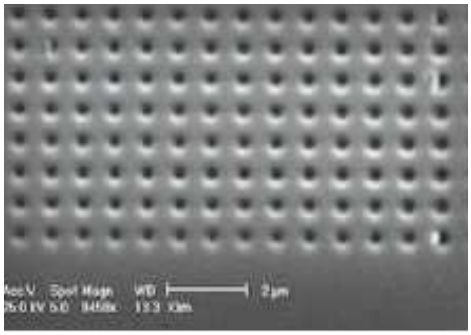
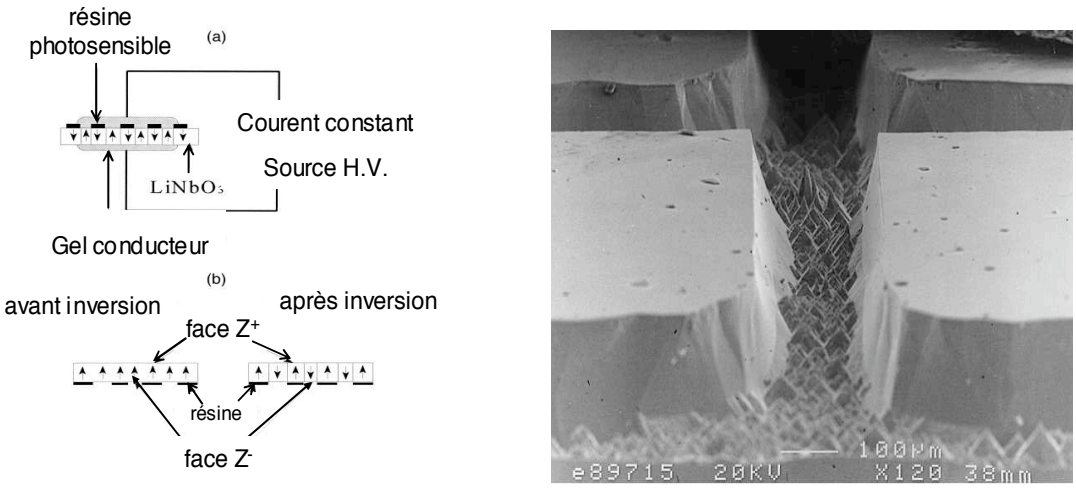


Figure 2.6 : Photographie MEB d'un réseau carré de trous grave sur un crystal z-cut de $LiNbO_3$ par la technique EBL : diamétre des trous D=170 nm, période a=650 nm.

L'avantage de la lithographie par bombardement d'électrons est lié à la rugosité des motifs qui est inférieure à la résolution du MEB (~5nm). Cette caractéristique fait de l'EBL une bonne candidate pour la réalisation des CPs.

Une autre technique est utilisée pour inverser les domaines ferroélectriques, l'inversion par champ électrique. Dans cette variante, le matériau est exposé à un champ électrique intense et la présence d'un masque est requise pour révéler des motifs (fig. 2.7-a). Le masque est réalisé avec une résine photosensible pour imprimer les motifs avec un laser UV suivi d'un développement à l'acide. Les parties recouvertes par la résine sont protégées du champ et leur polarisation reste inchangé [123]. Le mélange d'acide utilisé est $HF:HNO_3$ dans les proportions 1:2. La vitesse de gravure dépend de la température, elle est approximativement de 55 μm/h à 110°C. En utilisant cette technique, Barry et al. [123] ont réalisé plusieurs types de structures : des réseaux de Bragg, des tableaux de carrés, de triangles… de différentes tailles (fig. 2.7-b).



(a) **(b)**

Figure 2.7: (a)Vue schématique du processus d'inversion. (b)Tableau de carrés de 150 μm de hauteur.

Cependant, le fond des structures gravées n'est pas régulier avec la présence de pics qui correspondent à des parties non inversées. Les arrêtes et les bords ne sont pas droits. Cela montre que l'inversion des domaines n'est pas complète et non uniforme. Ces imperfections limite l'utilisation de cette technique pour des motifs de taille micrométriques.

2.1.2. Gravure par voie plasma

La technique sur laquelle porte la majorité des efforts actuels est la gravure par voie plasma. Développée en micro-électronique pour graver sur des profondeurs d'au maximum un micromètre. C'est une technique de gravure sèche, son principe de base est de créer un plasma contenant des ions dans une chambre à vide où se trouve l'échantillon à graver. Ce plasma est crée dans l'enceinte, entre une anode et une cathode, par une décharge radiofréquence (RF). L'échantillon est préalablement recouvert d'un masque obtenu par photolithographie. Les ions viennent bombarder le substrat et arrachent des atomes du matériau cible.

Plus avantageusement, le plasma est réactif ; les ions du plasma réagissent alors avec le matériau à graver, on parle dans ce cas de gravure ionique réactive (RIE : Reactive Ion Etching). Les gaz employés sont à base de fluor, de chlore, avec adjonction d'oxygène et d'argon.

Généralement, le processus de structuration par gravure plasma comporte 4 étapes essentielles schématisées sur la figure 2.8 :

- Une première étape de préparation où le substrat est recouvert d'une couche mince de métal (ou de multicouches), puis d'une couche de résine, en général un polymère comme le PMMA (Poly-méthyl-méthacrylate) qui est très adapté pour les motifs nanométriques ;
- Une deuxième étape, concerne l'écriture du masque dans la résine de PMMA par lithographie électronique, c'est-à-dire avec un faisceau d'électrons. Cette étape est suivie de la phase de révélation par dissolution des zones exposées ;
- Une troisième étape consiste à transférer le masque de la résine vers un matériau plus robuste qui permet ensuite une gravure plus profonde du substrat. Cette étape utilise généralement une gravure sèche par un faisceau d'ions réactifs de type RIE ;
- Enfin, la dernière étape est l'écriture du substrat proprement dit, par transfert du masque intermédiaire (couche mince). La vitesse de gravure est beaucoup plus rapide dans le matériau que dans le masque intermédiaire.

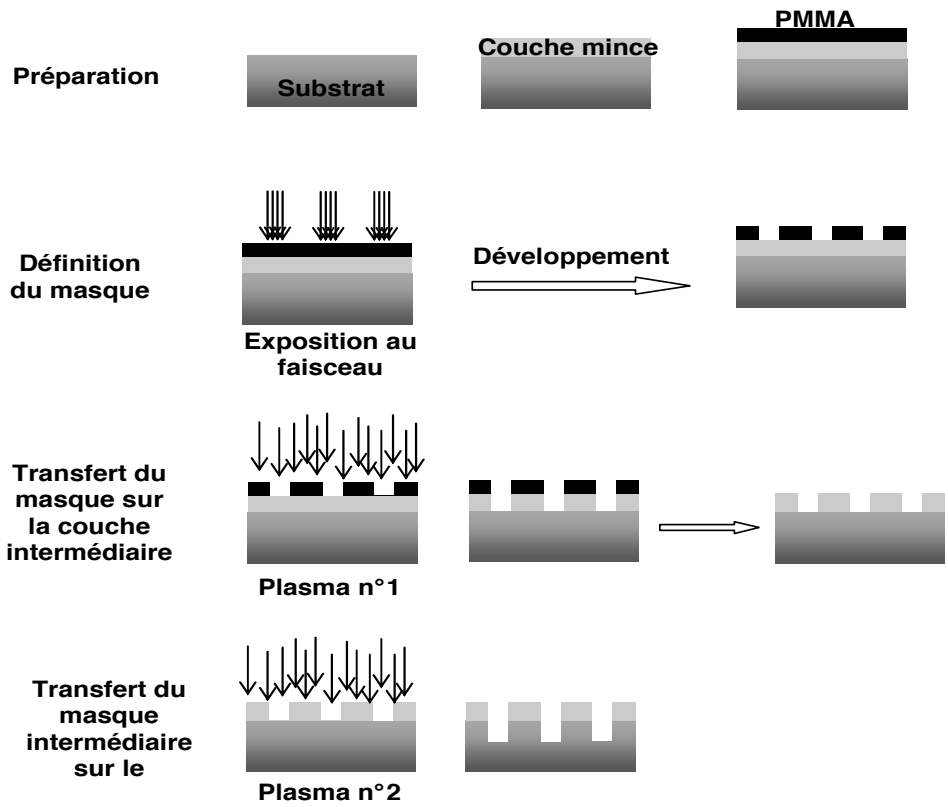
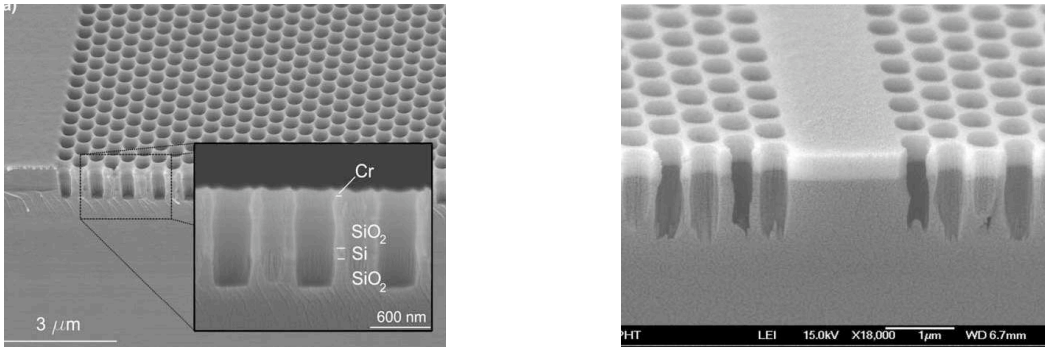


Figure 2.8 : Description des différentes étapes d'un procédé type de gravure plasma

La gravure plasma est largement utilisée sur des substrats semi-conducteurs [124, 125]. Récemment, elle a été appliquée sur des matériaux diélectriques comme $LiNbO_3$, Ta_2O_5, Nb_2O_5, SiO_2 et des polymères de type PMMA, BCB [126-128].

Des structures de CPs d'une parfaite régularité au niveau des dimensions et de la périodicité des motifs sont obtenues avec cette technique. Des exemples de réalisation sur des isolants sont montrés sur la figure 2.9. A.P. Milenin et al. [126] ont utilisé cette technique pour fabriquer des réseaux de trous ainsi que des réseaux de ridges sur un système de multicouches $SiO_2/Si/SiO_2$. Le plasma utilisé est constitué d'un gaz c-C_4F_8/90% Ar.

Aussi des structures photoniques ont été réalisées par U. Huebner et al. [127] sur des films de Pentoxide de tantalium (Ta_2O_5). Ils ont choisi un gaz composé de CHF_3 et/ou CF_4 pour graver des structures photoniques de 380 nm de diamètre et de 620 nm de période (fig. 2.9-b). La profondeur des trous atteinte est de 1.5 μm, pour une structure composée de 500 nm de Ta_2O_5 et 2.5 μm de SiO_2. Le fond des trous présente des pics, mais cela n'est pas gênant puisque la profondeur des trous dépasse largement l'épaisseur de la couche de Ta_2O_5.



(a) **(b)**

Figure 2.9 : (a) Guide photonique réalisé sur une couche de 500 nm de SiO_2 [126]. (b) Guide photonique à réseau triangulaire réalisé sur une couche de 500 nm de Ta_2O_5 sur 2.5 μm de SiO_2 [127]

Pour la structuration du niobate de lithium avec cette technique, W.J. Park et al. [129] ont rapporté leur réalisation de guides d'onde optique sous forme de rubans (fig. 2.10). Leur étude sur l'effet du mélange gazeux Ar/C_3F_8 sur les structures gravées a montré que la rugosité des parois décroît avec l'augmentation du flux du gaz C_3F_8. Des guides rubans avec des parois bien définies sont obtenus. Leur largeur est ~11 μm et la hauteur est ~3.5 μm.

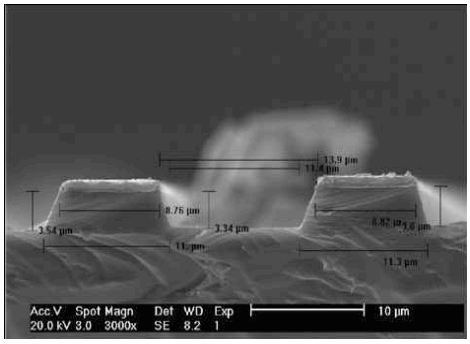


Figure 2.10 : photographie MEB d'une coupe transversal d'un guides d'onde de $LiNbO_3$ gravés avec le flux d'un gaz deC_3F_8 .

D'autres structures réalisées avec la gravure plasma sont résumées dans le tableau 2.2 ci-dessous.

Tableau 2.2 : Résumé de quelques structures nanométriques réalisées par la gravure plasma

Ref.	Matériau	Technique	Couche intermédiaire	Gaz utilisé	Structures réalisées		
[128]	Ta_2O_5 Nb_2O_5	Cyclotron à résonance électronique ECR-RIE	NiCr	CHF_3/CF_4	**diamètre**	**Période**	**profondeur**
					380 nm	620 nm	1.5 μm
	SiO_2				260 nm		
[127]	PMMA	RF bias voltage etch		O_2/Ar	250 nm	500 nm	4 μm
	BCB			$CF_4/O_2/Ar$	250nm		1370 nm
[130]	$LiNbO_3$	RIE	Ni	$CF_4/Ar/H_2$	**Structures 1D**	20μm	300 nm
[131]	$LiNbO_3$	RIE	Cr	CHF_3	**Structures 1D**	350 nm	
[129]	$LiNbO_3$	Source à décharge magnétique (NLD)	Ni	C_3F_8/Ar	**Ridges** avec une rugosité minimale de 20.56 nm		

Malgré sa mise en œuvre beaucoup plus compliquée que les autres techniques, la gravure plasma est une bonne candidate pour la réalisation de structures submicromètriques.

2.1.3. Gravure par faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beams)

La structuration directe du matériau cible s'effectue sous l'impact d'un faisceau d'ions métalliques focalisé (Ga^+) sans milieu intermédiaire (résine, métallisation, attaques). Le principe de base d'un FIB consiste à remplacer sur un microscope électronique à balayage (MEB) la source d'électrons par un canon à ions de gallium. L'avantage d'un faisceau d'ions gallium par rapport au faisceau d'électrons réside dans le fait que les ions possèdent une masse beaucoup plus élevée et que

leur interaction avec l'échantillon est ainsi plus forte. Un tel canon permet d'arracher de la matière de manière très précise de la surface d'un matériau (pulvérisation).

La lithographie par faisceau d'ions focalisé (FIB) est une méthode très prometteuse pour la structuration des matériaux [132]. Plusieurs groupes de recherches commencent à s'intéresser à cette technique. L'équipe du *Laboratoire de Microstructures et de Microélectronique -L2M- (CNRS) Bagneux* a démontré la possibilité d'une réelle nanostructuration de matériaux avec leur montage FIB [133]. Des résolutions en dessous de 10 nm sont atteintes (fig. 2.11). S.Yin [134] a utilisé cette technique pour structurer pour la première fois un cristal de niobate de lithium. Il a pu obtenir des structures submicroniques de 350 nm de largeur et de 1600 nm de profondeur (fig. 2.12-a). La technique FIB a été récemment employée pour réaliser un réseau BIP dans le $LiNbO_3$ (fig. 2.12-b) [135]. Les trous obtenus ont une forme conique, à 1 μm de profondeur leur diamètre est ~432 nm. Aussi, des cristaux photoniques 2D de très bonne qualité basés sur des substrats de GaAs et de SiO_2, ont été réalisés en utilisant la lithographie FIB avec les dimensions requises pour des applications dans le domaine des télécommunications optiques [136].

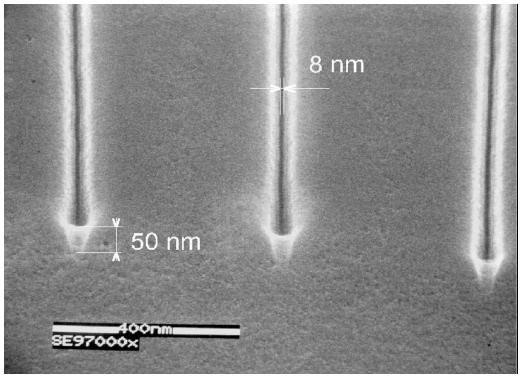
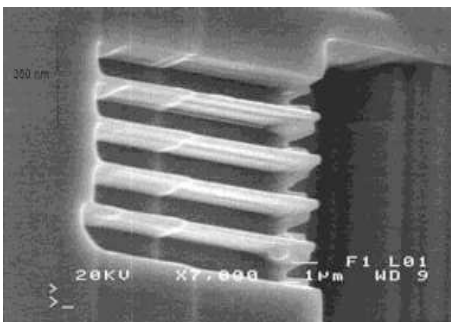
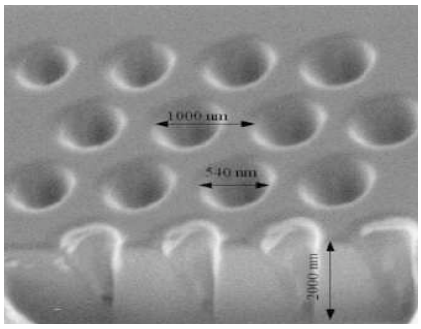


Figure 2.11 : Image MEB d'un réseau de lignes de 8 nm de largeur gravés par FIB sur une structure AlF_3 (50 nm)/GaAs [133].





(a) **(b)**

Figure 2.12 : (a) Image MEB de microstructure réalisées sur un cristal de $LiNbO_3$ par la technique FIB [134]. (b) Réseau 2D de trous réalisé dans le $LiNbO_3$ [135].

2.2. La structuration des matériaux par procédé laser

2.2.1. Gravure humide assistée par laser

Cette technique combine l'irradiation laser UV avec une attaque chimique. Elle a été appliquée sur des matériaux technologiquement importants tels que le Si [137] et le GaN [138-140]. Le matériau est plongé dans une cellule, entouré par un acide tel que KOH, HCl, ou HF, puis exposé à une combinaison d'un champ électrique et de la lumière. La gravure se produit préférentiellement dans les zones exposées à la lumière.

Tous les travaux sur la gravure photoélectrochimique indiquent que l'action de la lumière permet de faciliter et de renforcer le processus de gravure. Cependant, I.E. Barry et al. [141] ont observé un effet opposé sur un échantillon de $LiNbO_3$ dopé Fe. L'exposition de la face Z^- à une lumière @ 488 nm bloque plutôt la gravure de cette face. Le matériau à l'extérieur de la zone illuminée est attaqué par l'acide. Ce comportement nouveau a donné naissance à une autre technique de gravure qui s'appelle résistance à la gravure induite par irradiation laser ''*Light Induced Frustration of Etching'' (LIFE)*.

Plusieurs travaux ont utilisé cette technique pour réaliser des structures sur le niobate de lithium. L'illumination peut se faire en mode continu, avec l'attaque chimique en même temps [141, 142] ou après l'exposition [143, 144], ou bien en mode pulsé [145-148]. Elle peut également être faite à travers un masque ou directement sur le cristal. Plusieurs lasers UV ont été employés pour la structuration du niobate de lithium : des lasers pulsés et des laser continus. La puissance du laser doit être inférieure au seuil d'ablation du matériau illuminé. L'attaque chimique du $LiNbO_3$ se fait généralement avec l'acide fluorhydrique HF ou mélangé avec l'acide nitrique $HF:HNO_3$ (1:2 par volume). Sur la figure 2.13-a est représenté la cellule utilisée pour la gravure du niobate de lithium dans le cas où l'illumination du cristal se fait parallèlement à l'attaque chimique.

L'explication du phénomène de gravure par la technique *LIFE* a été proposée par plusieurs auteurs [141, 142, 145, 149] : la lumière incidente libère les porteurs de charges (électrons) par interaction photoréfractive. Ces charges migrent vers la zone sombre du cristal par effet photovoltaïque. La densité de charges accumulée est présumée favoriser l'attaque de l'acide dans ces zones et la bloquer dans les zones illuminées. Le dopage du $LiNbO_3$ par des atomes de Fer est souvent utilisé pour augmenter le nombre des porteurs de charges et l'absorption du cristal à la longueur d'onde utilisé [141, 142].

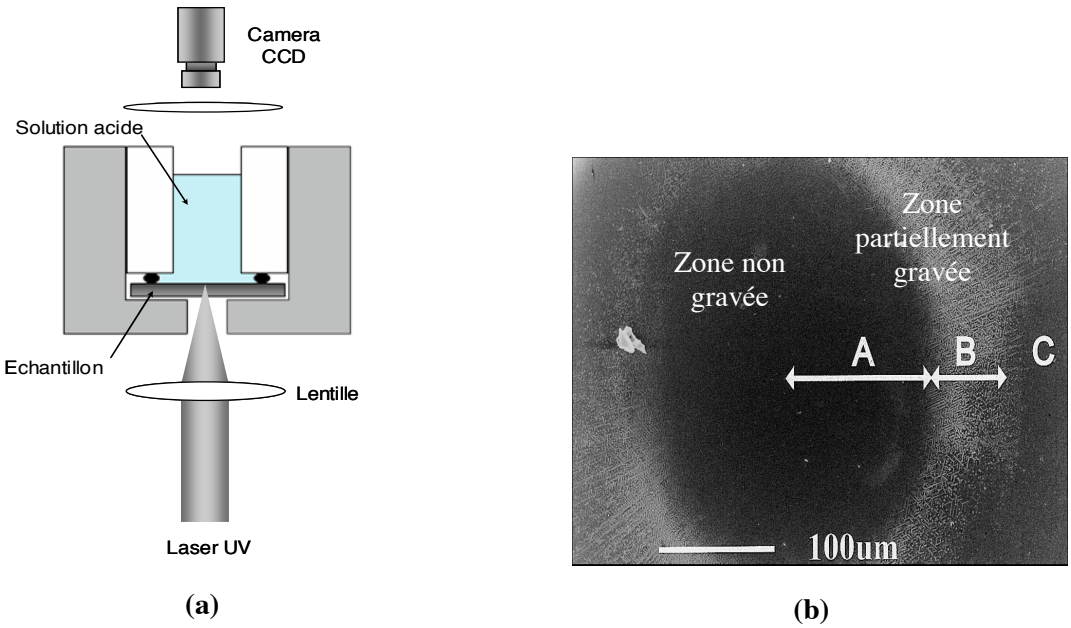
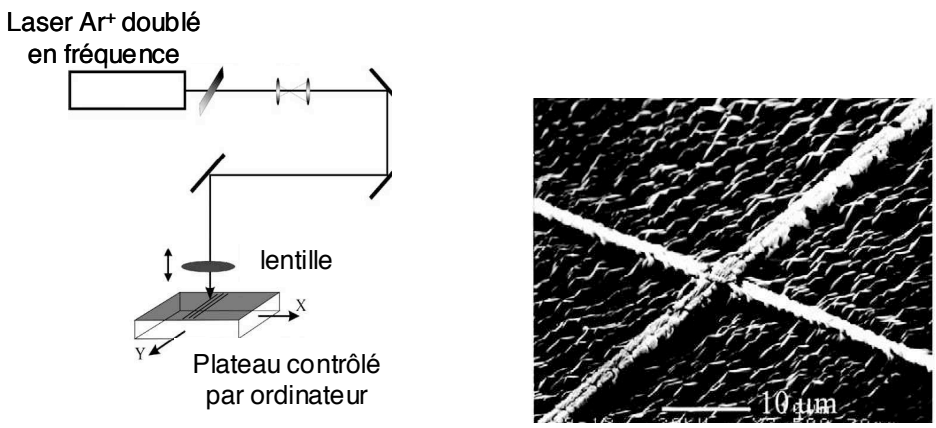


Figure 2.13 : (a) Cellule utilisé pour la gravure LIFE (illumination + acide). (b) Photographie MEB des trois régions obtenues lors d'une gravure LIFE d'un cristal de $LiNbO_3$ [141].

Le principal défaut de cette technique est lié à la présence d'une zone de gravure partielle, zone (B) sur la figure 2.13-b [141]. Cette zone constitue les parois du motif gravé et s'étend à quelques dizaines de micromètre. La taille de cette zone est fonction de la concentration en dopant, du temps de l'attaque acide et de la taille du spot laser ainsi que son intensité [142]. Dans sa configuration actuelle la technique LIFE n'est pas bien adaptée à la fabrication des structures submicromètriques.

Une autre variante de cette technique utilise l'illumination continue suivie de l'attaque acide. La face à graver est directement illuminée. S. Mailis et al. [143] ont utilisé le montage présenté sur la figure 2.14-a pour réaliser des lignes sur la surface d'un cristal de $LiNbO_3$ non dopé. Un laser Ar^+ doublé en fréquence @ 244 nm est utilisé pour l'irradiation du cristal, sa puissance varie antre 20 et 50 mW. Les lignes sont gravées avec une vitesse constante 3000 mm/min. L'attaque chimique est réalisée avec l'acide HF (~50%). D'après les images MEB prises pour ces structures (fig. 2.14-b), on remarque que la surface exposée à l'attaque chimique présente une rugosité élevée. Cette technique n'est pas encore applicable pour des structures submicromètriques.

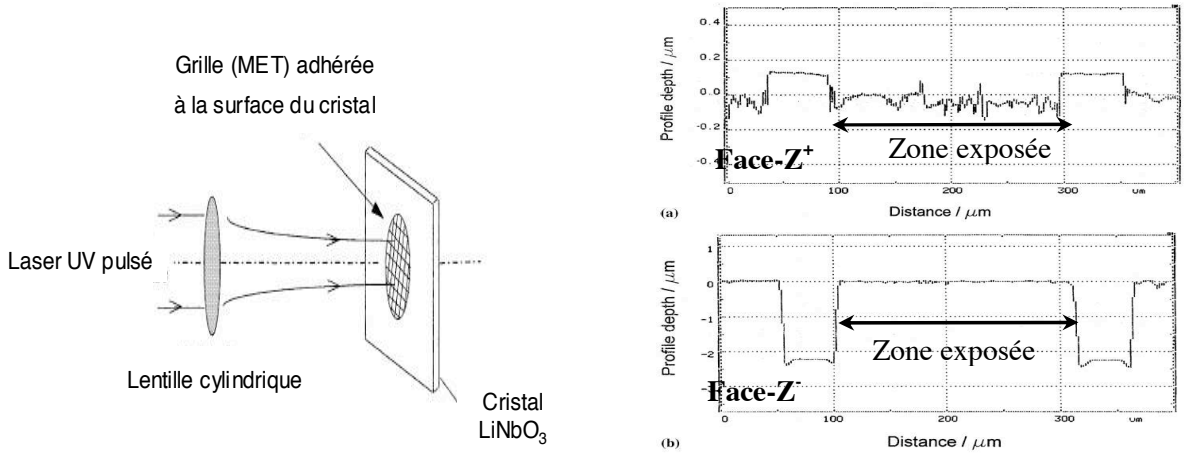
B.T. Brown et al. [145] ont mené une étude comparative sur l'influence des paramètres d'irradiation : la longueur d'onde, l'intensité du laser et aussi sur l'influence de la face du cristal à graver. Ils ont utilisé différentes sources laser UV (248, 308, et 355 nm) fonctionnant en mode pulsé avec une durée de pulse de 15 ns.



(a) **(b)**

Figure 2.14 : (a) Montage expérimental utilisé par Mailis. (b) Image MEB d'un réseau de lignes gravées sur la surface z- d'un cristal de $LiNbO_3$

L'illumination du cristal de $LiNbO_3$ (x-cut et z-cut) est réalisée à travers un masque sous forme de grille de Microscope Electronique à Transmission (TEM) (fig. 2.15-a). L'irradiation des deux faces z^+-face et x-face a donné des résultats similaires. Les zones exposées à la lumière sont gravées après attaque chimique dans un bain d'acide $HF:HNO_3$ (fig. 2.15-b).



(a) **(b)**

Figure 2.15 : (a) Montage expérimental utilisé par Brown. (b) Les reliefs obtenus sur la surface z+ et z- du cristal $LiNbO_3$ avec les mêmes conditions d'exposition : 1000 tirs à 248 nm et 5h de gravure dans un bain de $HF:HNO_3$.

Une profondeur maximale de 0.7 μm a été obtenu sur la face x pour la longueur d'onde 308 nm. Le profil des structures est non-uniforme. Dans le cas de la face z-, les parties illuminées résistent à la gravure par l'acide (fig 2.15-b). Les meilleurs résultats sont obtenus pour cette face, avec des motifs droits de 2.5 μm de profondeur. La figure 2.16 montre une image MEB prise pour une partie d'un carré irradié sur la face z-. Les surfaces dessus apparaissent relativement lisses, mais les bords

ne sont pas bien définis. Ceci est du aux imperfections du masque et aux effets de diffraction du faisceau laser

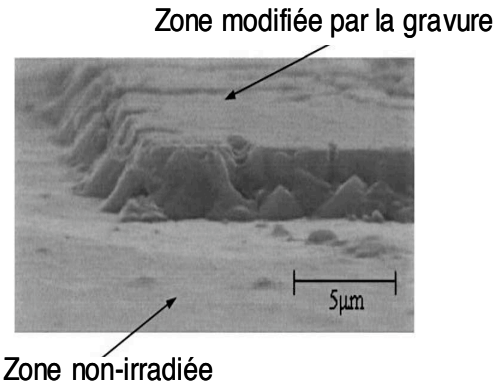


Figure 2.16 : Reliefs d'une surface obtenus sur la face (z^-) [145]

D'après ces résultats, on peut en conclure que la technique « LIFE » n'est pas encore bien adaptée pour la réalisation des structures submicromètriques.

2.2.2. Ablation laser

L'ablation laser est une technique directe et peu destructive, elle joue un rôle important dans l'usinage et la structuration des matériaux. Les applications de l'ablation laser peuvent aller du perçage et marquage de haute précision à la fabrication de motifs complexes sur les surfaces.

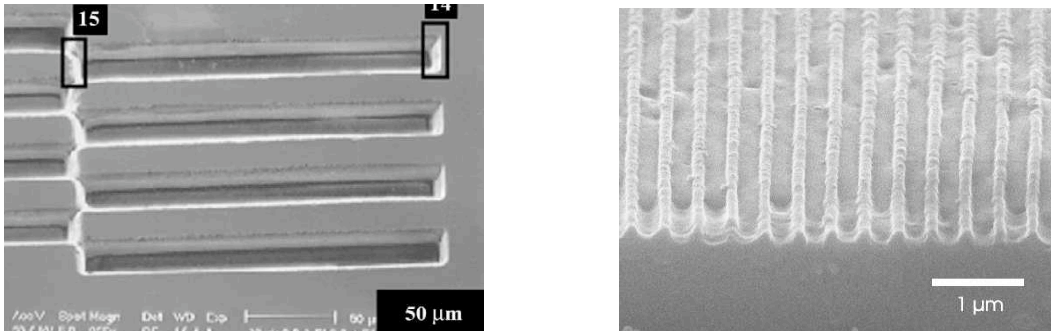
La génération de microstructure par ablation laser peut être effectuée par des méthodes d'inscription directe par faisceau laser ou par balayage [150-152] ou en utilisant des systèmes de projection par masque [152-154]. Généralement l'usinage par projection de masque en utilisant des masques attachés au substrat ou des masques variables [155] est plus efficace. Elle peut donner des structures plus lisses.

Le micro-usinage laser offre beaucoup d'avantages tels que :

- La simplicité de la gravure car elle s'effectue en une seule étape ;
- La flexibilité car elle permet d'obtenir des géométries 2D et 3D variées ;
- La précision qui dépend de la nature du laser utilisé ;
- La vitesse relativement élevée ;
- La capacité d'usiner différents matériaux ;
- Le faible coût, aussi bien concernant l'équipement que le coût d'usinage.

L'ablation laser consiste à focaliser un faisceau laser très puissant sur l'échantillon pour chauffer et éjecter la matière. Elle repose sur le fait qu'à de telles longueurs d'onde, la lumière est très rapidement absorbée dans les couches superficielles du matériau. Cette absorption s'accompagne d'une rupture des liaisons qui se traduit par une vaporisation de la surface du cristal traité.

Cette technique de gravure est basée sur l'interaction laser-matière sur de petites durées allant de quelques ns [156] à plusieurs centaines de fs [157]. Dans l'échelle des temps ultracourts (en dessous de 100 picosecondes) le transfert de l'énergie dans le matériau se fait d'une manière athermique et la matière n'est pas fondue par le faisceau. L'absorption de l'énergie se fait par des processus non linéaires. Ces phénomènes athermiques sont intéressants pour la structuration sub-micrométrique [158]. Toutefois il est également possible de réaliser l'ablation avec des lasers nanosecondes. De très bons résultats ont été obtenus avec ces derniers et pour un équipement d'un coup bien inférieur. En effet, avec un laser KrF excimère (248 nm) fonctionnant en régime nanoseconde d'une durée d'impulsion de 20 ns, des sillons de 20 μm de largeur ont été obtenus par H.W. Chong et al. [156] sur un échantillon de $LiNbO_3$ orienté x (fig. 2.17-a). Pour limiter les endommagements qui peuvent avoir lieu après le processus d'ablation, H.W. Chong et al. ont déposé une couche de SiO_2 au-dessus du cristal de $LiNbO_3$ de 1μm d'épaisseur. Une amélioration considérable de la qualité des structures ablatées est observée dans ce cas.



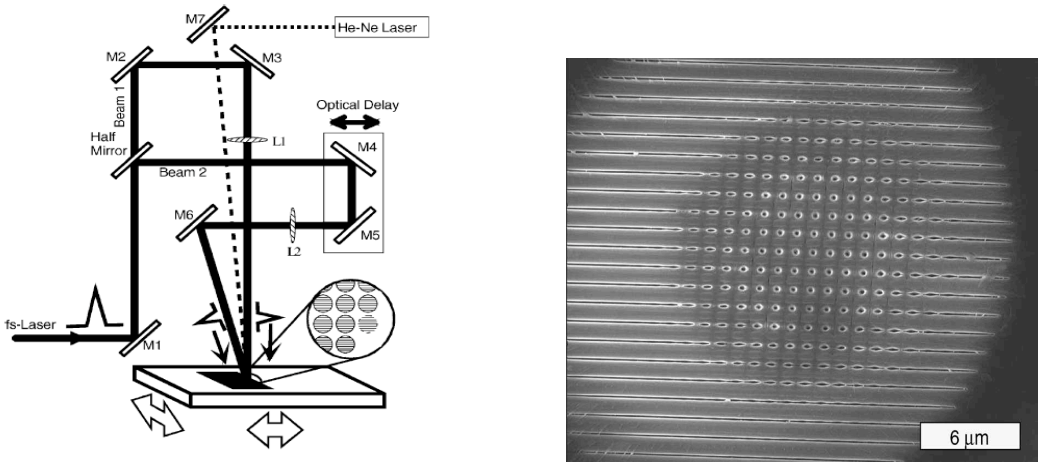
(a) **(b)**

Figure 2.17 : (a) Surface réalisés par ablation laser (3.3 J/cm^2 et 512 impulsions) d'un cristal de $LiNbO_3$ (x-cut) couvert d'une couche de SiO_2 de 1μm d'épaisseur [156]. (b) Micrographie MEB d'une structure à grating gravée sur un cristal de $LiNbO_3$ (x-cut) avec 5 impulsions et une fluence de 170 mJ/cm^2 [157].

K. Chen et al. [157] ont montré la possiblité d'une réalisation de structures de dimensions submicromètriques sur un cristal de $LiNbO_3$ avec une source laser UV ultrabrève (laser KrF, 248 nm, 0.5 ps). Les réseaux (gratings) obtenus par projection de masque, possèdent d'une période de 360 nm et une profondeur de 80 nm (fig. 2.17-b).

Un système de nano-structuration périodique par holographie a été présenté par M. Hirano et al [159]. Ce montage interférentiel permet d'inscrire directement une structure périodique

bidimensionnelle (fig. 2.18-a). Deux faisceaux de pulses femtoseconde sont mis en coïncidence spatialement et temporellement créant ainsi des interférences. Les structures bidimensionnelles sont réalisées par double exposition du matériau : une première irradiation est effectuée avec une énergie E_1 par impulsion pour avoir un réseau de Bragg, puis l'échantillon est tourné avec un angle de 90° avant la deuxième exposition avec une énergie E_2 (E_1 est inférieur à E_2). La superposition des deux réseaux de Bragg a donné lieu à un réseau de trous de 140 nm de diamètre (fig. 2.18-b).



(a) **(b)**

Figure 2.18 : (a) Le Montage interférentiel utilisé pour réaliser un réseau holographique. (b) Image MEB d'un réseau de trous réalisé sur de la silice par superposition de deux réseaux de Bragg (E_1=40μJ, E_2=80μJ). Les trous au centre ont un diamètre de 140 nm [159]

Beaucoup d'autres travaux ont été rapportés dans la littérature sur la réalisation de micro et nanostructures, avec des dimensions 1D et 2D par ablation laser [160-162]. L'utilisation des lasers femtoseconde est recommandée pour la structuration sub-micrométrique exempte de matière fondue resolidifiée en périphérie des structures [158, 163, 164].

Afin de mieux comprendre le phénomène physique de l'ablation laser, nous allons présenté dans le paragraphe suivant quelques notions de base du processus d'ablation.

2.2.2.1. Processus d'ablation (Etat de l'art)

Le terme « *ablation laser* » est défini comme «l'éjection d'une fraction substantielle de couche atomique induite par laser» [165]. Aussi, il regroupe tous les processus dans lesquels une quantité de matière notable est éjectée à la suite de l'absorption d'un faisceau laser.

Le phénomène d'ablation peut avoir lieu aussi bien avec une radiation IR que UV mais ses caractéristiques sont cependant étroitement liées à la nature du matériau utilisé.

La figure 2.19 indique les différentes longueurs d'ondes des différents types de lasers de puissance existant. Leurs différentes caractéristiques ainsi que les domaines d'applications très divers sont regroupés dans le tableau 2.3.

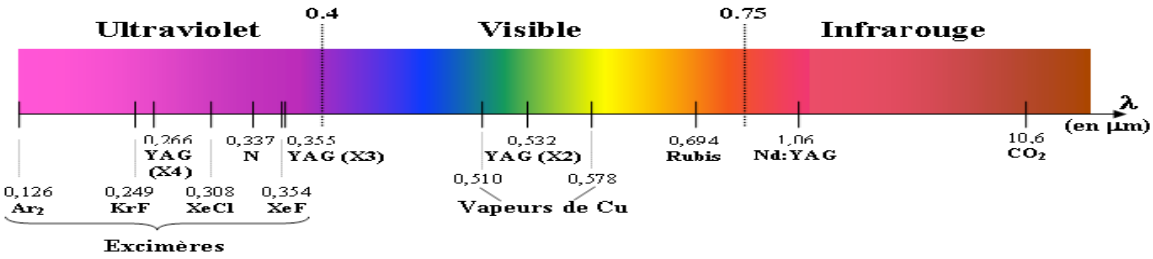


Figure 2.19 : Longueurs d'onde de quelques lasers de puissance.

Tableau 2.3 : Caractéristiques générales de différents types de lasers de puissance

Matériau actif	Longueur d'onde (nm)	Durée de l'impulsion	Cadence des impulsions	Energies ou puissance	utilisation
Azote	337	100 ns	1 à 100 Hz	1 mJ à 100 mJ	Photochimie, impression
Excimères (KrF, ArF, XeCl)	190 à 350	10 ns à 60 ns	1 à 10 kHz	1 mJ à 300 mJ	Impression, marquage, photochimie, spectroscopie, micro-usinage, nettoyage
Gaz ionisé (Kr, Ar)	350 à 800	Continu		0.1 à 40 W	Spectroscopie, spectrales
Dioxide de carbone CO_2	10600	10 à 100 ns	10 kHz		Découpage, marquage, perçage, soudure, traitement thermique
		continu		1 W à 50 kW	
Rubis	694	10 ps à 1ms	0.1 à 500 Hz	0.1 à 10 J	Couches minces par évaporation laser, perçage, micro-usinage
YAG-Néodyme	1064, 532, 355, 266	30 ps à 30 ns	1 à 10 kHz	0.1 à 50 J	perçage, recuits, vaporisation métal, nettoyage, gravure, soudure
		continu			
Vapeurs métalliques	500 à 15000	20 ns	quelques Hz	quelques mJ	séparation isotropique de l'uranium

2.2.2.1.1. Généralités sur l'interaction laser – matière

L'ablation laser est basée sur l'interaction laser-matière. Au niveau de la matière, l'interaction se traduit par l'excitation des électrons au voisinage de la surface en absorbant les photons incidents du faisceau laser. La relaxation rapide de ces électrons induit alors des effets thermiques par propagation de la chaleur dans le matériau, et/ou des effets photochimiques par création de perturbation au niveau des liaisons interatomiques pouvant altérer les propriétés chimiques du solide.

- **Mécanismes physiques de l'interaction**

Un solide peut être décrit comme un réseau d'ions entourés d'électrons, plus ou moins liés selon la nature du matériau (isolant ou conducteur). Lors de l'irradiation d'un solide par un champ électromagnétique intense, l'énergie est absorbée principalement par les électrons. Dans un métal les électrons quasi-libres absorbent l'énergie des photons par un processus *linéaire*. Dans un diélectrique qui présente un gap d'énergie supérieur à l'énergie d'un photon visible, des processus *non linéaires* comme *l'absorption multiphotonique* peuvent avoir lieu si l'intensité laser est suffisante.

L'absorption de l'énergie par les électrons est effectuée dans un temps <1 fs. Elle dépend à la fois des propriétés du matériau et du laser utilisé (intensité, longueur d'onde, durée d'impulsion). Elle est ensuite transférée au réseau d'ions progressivement sur une échelle de temps de 1 à 10 picosecondes.

Après le transfert de l'énergie des électrons au réseau (thermalisation), le solide est à nouveau en équilibre thermodynamique. Dans le cas où la température du solide excède le point de fusion ou d'évaporation, des transitions de phase peuvent avoir lieu, et s'effectuent à l'échelle de 100 ps à 10 ns selon les matériaux. Une fois les ions chauffés, une partie de l'énergie déposée par l'impulsion laser est convertie en énergie cinétique des ions du réseau cristallin. Par conséquent, des atomes, des ions, des molécules ou des agrégats peuvent être violemment éjectés si leur énergie est suffisante, conduisant à l'ablation de matière. Si l'énergie laser déposée n'est pas suffisante pour réaliser cette ablation, la température revient progressivement à la température ambiante (avec des processus de resolidification) sur une échelle de temps de quelques microsecondes pour les diélectriques et quelques nanosecondes pour les métaux. Cependant, le matériau ne revient pas nécessairement à son état initial de structure ou de phase.

- **Comparaison entre impulsions femtosecondes et nanosecondes**

Lors d'une impulsion ultrabrève (durée inférieure au temps de thermalisation électrons-réseau), l'énergie absorbée par les électrons est déposée dans le matériau bien avant que le solide

(électrons+ions) ne soit thermalisé. Pour une impulsion femtoseconde, dont la durée est comparable au temps de relaxation des électrons entre eux (10 à 100 fs), le transfert d'énergie au réseau d'ions n'a lieu qu'après le passage de l'impulsion : le solide est alors constitué d'un gaz d'électrons chauds entourant un réseau d'ions encore froids (immobiles). Des phénomènes non thermiques peuvent être observer dans ce cas, comme par exemple une fusion ultra brève (transition de phase solide-liquide inférieure à 1 ps [165-168]) ou un changement de phase solide-plasma ultrabref dans les diélectriques et les semi- conducteurs, conduisant à l'éjection directe de matière si l'intensité du champ électrique dépasse le seuil d'ablation du matériau.

Par opposition aux impulsions femtosecondes, une impulsion nanoseconde (ou d'une durée au moins supérieur à quelques dizaines de picosecondes) induit une modification du matériau gouvernée par un processus classique de dépôt de chaleur, par chauffage d'électrons et transfert d'énergie à la matrice cristalline en *équilibre thermodynamique* tout le long de la durée de l'impulsion. Le chauffage du réseau d'ions a lieu pendant l'impulsion laser. De même, les transitions de phase éventuelles se produisent également pendant l'impulsion, jusqu'à la fusion ou l'évaporation. Ce type d'interaction avec des impulsions longues est purement thermique. Dans le tableau ci-dessous sont regroupés quelques avantages de l'ablation laser en régime femtoseconde en comparaison avec le régime nanoseconde.

impulsion longue	**impulsion ultra-brève**
• resolidification d'une partie de la phase liquide ; • apparition de zones collatérales endommagées par les effets thermiques (contraintes ; modifications des propriétés du matériau) ; • augmentation de l'énergie à apporter lorsque les impulsions sont longues ; • interaction de la matière éjectée avec le faisceau laser.	• ablation extrêmement localisée ; • dommages collatéraux très réduits ; • possibilité d'usiner n'importe quel type de matériau ; • précision de la gravure.

2.2.2.1.2. La loi de l'ablation laser

L'ablation laser est caractérisée par la vitesse de gravure ou la profondeur ablatée par impulsion. Dans certains cas, les courbes d'ablation (profondeur ablatée par impulsion en fonction de la densité d'énergie "fluence") présentent une allure générale très proche de celle d'une fonction linéaire du logarithme de la fluence. Cette variation est modélisée par une relation de type Beer-Lambert.

Un modèle de photoablation a été proposé par Srinivasan [169] qui décrit l'ablation comme une explosion en volume du matériau irradié. Ce modèle se décompose en trois étapes distinctes et successives (figure 2.20) :

- absorption de la lumière incidente ;
- rupture des liaisons entraînant une surpression dans la zone atteinte par la radiation ;
- éjection des fragments.

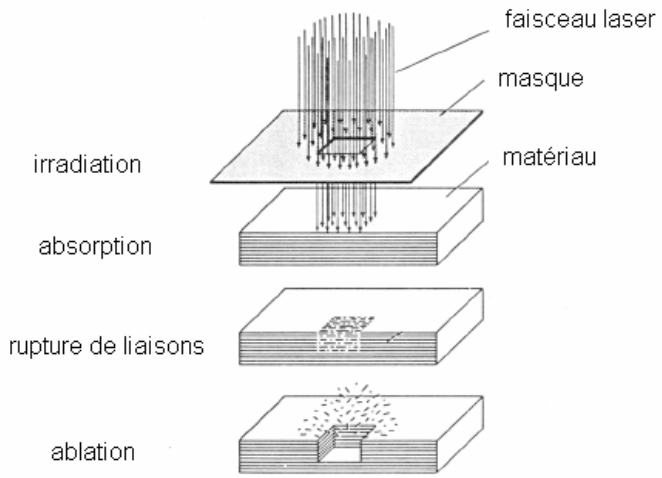


Figure 2.20 : Mécanisme de la photo ablation

Dans ce modèle, le mécanisme d'ablation est essentiellement photochimique. La vitesse d'ablation estimée suit la fonction dérivée de la loi de Beer-Lambert [170, 171] :

$$d = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{F}{F_T}\right) \qquad \textbf{II.4}$$

avec :

d la profondeur d'ablation par impulsion,

α le coefficient d'absorption,

F la fluence incidente,

F_T la fluence seuil.

Cette équation décrit l'atténuation exponentielle de l'intensité incidente dans la matière ; la vitesse d'ablation devenant non nulle lorsque la densité d'énergie est supérieure à celle du seuil d'ablation. Selon ce modèle, le phénomène de gravure est totalement indépendant du temps d'impulsion. Ce modèle permet dans certains cas, de décrire les courbes expérimentales de l'évolution de la vitesse d'ablation en fonction de la densité d'énergie de la radiation.

- ***Les longueurs caractéristiques de l'ablation laser en régime nanoseconde***

On définit deux longueurs caractéristiques : la longueur de diffusion thermique et la profondeur d'absorption.

- **La longueur de diffusion thermique** : appelée aussi « profondeur thermiquement affectée ». Elle peut être en première approximation estimée par la relation [172] :

$$L_T = \sqrt{2.D\tau} \qquad \textbf{II.2}$$

où τ est le temps d'interaction et D est la diffusivité thermique du matériau telle que $D = k/\rho C_p$ (ρ : la masse volumique du matériau et C_p : la chaleur spécifique)

Elle est de l'ordre de quelques μm pour les métaux pendant un chauffage nanoseconde (e.g. 3.5 μm pour le cuivre pendant 100 ns), et plus faible pour des milieux comme les polymères (e.g. 0.1 μm pour le PMMA)

- **La profondeur d'absorption** :

Elle est donnée par la relation suivante :

$$L_\alpha = 1/\alpha_\lambda \qquad \textbf{II.3}$$

Elle est de quelques dizaines de nanomètres pour les métaux dans le domaine du visible et considérablement plus importante pour les polymères.

- ***Détermination du seuil d'ablation***

Le seuil d'ablation (ou la fluence seuil) est défini comme la fluence à partir de laquelle une ablation *efficace* est obtenue [173, 174]. Cette fluence critique correspond à la quantité d'énergie minimale nécessaire pour rompre suffisamment de liaisons afin de vaincre la cohésion du solide. En

dessous de ce seuil, l'irradiation n'entraîne pas d'ablation. La surface ainsi irradiée subit certaines modifications. Le seuil d'ablation peut varier pour un même matériau selon ses propriétés physiques (taux de cristallinité, contrainte de surface, rugosité de surface) ou chimiques (présence d'additifs).

Le seuil d'ablation est mesuré expérimentalement en extrapolant l'évolution quasi-linéaire de la profondeur ablatée en fonction de la fluence pour des fluences faibles jusqu'à la profondeur nulle.

- ***Facteurs macroscopiques influençant l'éjection de particules condensées***

La deuxième étape après l'absorption de la radiation consiste en l'éjection des débris. Du point de vue cinétique, l'éjection des débris est considérée comme un phénomène dynamique se produisant pendant l'impulsion laser. Le nuage de débris va ensuite venir s'interposer entre la radiation incidente et la surface cible, entraînant d'une part, une atténuation du faisceau, et gênant d'autre part, l'éjection des produits ultérieurs. Les particules éjectées peuvent se présenter soit sous forme d'un dégagement gazeux soit sous forme de fragments de chaînes souvent dégradés thermiquement.

Deux facteurs macroscopiques sont généralement dominants dans l'éjection de particules lors de l'ablation :

- Le premier est la densité de la cible. En effet, plus la cible utilisée présente une densité élevée (et inversement une porosité faible), moins l'éjection de particules condensées observée est importante.
- Le second critère macroscopique est l'état de surface de la cible (notamment sa rugosité). Pour la même qualité de cible, une cible rugueuse sera toujours plus favorable à l'éjection de particules condensées qu'une cible lisse. Ce phénomène peut s'expliquer par les propriétés thermiques différentes suivant la rugosité de la surface. Les impuretés et les défauts sur la surface ont des conséquences pour l'interaction laser – matériau. Ils ont un comportement thermique différent de celui de la surface. Les défauts évacuent moins rapidement la chaleur que la surface. Ils voient donc leur température croître de manière plus rapide ce qui peut induire leur éjection.

Après avoir exposer le processus d'ablation laser, nous présentons dans la suite le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour l'ablation de nos échantillons.

2.3. Le montage optique utilisé pour l'ablation

Les travaux de structuration ont été réalisés avec une station de micro-usinage ProMaster de Optec (figure 2.21) en collaboration avec IREPA laser de Strasbourg. Cette station fonctionne avec un laser excimère KrF (Krypton Fluor) de la société ATL émettant en régime pulsé nanoseconde à

248 nm. La durée des impulsions est de 5 ns et la fréquence est variable jusqu'à 300 Hz. En sortie de la cavité, l'énergie (la fluence) des impulsions est comprise entre 12 mJ et 20 mJ (0.3 et 2.3 J/cm^2). Le faisceau laser KrF a une forme rectangulaire.

Ce système d'usinage fonctionne par projection de masque. Ce dernier est placé dans le plan objet d'un système optique intégré à la station, il est imager dans le plan d'usinage (plan image) où se trouve l'échantillon. L'ouverture du masque constitue le motif qu'on veut utiliser pour la structuration. Différents motifs sont créés à partir d'une couche d'aluminium déposée sur un substrat de quartz et structurée par photolithographie. Le masque comprend un total de 32 motifs. Un porte-masque motorisé permet la sélection du motif par déplacement latéral de l'ensemble du masque.

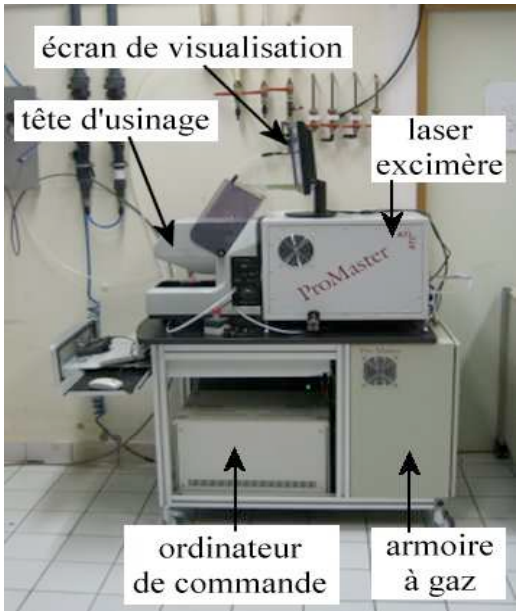


Figure 2.21 : Station de micro-usinage ProMaster de Optec (IREPA Laser Strasbourg)

La station ProMaster est équipée d'une zone de micro-usinage représentée sur la figure 2.22. L'échantillon à usiner est fixé par aspiration sur des platines de déplacement (X, Y). Le contrôle du déplacement des platines et la synchronisation avec l'émission laser sont réalisés par un logiciel spécifique. La précision du positionnement est de 3 μm. Cette valeur, ne permet pas de garantir un usinage de qualité.

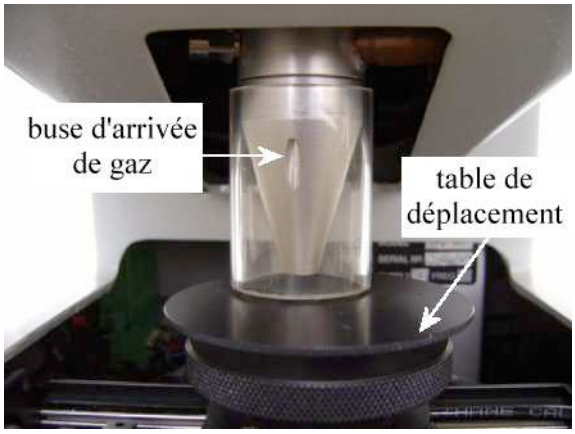


Figure 2.22 : Zone de micro-usinage de la station ProMaster.

Une caméra CCD placée dans l'axe optique permet de visualiser l'ensemble de la zone d'usinage. Le grandissement total du système optique est de ×350. Une modification de l'aspect de la zone usinée est visible sur l'écran.

3. Techniques de caractérisations

Dans cette partie nous présentons brièvement les méthodes utilisées pour la caractérisation de nos échantillons.

3.1. Microscopie Optique

C'est la première méthode de caractérisation effectuée après chaque expérience d'ablation. La microscopie optique donne un accès rapide et immédiat aux caractéristiques macroscopiques superficielles des films. De plus elle permet de suivre au cours du temps l'évolution de l'ablation.

Notre instrument (Olympus BX61) possède 3 objectifs 10x, 50x et 100x. Une caméra CCD nous permet d'obtenir des photographies avec une résolution de l'ordre du micromètre.

L'avantage principal du microscope optique Nomarski utilisé réside dans son système à contraste de phase interférentiel DIC qui améliore la visibilité des reliefs. La technique DIC (Differential Interferential Contrast) ou Nomarski (du nom de son inventeur) est basée sur une transformation des changements d'indice de réfraction dans l'échantillon en un changement de l'amplitude lumineuse observable par l'œil. Expérimentalement, l'échantillon est éclairé avec une lumière séparée en deux polarisations à l'aide d'un prisme de Wollaston. Ces deux rayons traversent l'échantillon en passant par deux chemins qui peuvent être un peu différents, puis ils sont combinés à nouveau par un

deuxième prisme pour former des interférences. Ces interférences destructives ou constructives révèlent les reliefs et la morphologie externe de la surface de l'échantillon.

3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La morphologie de surface des couches a été analysée par microscopie de force atomique (AFM). Ces analyses ont été réalisées avec un microscope *ECU plus Explorer* (Thermomicroscopes Vecoo Instrument) en mode contact. Le microscope est équipé d'un scanner de 100 × 100 μm, avec une étendue maximum en Z de 10 μm. La résolution de l'appareil est de 2μm en X et Y et de 0.8 μm en Z. Les leviers (cantilevers) utilisés sont en nitrure de silicium.

La microscopie à force atomique est une technique de mesure topographique à haute résolution [175]. La topographie d'une surface est obtenue en mesurant les forces d'interaction (forces de Van der Waals) entre la surface et la sonde du microscope. Ces forces changent en fonction de la distance entre la sonde et la surface. La figure 2.23 montre la configuration du microscope utilisé. L'obtention de l'image AFM s'effectue en balayant la surface à l'aide d'une pointe fine à extrémité métallique de quelques micromètres de long et de seulement 10 nanomètres de rayon placée sur un levier flexible (cantilever). Les forces d'attraction ou de répulsion entre la surface et les atomes de la pointe provoquent la déflexion du cantilever. Cette déflexion se traduit par le déplacement d'un faisceau laser réfléchi sur le cantilever et repéré par un photo détecteur. A mesure que la déflexion du cantilever est détectée, le système de rétrocontrôle opère sur le système de piézo-céramiques de façon à maintenir constante la hauteur ou les forces entre la pointe et la surface. Les déviations du levier sont enregistrées et traitées par ordinateur pour donner le relief. Les images obtenues sont traitées à l'aide du logiciel SPMLab. L'utilisation de l'AFM permet de caractériser la morphologie des surfaces. A partir d'une image topographique, on peut obtenir de nombreuses informations quantitatives : paramètres de rugosité, profils, distribution des hauteurs … ;Cette technique nous permet de visualiser après ablation (tir), les zones d'impact laser, de déterminer la topographie des structures ablatés, et d'évaluer notamment les quantités de matière ablatées.

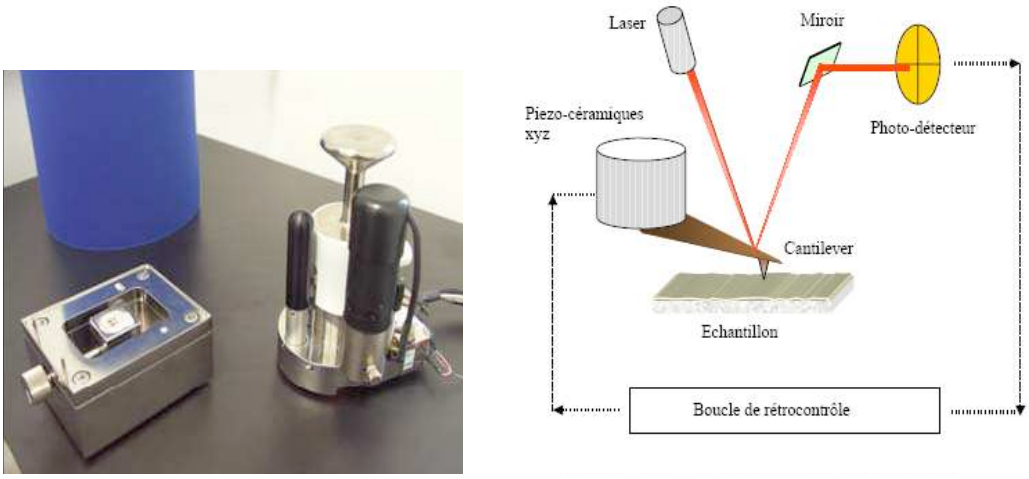


Figure 2.23 : Configuration du microscope AFM explorer

3.3. La spectroscopie Raman

L'interaction rayonnement-matière conduit à de nombreux phénomènes physiques différents: la réflexion, la transmission, l'absorption et la diffusion (élastique ou inélastique) de la radiation excitatrice par le milieu, etc... La diffusion Raman (diffusion inélastique de la lumière) permet d'observer les énergies de certaines vibrations d'un matériau.

La technique Raman est une spectroscopie vibrationnelle. Son principe physique repose sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Lors de l'interaction des photons avec la matière, deux processus sont observés :

- La fréquence de l'onde diffusée reste inchangée, on parle dans ce cas de la diffusion Rayleigh (diffusion élastique)
- La fréquence de l'onde diffusée est modifiée, par des interactions avec des phonons optiques, c'est le cas de la diffusion inélastique ou effet Raman. Les décalages de fréquences observés entre la fréquence initiale du faisceau incident et les fréquences du spectre de diffusion sont caractéristiques d'une liaison donnée dans le matériau et correspondent aux fréquences de vibration des ses atomes constitutifs.

Lors de la diffusion inélastique (diffusion Raman), le photon incident peut conduire à la création (diffusion Stokes) ou l'annihilation (diffusion anti-Stokes) d'une vibration (phonon dans un cristal).

La spectroscopie de diffusion Raman permet l'observation des états vibrationnels des réseaux cristallins (ions, molécules) en provoquant des vibrations de la polarisabilité électronique.

L'onde incidente $\vec{E}_i$ induit dans le cristal un moment dipolaire $\vec{\mu}_i$ donné par :

$$\vec{\mu}_i = \tilde{\alpha}.\vec{E}_i \qquad \textbf{II.11}$$

où : $\tilde{\alpha} = \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ p_4 & p_5 & p_6 \\ p_7 & p_8 & p_9 \end{pmatrix}$ représente le tenseur de la polarisabilité du cristal.

$\tilde{\alpha}$ peut être développée et donnée par ses dérivés par rapport aux coordonnées normales des modes de vibrations dans le cristal :

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_2 + ... \qquad \textbf{II.12}$$

$\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_2$ sont les dérivées de la polarisabilité du premier et second ordre.

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + ... \qquad \textbf{II.13}$$

$\vec{\mu}_0$: correspond à la diffusion élastique de Rayleigh

$\vec{\mu}_1$: correspond à la diffusion inélastique de premier ordre

$\vec{\mu}_2$: correspond à la diffusion inélastique de second ordre

Il existe deux types de diffusions :

- La diffusion à angle droit à 90°, où l'onde incidente est perpendiculaire à l'onde diffusée
- La diffusion en retour à 180° (retro-Raman), l'onde incidente est parallèle à l'onde diffusée

Plusieurs géométries sont possibles suivant le type de diffusion utilisé $A(\alpha\beta)B$, où A et B correspondent aux directions de propagations de l'onde incidente et diffusée respectivement, alors que α et β déterminent la polarisation des champs électriques incident et diffusé (figure 2.24).

(AB) est appelé plan de diffusion, et le mode Raman activé est transverse optique (TO) ou longitudinal optique (LO) selon que sa polarisation est perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation de l'onde.

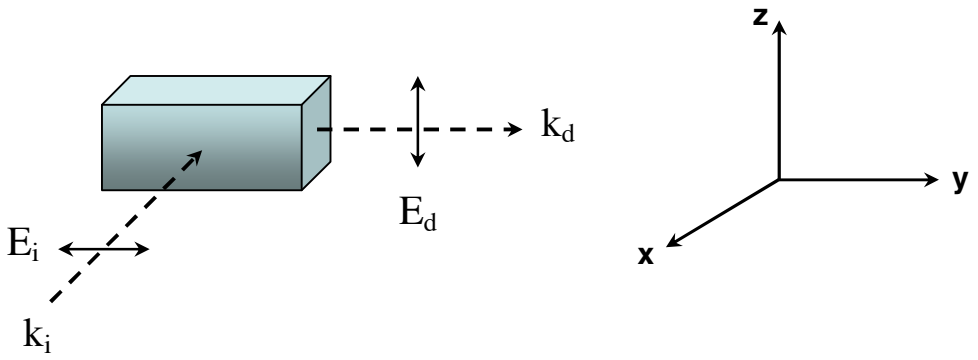


Figure2.24 : Exemple d'une configuration $X(yz)Y$ **[176]**

La spectroscopie Raman est une technique non destructive. Elle ne nécessite que de très petites quantités d'échantillon dans le cas de la spectroscopie micro-Raman (quelques μm^3) et aucune préparation particulière n'est nécessaire. Le spectre est caractéristique de l'échantillon et peut être obtenu à partir de n'importe quel état de la matière : gazeux, liquide ou solide (amorphe ou cristallin).

Le dispositif que nous avons utilisé dans notre travail est un spectromètre de type Labram 010 (Jobin-Yvon) équipé d'une caméra CCD et de 3 sources lasers 633, 514 et 785 nm (figure 2.25). Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un objectif de microscope (10x, 50x et 100x). Le *waist* du faisceau a un diamètre de 1 µm pour un grandissement de 100x @ 633nm. La résolution spectrale est d'environ 1.1 cm^{-1} en utilisant un réseau à 1800 traits/mm. Ce dispositif offre la possibilité d'enregistrer un spectre sur une gamme continue entre 150 et 9000 cm^{-1} grâce à la rotation continue du réseau, une imagerie 2D et 3D est également accessible (table motorisée XYZ).

Figure 2.25 : Le Micro-Raman du *LMOPS*, *LABRAM 010 (Jobin-Yvon)*.

3.4. La Profilomètrie

Nous avons utilisé un profilomètre (interféromètre optique) pour caractériser la topographie de surface des échantillons, et ainsi remonter au volume de la matière éjecté. Ce profilomètre à interférence optique (New View 100 produit par Zygo Cooperation) fonctionne sur le principe des interférences et fournie des images 3D de la surface.

Deux faisceaux de la lumière cohérente sont superposés entre eux. Les interférences résultantes sont destructives ou constructives en fonction du déphasage entre les deux ondes. Des franges distinctifs sont ainsi crées et enregistrées par une camera CCD.

En faisant un balayage de la surface dans la direction perpendiculaire à l'échantillon, et en enregistrant les schémas des interférences résultantes, la hauteur exacte de chaque point scanné peut être déterminer par l'analyse des domaines de fréquence (FDA- Frequency Domain Analysis). FDA sépare les différentes longueurs d'onde de la source blanche en utilisant l'analyse de Fourier, et évalue le schéma des franges pour chaque longueur d'onde. Ces données sont utilisées après pour calculer une carte des hauteurs de la surface de l'échantillon.

Toutes les mesures sont prises avec un grossissement de 2.5. Les dimensions de la zone recouverte par cet objectif sont 2.84 × 2.13 mm. Une camera CCD d'une résolution de 640 × 480 pixels est utilisée pour photographier les schémas des franges. Le traitement des données obtenues est effectué par un logiciel (Metro-Pro), qui transforme les franges enregistrées en images à 3D et calcule ainsi une grande variété de paramètres de surface.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rapporté dans une première partie des rappels sur les cristaux photoniques (CPs). Les trois types de CPs sont présentés ainsi que les contraintes de leur réalisation.

Dans la deuxième partie, différentes techniques de gravure des matériaux ont été abordées avec des exemples de réalisations de structures uni et bidimensionnelles. Dans ce travail, nous avons opté pour l'ablation laser en régime nanoseconde pour réaliser des trous et des sillons dans nos couches. Ce choix était motivé par le fait que l'ablation est un procédé direct qui ne nécessite pas détapes intermédiaires et peu destructif. Cette technique a été présentée d'une manière plus détaillée.

Enfin, nous avons consacré la dernière partie de ce chapitre à la présentation des techniques d'analyses que nous avons utilisées pour caractériser nos échantillons.

Chapitre 3 :

Etude de la Structuration du $LiNbO_3$ par ablation laser

Introduction

Le principal but de ce travail est monter la faisabilité de réseaux BIP dans les $LiNbO_3$ en utilisant un procédé laser. Comme nous l'avons évoqué dans les chapitres précédents, la technique retenue est l'ablation laser qui possède déjà un bon retour d'expérience mais qui n'a encore jamais été mise en œuvre pour la réalisation de ce type de composants. L'utilisation de lasers femtoseconde basés sur la ''Chirped Pulse Amplification'' (CPA) permettent de disposer de l'énergie suffisante pour réaliser l'ablation. Cette technique utilise des phénomènes athermiques très intéressants pour la structuration sub-micrométrique. Toutefois il est également possible de réaliser l'ablation avec des lasers nanosecondes. De très bons résultats ont été obtenus avec ces derniers et pour un équipement d'un coup bien inférieur.

Dans le cadre d'une première approche, nous avons réalisé des trous sur des couches minces et monocristaux de niobate de lithium. L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les déformations, les dommages occasionnés en surface et à l'intérieur des trous, mais également d'étudier l'influence des paramètres d'ablation à savoir : le nombre de pulse, l'intensité des pulses, la fréquence de répétition ainsi que la reproductibilité du phénomène d'ablation. Cependant, avant d'effectuer cette étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés physiques et optiques des couches minces obtenues.

1. Etude de couches minces de $LiNbO_3$ pour l'optique intégrée

D'une manière générale, les propriétés optiques d'un matériau sont intimement liées à ses caractéristiques structurales. L'étude spécifique de ces caractéristiques permet d'optimiser le processus d'élaboration afin de répondre aux exigences de l'optique.

Dans le cas du $LiNbO_3$, l'objectif est d'avoir des couches minces bien cristallisées de bonne qualité optique. Pour atteindre cet objectif, ces couches doivent présenter une bonne stoechiométrie, une structure monophasé, une bonne qualité de surface et doivent présenter si possible des relations d'épitaxie avec le substrat utilisé.

1.1. Préparation des couches et conditions de dépôt

Les couches de $LiNbO_3$ étudiées dans ce travail ont été élaborées, au laboratoire des Matériaux Avancés Céramiques de l'Université de Valenciennes, par pulvérisation cathodique rf magnétron.

Une étude sur la microstructure des films minces de $LiNbO_3$ en fonction des paramètres de dépôt a été déjà menée par Dogheche et al. [27, 177]. Cette étude a permis de dégager le meilleur point de fonctionnement du procédé de dépôt. Leur but était d'élaborer des couches minces de $LiNbO_3$ qui présentent une structure et une morphologie optimisée. Les détails décrivant le procédé de fabrication sont largement présentés dans la littérature.

Néanmoins, nous présentons ici les principes généraux du processus de dépôt utilisé.

Une cible de diamètre 3 pouces réalisée à partir de poudre de $LiNbO_3$ commerciale pressée isostatiquement est utilisé pour le dépôt des couches. La poudre est constituée d'un mélange équimolaire d'oxyde de Li_2O_2 (pureté 99.5%) et de Nb_2O_5 (pureté 99.998%). Des substrats de saphir orientés (0001) sont choisis pour déposer les couches minces de niobate de lithium. Ce choix est motivé par le fait que la structure Al_2O_3 (0001)/$LiNbO_3$ (0001) est bien connue [26, 28]. De plus, il est possible d'obtenir des films épitaxiés, les positions atomiques dans le plan d'épitaxie sont proches pour le saphir et le niobate de lithium et les paramètres de mailles des deux matériaux ; sont relativement similaires (tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Caractéristiques physiques du substrat de saphir

	Groupe d'espace	**a (Å)**	**c (Å)**	**n_o-n_e @632.8 nm**
Saphir [178]	Trigonal R3c	4.758	12.991	1.766 – 1.758
$LiNbO_3$ [68]	Trigonal R3c	5.149	13.862	2.289 - 2.201

Un avantage supplémentaire qui motive le choix du saphir comme substrat est lié à la différence d'indice élevée entre le saphir orienté (0001) et la couche de niobate de lithium ce qui permet d'obtenir des guides optiques efficaces.

Les conditions de dépôt optimales qui ont permis l'obtention des couches minces de $LiNbO_3$ stoechiométriques, épitaxiées, peu rugueuse et possédant des interfaces de bonne qualité sont regroupées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Conditions de dépôt par pulvérisation des films minces de $LiNbO_3$ sur saphir

Mélange de gaz de pulvérisation Ar/O_2 (%)	60/40
Densité de puissance radio-fréquence (W/cm^2)	1.356
Température de croissance (°C)	490
Distance cible/substrat (mm)	80
Vitesse de dépôt (nm/h)	90
Pression (mT)	30

1.2. Caractérisation morpho - structurale

L'objectif de ce travail est d'obtenir des couches guidantes. Pour ce faire, nous devons déposer des couches minces homogènes bien orientées et qui présentent une morphologie de surface bien adaptée à la propagation guidée à savoir une rugosité relativement faible qui permet d'avoir de faibles pertes par diffusion. En outre, il est nécessaire de maîtriser également l'épaisseur afin de réaliser des structures guidantes monomodes nécessaires pour toute utilisation pratique dans le domaine de l'optique intégrée.

Afin d'obtenir des couches avec les spécifications requises, nous avons réalisé des caractérisations morpho-structurales des échantillons. Dans un premier temps, la spectroscopie μ-Raman a été mise a profit pour étudier la structure cristalline de nos échantillons.

1.2.1. Spectroscopie µ-Raman

La spectroscopie Raman permet de connaître, entre autre, les propriétés cristallines des couches de $LiNbO_3$ ainsi que la disposition de leurs axes cristallographiques.

L'enregistrement des spectres μ-Raman sur nos couches a été effectuée dans la configuration z(vv)z. D'après la théorie des groupes déjà citée dans le chapitre 2, on prévoit l'activation des modes $A_1(LO)$ et $E(TO)$ pour le niobate de lithium. A la température ambiante, la phase ferroélectrique du $LiNbO_3$ est uniaxiale et appartient au groupe d'espace R3c et au groupe de symétrie 3m. Les représentations des modes de vibrations optiques sont :

$$\Gamma = 4\,A_1(Z) + 9\,E(X) + 9\,E(Y) + 5\,A_2 \qquad \textbf{III.1}$$

Les modes A_2 sont inactifs en Raman et en infrarouge (IR), tandis que les modes de symétrie A_1 et E sont actifs en Raman et en IR. Les règles de sélection de l'effet Raman sont données par un tenseur de polarisabilité différentielle de 3ème rang. Les composantes non-nulles de ce tenseur α_{ij}^{k} sont présentées pour chaque mode de phonon par :

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \qquad E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \qquad \textbf{III.2}$$

où **X**, **Y** et **Z** sont les directions de polarisations des modes se référant aux axes cristallographiques, tandis que les composantes du tenseur se réfèrent au système d'axes rectangulaires **x**, **y** et **z**.

La figure 3.1 présente le spectre Raman obtenu sur une couche mince de $LiNbO_3$. Nous avons effectué l'enregistrement en rétrodiffusion, avec l'onde incidente perpendiculaire à la surface de l'échantillon en utilisant un laser HeNe (632 nm). Ce spectre est en bon accord avec celui d'un cristal de niobate de lithium massif mesuré dans la configuration z(vv)z. On remarque l'activation des mode A_1(LO) et E(TO) prévus par la théorie des groupes.

Ce résultat confirme que la majorité des cristallites composant la couche sont orientées selon l'axe Z. Notre couche de $LiNbO_3$ est donc bien orientée suivant l'axe $\vec{C}$ qui est perpendiculaire à la surface de la couche. Cette conclusion est en accord avec les résultats déjà rapportés par Dogheche et al. [27, 177]. En effet, leurs analyses réalisées par diffraction des rayons X ont montré que la couche de $LiNbO_3$ déposée sur saphir possède une structure monophasée orientée dans la direction <001> (axe $\vec{C}$ perpendiculaire à la surface du substrat et axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ dans le plan du substrat).

De plus, la forme des pics Raman fins et bien résolus nous permet de conclure que la couche déposée possède une bonne qualité cristalline. En effet, il est à noter que le profil et la position des pics Raman dépendent de la cristallisation et du désordre structural dans l'échantillon.

On remarque aussi l'apparition de nouveaux modes à 142 cm^{-1}, 547 cm^{-1} et 680 cm^{-1}. Ces pics sont très probablement liés au processus de diffusion à deux phonons dû à la rupture des règles de sélection de l'effet Raman provoquée par la présence des défauts intrinsèques dans la couche tels que les lacunes de Li (V_{Li}), de Nb (V_{Nb}) ou d'oxygène (V_O) [179]. Ces défauts induisent un désordre dans la structure de la couche et les contraintes internes permettant la détection des bandes larges. De plus, la région spectrale [500-700 cm^{-1}] peut être due à la présence de l'Hydrogène (vibrations Nb-O-H), où H peut substituer le Li.

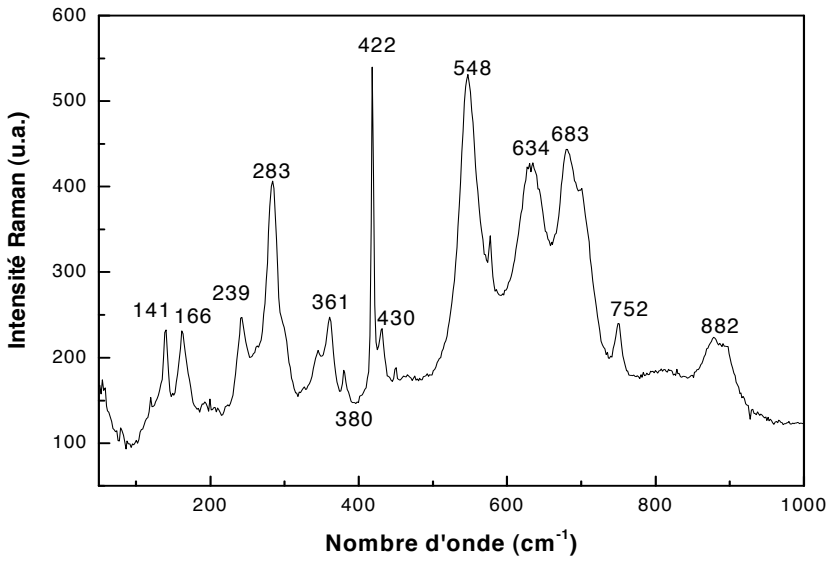


Figure 3.1 : Spectre Raman d'une couche de $LiNbO_3$ déposée sur saphir

1.2.2. Analyse AFM de la surface de la couche $LiNbO_3$

La mesure de la rugosité de surface complète notre étude structurale menée sur les couches de $LiNbO_3$. La connaissance de la rugosité nous permet de juger la qualité des couches déposées en termes de pertes optiques qui doivent être minimales pour une faible rugosité.

L'examen de l'état de surface de la couche $LiNbO_3$ a été effectué par microscopie à force atomique (AFM). La figure 3.2 ci-dessous représente une image ($5\mu m \times 5\mu m$) AFM de la surface de la couche LN étudiée. On remarque que la surface de cette couche est homogène. Cette couche possède une faible rugosité de surface de l'ordre de 7 nm,

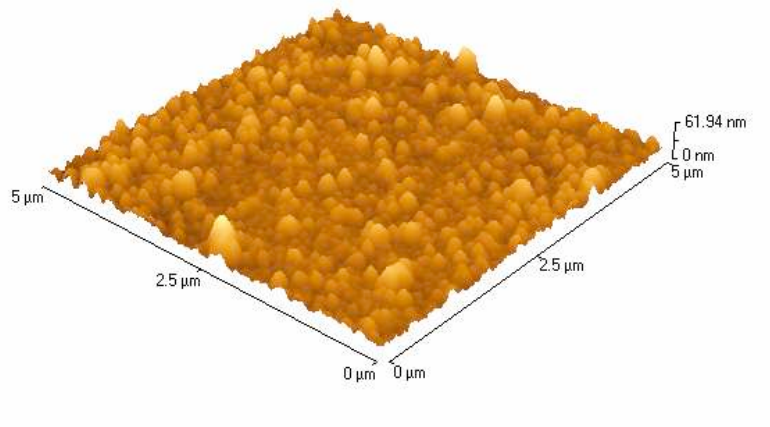


Figure 3.2 : Image AFM de la surface de la couche LN déposée sur un substrat de saphir

1.3. Caractérisation optique

Afin de tester les performances des couches $LiNbO_3$ pour le guidage de la lumière, nous avons procédé à l'étude des propriétés optique linéaires et guidantes des couches à savoir : la mesure des paramètres optogéométriques (indice de réfraction et épaisseur), de l'anisotropie et des pertes optiques.

1.3.1. Caractérisation optique guidée des couches de $LiNbO_3$

L'étude des propriétés optiques des couches de $LiNbO_3$ a été réalisée en utilisant la spectroscopie *m – Lines* décrite et présentée dans le premier chapitre.

La figure 3.3 représente les spectres des modes guidés pour les deux polarisations. L'utilisation d'un faisceau laser (He-Ne, λ = 632.8nm) a permis l'excitation d'un seul mode guidé pour les deux polarisation TE et TM. On remarque qu'il y a un seul mode guidé en TE et TM, avec un creux de réflectivité bien fin, ce qui indique un bon confinement de la lumière dans le guide et par conséquent on peut s'attendre à avoir des pertes optiques faibles.

A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine les indices effectifs N_m de la structure guidante en utilisant l'équation I.23 donnée dans le premier chapitre. Ces indices effectifs seront ensuite utilisés dans les équations de dispersion (équations. I.12 et I.15) pour extraire les valeurs des indices et de l'épaisseur.

Cependant, la détermination des indices de réfraction n_{TE} et n_{TM} et l'épaisseur de la couche demande la connaissance d'au moins deux indices effectifs (excitation de deux modes guidés). Pour s'affranchir de ce problème, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de la couche étudiée. Dans notre cas, la valeur de l'épaisseur (d = 150 nm) a été obtenue à partir d'un cliché pris par un

microscope électronique à balayage (MEB). Elle a été utilisée dans les équations de dispersion pour déterminer les indices de réfraction pour les deux polarisations.

Dans ces conditions, nous avons trouvé : l'indice en polarisation TE est $n_{TE} = 2.262 \pm 0.004$, l'indice en polarisation TM est $n_{TM} = 2.203 \pm 0.002$.

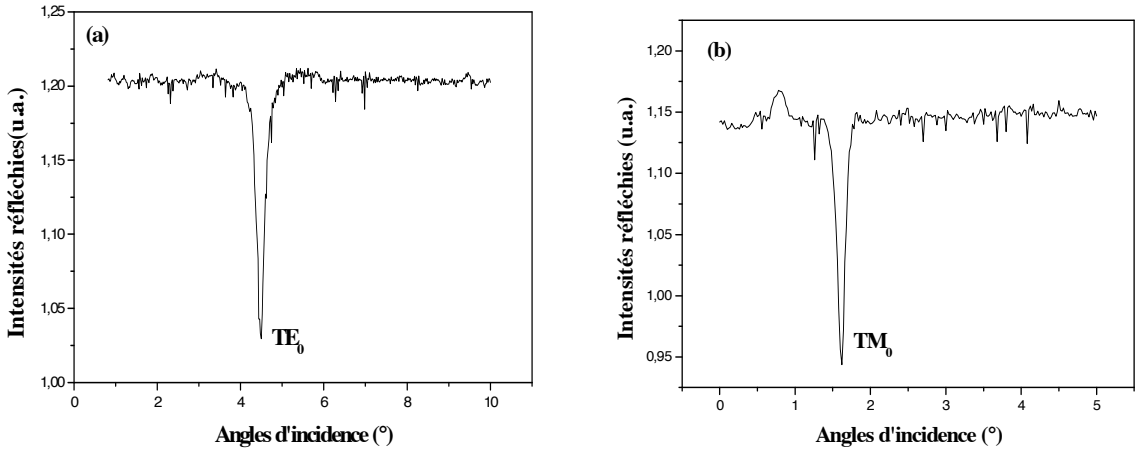


Figure 3.3 : Spectres des modes guidés d'une couche LN déposée sur saphir : (a) en polarisation TE et (b) en TM.

L'excitation d'un seul mode guidé est due à la faible épaisseur de la couche de $LiNbO_3$. En effet, des simulations théoriques basées sur les équations de dispersion ont permis de tracer le diagramme de la variation des indices effectifs N_m en fonction de l'épaisseur d de la couche guidante, tel que indiqué sur la figure 3.4. La fonction $N_m = f(d)$ est représentée pour une couche guidante de $LiNbO_3$ dont les indices ordinaire et extraordinaire sont respectivement $n_o = 2.28$ et $n_e = 2.20$ @ 632.8 nm. La couche est déposée sur un substrat de saphir (Al_2O_3) dont les indices ordinaire et extraordinaire sont respectivement $n_o = 1.7654$ et $n_e = 1.7575$ @ 632.8 nm.

On constate que pour exciter deux modes guidés en TE et deux modes guidés en TM dans la couche de $LiNbO_3$, il faut que l'épaisseur de cette dernière soit supérieure à 325 nm.

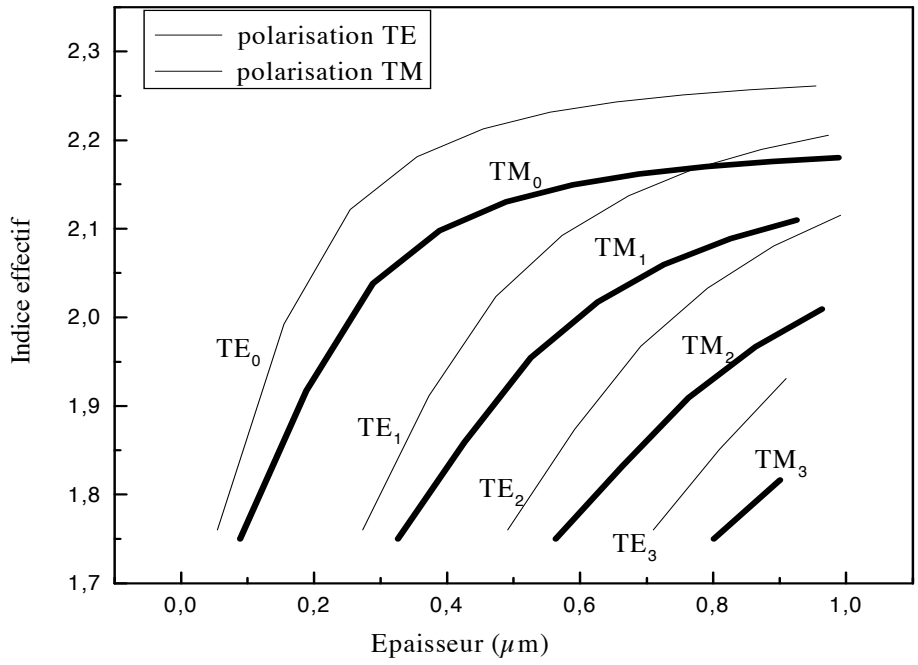


Figure 3.4 : Variation des indices effectifs en fonction de l'épaisseur de la couche guidante

1.3.2. Distribution des champs dans la structure guidante air/$LiNbO_3$/saphir

Nous présentons sur la figure 3.5 les profils d'intensité des champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ pour les modes guidés TE_0 et TM_0 dans les 3 milieux constituants de la structure $Al_2O_3/LiNbO_3$/air. L'épaisseur de la couche de niobate de lithium est 150 nm.

On remarque que pour le mode TM la majorité de l'énergie se propage dans le substrat et très peu dans la couche de $LiNbO_3$. Cela est dû à la faible épaisseur de la couche qui est proche de l'épaisseur de coupure pour les modes TM (≈ 110 nm). On est proche de l'apparition des modes du substrat pour cette polarisation.

D'après ce résultat on peut conclure que l'utilisation du mode TE pour le guidage de la lumière est plus intéressant avec ces couches.

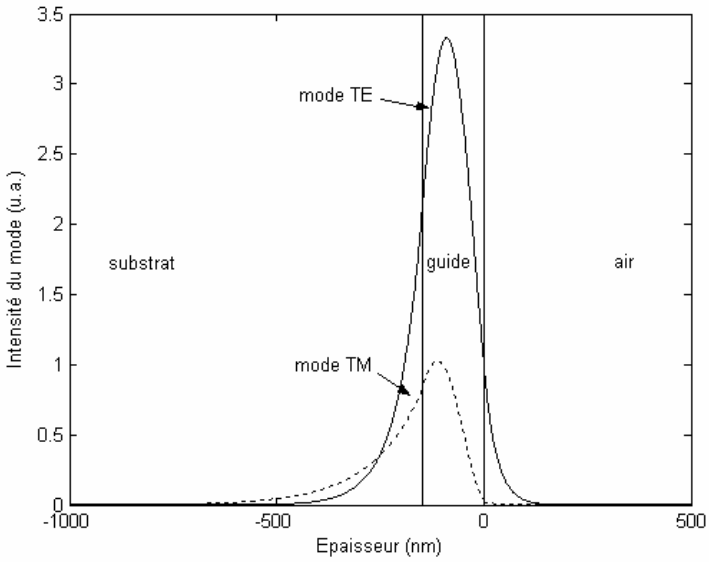


Figure 3.5 : Puissance électromagnétique pour un guide d'onde air/$LiNbO_3$/saphir pour un mode TE_0 et un mode TM_0.

1.3.3. Etude de l'anisotropie (Détermination de l'orientation de l'axe optique)

Lors de la croissance d'une couche, il n'est pas certain que l'axe optique $\vec{C}$ soit selon la direction recherchée. La connaissance de l'orientation de l'axe optique d'une couche après le dépôt est primordiale pour toute étude optique ultérieure. En effet, la connaissance de l'orientation de l'axe optique avec précision est déterminante pour l'excitation efficace des modes guidés. D'où l'intérêt d'étudier l'anisotropie optique du matériau.

On peut distinguer deux situations principales :

1. **Structure simple** : l'axe optique $\vec{C}$ est bien orienté. Il peut être soit dans le plan d'incidence **xOz** avec ($\varphi = 90^\circ$) soit dans le plan **yOz** avec ($\theta = 90^\circ$) (fig. 3.6-a)

Dans le cas d'un matériau anisotrope uniaxe, les propriétés optique ne sont pas les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Ce matériau possède deux indices de réfraction n_o (indice ordinaire) et n_e (indice extraordinaire). La propagation dépend de l'état de polarisation de l'onde guidée et de l'orientation de la direction de propagation par rapport à l'axe optique [180]

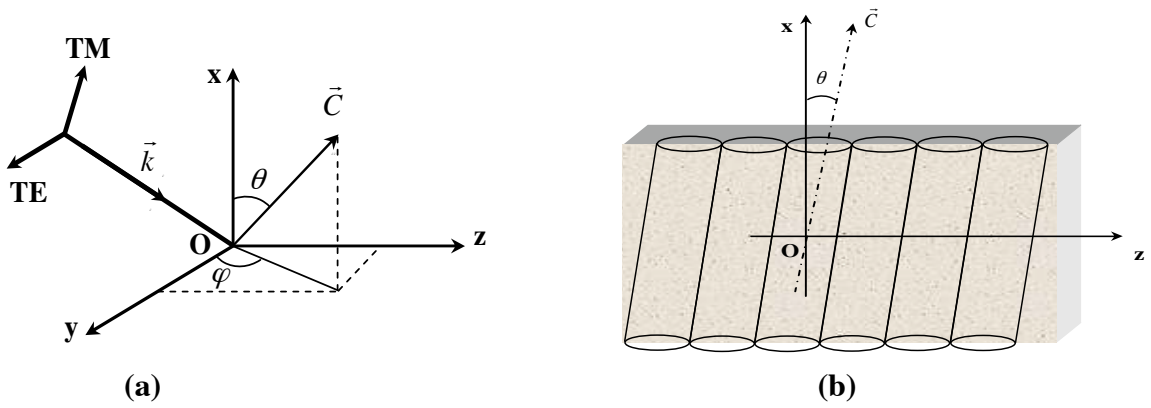


Figure 3.6 : L'orientation de l'axe $\vec{C}$ dans une structure inclinée le cas où $\varphi = 90^\circ$

- Dans le cas où l'axe optique est dans le plan d'incidence **xOz** (fig. 3.6-b), l'onde électromagnétique en polarisation TE se propage comme une onde ordinaire ($\vec{E} \perp \vec{C}$) voit toujours le même indice ordinaire n_o quelque soit l'orientation de l'axe $\vec{C}$. Le matériau se comporte comme un milieu isotrope en TE**.** En polarisation TM, la propagation de l'onde électromagnétique sera influencée par l'orientation de l'axe $\vec{C}$**.** L'équation de dispersion est modifiée dans ce cas, elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{2\pi d}{\lambda}\frac{n_o\, n_e}{n_j^2}\sqrt{\left(n^2 - N_m^2\right)} = \Phi'_{(n,n_a)} + \Phi'_{(n,n_s)} + m\pi \qquad \textbf{III.3}$$

avec :

$$\Phi'_{(n,n_j)} = arctg\left[\left(\frac{n_o\, n_e}{n_j^2}\right)\sqrt{\frac{\left(N_m^2 - n_j^2\right)}{\left(n_j^2 - N_m^2\right)}}\right] \qquad \textbf{III.4}$$

$$n^2 = n_o^2 \sin^2\theta + n_e^2 \cos^2\theta \qquad \textbf{III.5}$$

On détermine l'indice ordinaire n_o et l'épaisseur d à partir des modes TE en utilisant l'équation de dispersion déjà présentée dans le chapitre 1. En polarisation TM, l'équation de dispersion donnée ci-dessus peut être utilisée avec deux inconnus n_e et θ. Donc, il suffit d'avoir deux valeurs des indices effectifs pour pouvoir calculer ces paramètres.

Dans le cas particulier où l'axe optique $\vec{C} \perp$ à la surface du substrat ($\varphi = 90^\circ$ et $\theta = 0^\circ$), les valeurs des indices en TE et en TM ne changent pas. On aura l'indice ordinaire n_o en polarisation TE et l'indice extraordinaire n_e en polarisation TM.

- Dans le deuxième cas où l'axe $\vec{C}$ est dans le plan **yOz** ($\theta = 90^\circ$). C'est l'onde électromagnétique en polarisation TM qui se propage comme une onde ordinaire quelque soit l'orientation de l'axe $\vec{C}$ dans le plan **yOz**. En polarisation TE, la propagation de l'onde électromagnétique sera influencée par l'orientation de l'axe $\vec{C}$ **.**

2. **Structure inclinée :** l'axe optique $\vec{C}$ possède une orientation quelconque définie par les angles θ et φ (figure 1-a). Dans ce cas on ne peut pas parler de modes TE et TM mais plutôt des modes hybrides [181-184]

Différentes techniques peuvent être utilisées pour identifier l'orientation de l'axe optique d'une structure, on peut citer par exemple : la diffraction X, la spectroscopie infra-rouge [185], la spectroscopie *m – Lines*, …

Cette dernière technique a été utilisée avec succès pour l'étude de l'anisotropie optique des couches minces pour l'optique intégrée [186, 187]. Le montage de la spectroscopie *m– Lines* est modifié en ajoutant un degré de liberté supplémentaire au montage. Il consiste à faire tourner l'échantillon au dessous du prisme autour d'un axe perpendiculaire à sa surface. L'échantillon est tourné avec un pas de 10° par rapport à un axe de référence préalablement définit. Du fait de la symétrie elliptique, les propriétés guidantes de l'échantillon sont étudiées dans l'intervalle 0-90°. Les modes TE et TM sont enregistrés pour chaque position. Une attention particulière est prise pour garder les conditions de couplage constantes et éviter les artéfacts de mesures. En effet, l'efficacité de couplage dépend particulièrement de la pression appliquée sur l'échantillon et de la qualité optique de sa surface. Par conséquent, le couplage de la lumière doit se faire au même point de la couche.

Les résultats obtenus sur nos couches sont présentés sur la figure 3.7. On constate que les positions angulaires (les angles synchrones) des deux modes guidés TE_0 et TM_0 ne changent pas lors de la rotation de l'échantillon. Donc, les indices effectifs ainsi que les indices de réfraction correspondants restent constants quelque soit l'angle de rotation.

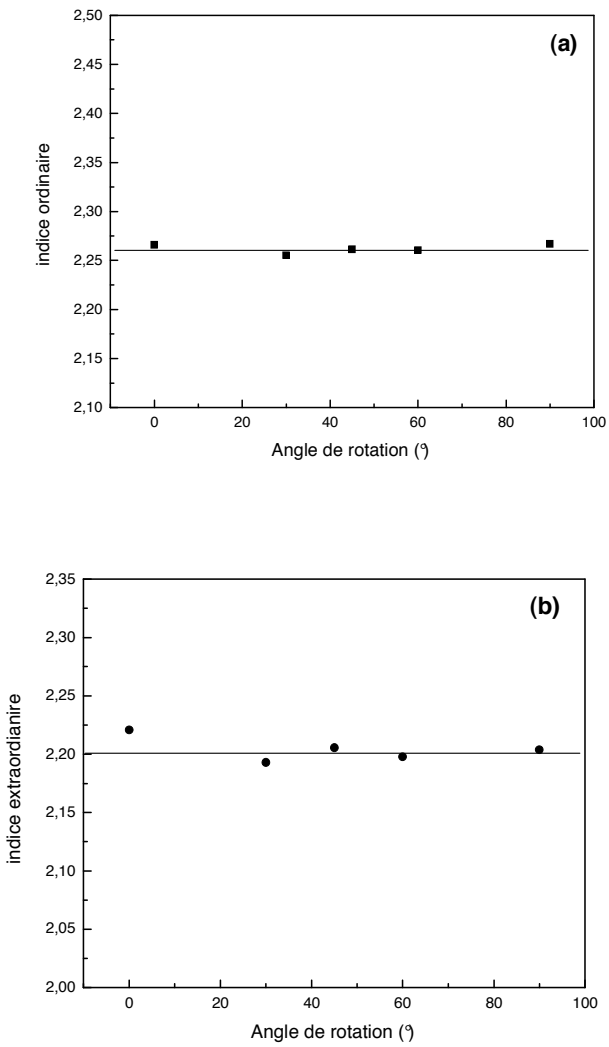


Figure 3.7 : (a) variation de l'indice ordinaire et (b) extraordinaire en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon

A partir de ces résultats et de l'analyse présenté précédement, on peut déduire que l'axe optique de la couche est perpendiculaire à la surface du substrat. Dans ces conditions, l'indice de réfraction mesuré en polarisation TE (n_{TE}) correspond à l'indice ordinaire n_o et celui mesuré en polarisation TM (n_{TM}) correspond à l'indice extraordinaire n_e. De plus, ces deux valeurs de l'indice ordinaire $n_o = 2.262$ et de l'indice extraordinaire $n_e = 2.203$ sont en bon accord avec les indices de réfraction d'un cristal de $LiNbO_3$ massif, ce qui confirme la bonne qualité cristalline des couches de niobate de lithium obtenues par pulvérisation cathodique magnétron.

1.3.4. Mesure des pertes

Cette étude a été réalisée en utilisant le montage de la spectroscopie « m-Lines ». Les détails du principe de mesure sont rappelés dans le premier chapitre. Il est basé sur l'analyse de la lumière diffusée par la surface de la couche lors de l'excitation du mode guidé TE_0.

L'ajustement théorique des données expérimentales pour le mode TE_0 donne une valeur de pertes optiques de l'ordre de 1 $dB.cm^{-1}$. Cette valeur de pertes indique la bonne qualité optique des couches de $LiNbO_3$.

Ce résultat est en bon accord avec la morphologie de surface des films qui présentent une bonne qualité de surface avec une faible rugosité.

2. Structuration des couches minces de $LiNbO_3$ par ablation laser nanoseconde

L'ablation laser relève d'un ensemble de mécanismes complexes, combinant des phénomènes variés liés à l'optique, la science du matériau, la chimie, la physique des plasmas et la physique des aérosols. De plus, il est extrêmement difficile de prévoir le comportement d'un matériau face à une élévation brutale de température. Dans cette optique, il est important d'étudier l'influence des différents paramètres d'ablation sur les structures obtenues.

Parmi les paramètres du laser entrant en jeu dans les mécanismes d'ablation et dans les efficacités de l'ablation, on trouve l'énergie, la taille du faisceau et le nombre de tirs appliqués. L'énergie de l'impulsion et la taille du faisceau sont regroupées en un seul paramètre : la fluence ($J.cm^{-2}$).

2.1. Optimisation du processus d'ablation laser

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus d'une étude de faisabilité de structures micrométriques sur une couche de niobate de lithium par ablation laser nanoseconde.

2.1.1. Structures bidimensionnelles

Des matrices de trous sous formes de tableaux bidimensionnels sont réalisé sur la surface de la couche en variant les paramètres d'ablation : le nombre de tirs, la fluence et la fréquence. Le but est d'étudier l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques des trous ablatés et d'optimiser le processus d'ablation par un laser KrF excimère en régime nanoseconde et d'évaluer son applicabilité pour la fabrication des cristaux photoniques.

Nous avons réalisé une matrice de trous cylindriques de 10 μm de diamètre avec une variation du nombre de tirs de 1 à 15 par pas de 1 en fonction de la fluence (de 0.3 à 2.3 J/cm^2). Une autre matrice était réalisée pour un nombre de tirs élevé de 20 à 100 tirs avec un pas de 20. L'écart entre

chaque trou est prévu pour qu'il n'y ait pas de phénomène de redéposition sur la zone d'impact du trou adjacent (~75μm entre chaque deux trous).

Comme première approche, le seuil d'ablation ou les changements macroscopiques superficielles des structures (des trous) sont examinés avec un microscope optique Nomarski. Le début de l'ablation est observé à travers les changements du contraste de la surface en utilisant le mode de contraste de phase interférentiel (DIC).

La figure 3.8 montre la photographie du tableau structuré avec 1 à 15 tirs. D'après les premières observations on constate que l'état de surface ainsi que la forme des trous dépendent fortement du nombres de tirs et de la fluence appliqués.

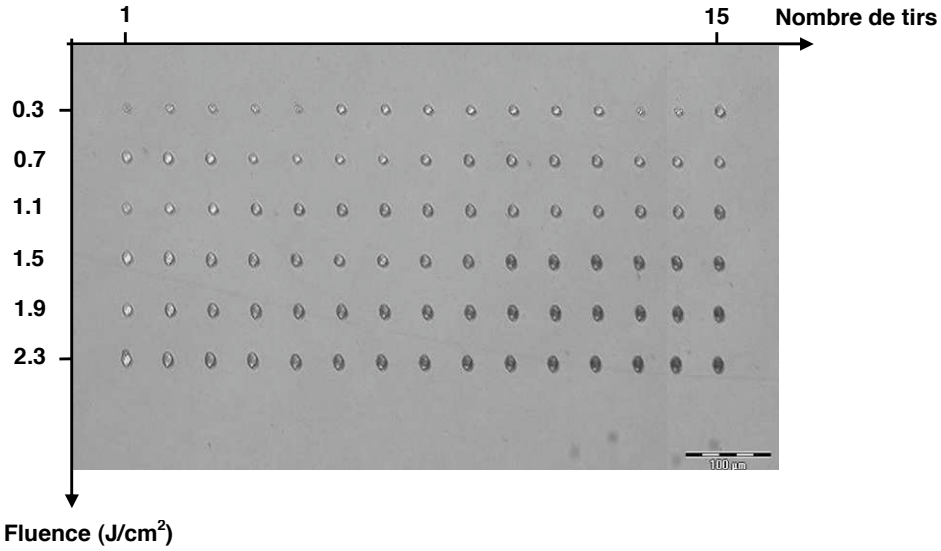


Figure 3.8 : Photographie d'une matrice de trous ablatés en variant le nombre de tirs de 1 à 15 et la fluence de 0.3 à 2.3 J/cm^2

L'ablation a eu lieu même avec un seul tir et avec la plus faible fluence. Le profil obtenu par le Profilomètre Interférentiel pour un trou ablaté avec ces conditions montre que la profondeur est d'environ 40 nm.

La forme des trous dépend fortement de la fluence appliquée et du nombre de tirs. La figure 3.9 montre des photographies prises par microscope optique pour des trous ablatés avec 10 pulses et différentes fluences. Les formes les plus intéressantes sont obtenues avec les fluences élevées. Cependant, on remarque que les fortes énergies provoquent des endommagements importants aux trous ablatés. La surface la zone ablatée est rugueuse à cause de la matière redéposée au fond des trous. Cette matière change de couleur avec l'augmentation de la fluence et le nombre de tirs. Cela peut être expliqué par l'amorphisation du $LiNbO_3$ due à l'effet thermique généralement attendu dans l'ablation en régime nanoseconde. En fait, il est bien connu qu'en régime nanoseconde, l'ablation commence par l'ionisation avalanche des porteurs de surface comme les défauts et les impuretés (typiquement dans les matériaux diélectriques [158, 163]). Ensuite, l'énergie est transférée de

l'impulsion laser vers le réseau par le couplage porteur-phonon qui dans le cas de l'ablation laser avec de longue impulsion (nanoseconde) fournie le temps suffisant pour que les endommagements induits par le laser se produisent par un mécanisme thermique tel que la fusion, l'ébullition et l'amorphisation. Néanmoins, le changement de la couleur de la surface ablatée peut être induit par le fait que l'ablation dans ces conditions atteint le substrat de saphir comme on il sera question dans les résultats μ-Raman.

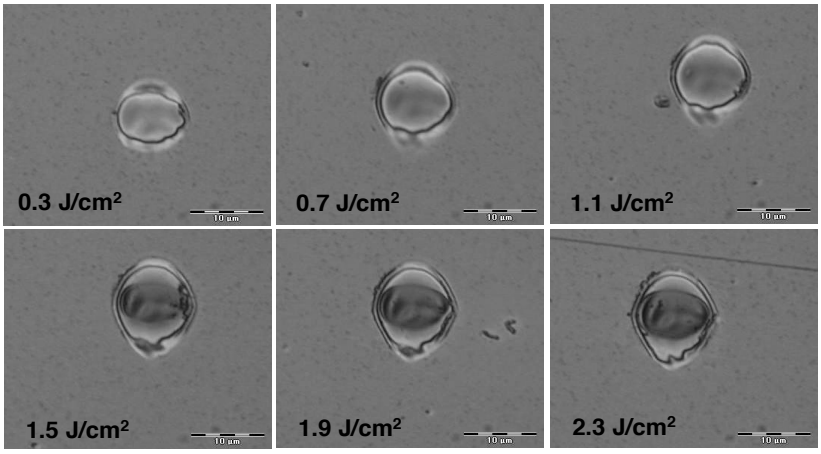


Figure 3.9 : L'évolution de la forme du trou en fonction de la fluence (trou à 10 pulses)

La figure 3.10 montre la variation de la profondeur d'ablation en fonction de la fluence pour différent nombre de tir. L'ablation de la couche de $LiNbO_3$ est évidente même avec la plus faible fluence. Il est intéressant de noter que la profondeur d'ablation augmente rapidement pour les nombres de tir élevé. Cela est évident lorsqu'on compare la courbe obtenues pour un seul tir et 5 tirs.

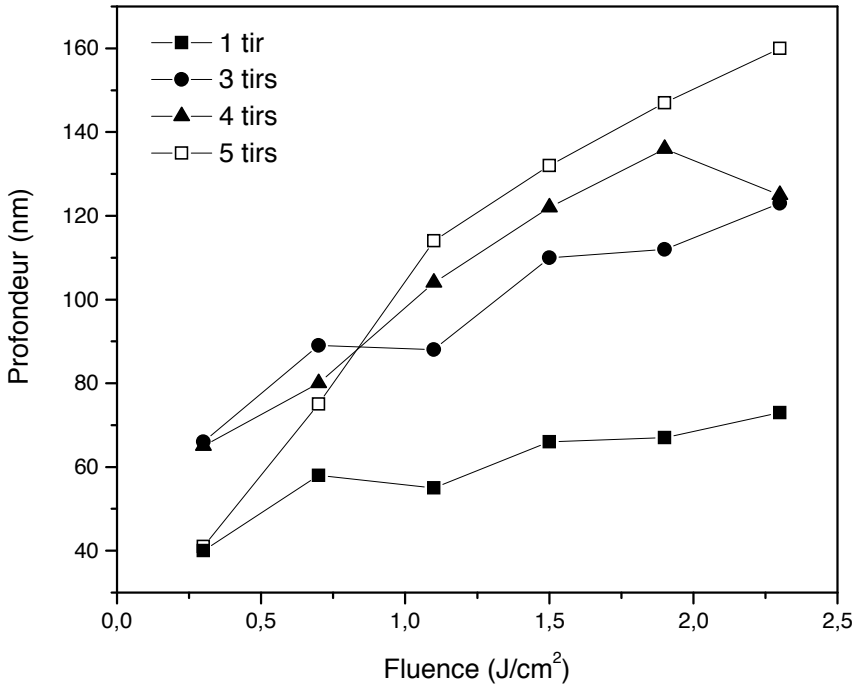


Figure 3.10 : Profondeur d'ablation (μm) des couches minces de $LiNbO_3$ en fonction de la fluence du laser (J/cm^2) pour 1, 3, 4 et 5 tirs. La fluence pour chaque nombre de tir varie de 0.3 à 2.3 J/cm^2.

La figure 3.11 rapporte la variation de la profondeur d'ablation en fonction de la fluence pour différents nombres de pulses. On remarque une réduction du taux d'ablation avec l'augmentation du nombre de tir. Plus le nombre de tir devient important plus le transport de la matière éjectée en dehors du trou devient moins efficace.

En effet, La profondeur ablatée par tir pour les nombres de tir élevés est petite comparée à la valeur obtenue pour un seul tir. Par exemple, le taux d'ablation pour 5 tirs à la fluence 1.1 J/cm^2 est 22.8 nm alors que la valeur correspondante pour un seul tir est 55 nm. Du point de vue énergie, il est plus efficace pour l'ablation d'utiliser un seul tir qu'un grand nombre de tir pour la même valeur de la fluence.

Cette réduction du taux d'ablation peut être due à la modification de la surface en terme de morphologie et de composition chimique. Elle peut également résulter du phénomène d'écrantage de la surface du matériau par un plasma dense, ou par la matière éjectée [188, 189].

Ce phénomène est expliqué par le fait que la matière fondue est resolidifiée et redéposée dans le fond du trou après application de tirs successifs. Des résultas similaires ont été rapportés par de nombreux auteurs [156, 162].

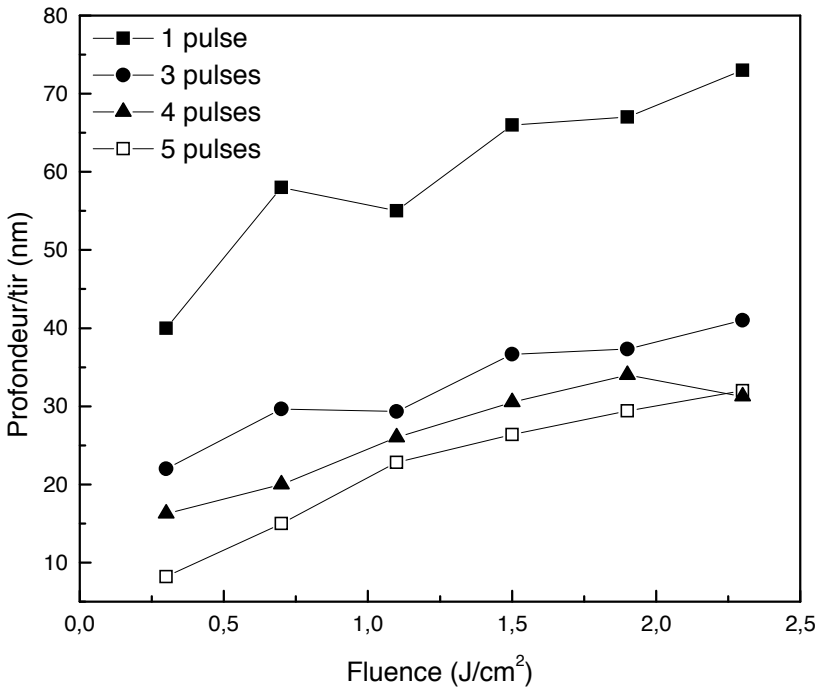


Figure 3.11 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence pour un faible nombre de tir.

Pour les nombres de tirs élevés (figure 3.12), on remarque aussi que le taux d'ablation décroît avec l'augmentation du nombre de tir. Deux comportements différents sont observés, qui correspondent à l'ablation de la couche de $LiNbO_3$ et du substrat de saphir. A partir de la fluence 1.5 J/cm^2, les profondeurs des trous dépassent l'épaisseur de la couche et l'ablation atteint le substrat de saphir.

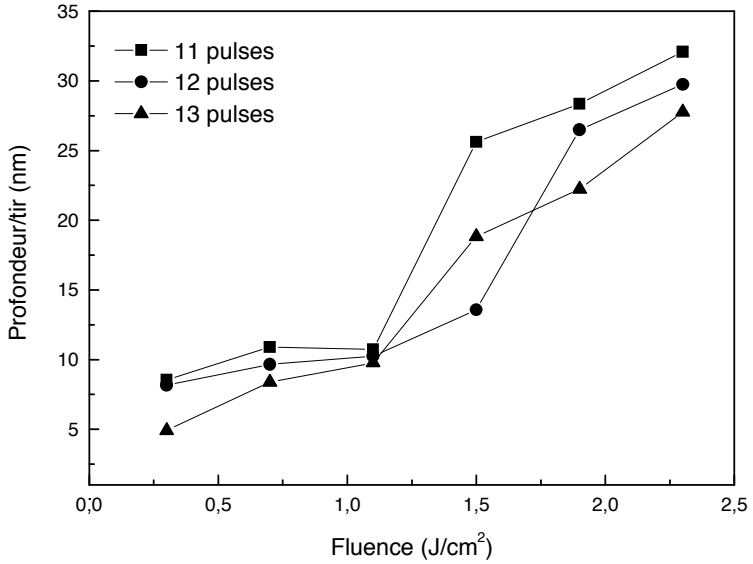


Figure 3.12 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence pour un nombre de tir élevé.

Sur la figure 3.13, on montre la variation de la profondeur d'ablation avec l'augmentation du nombre de tirs pour une valeur fixe de la fluence.

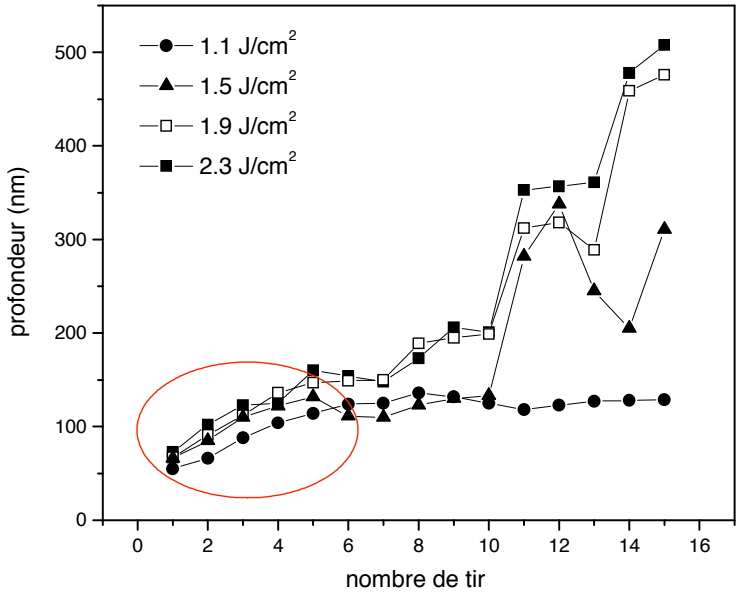
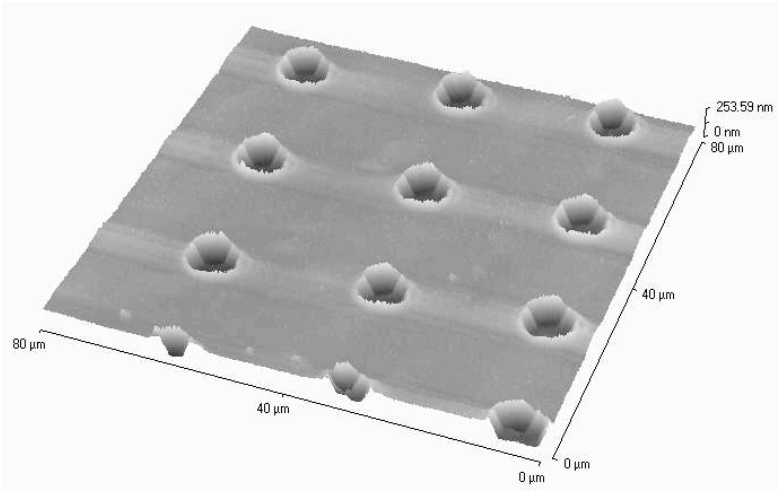


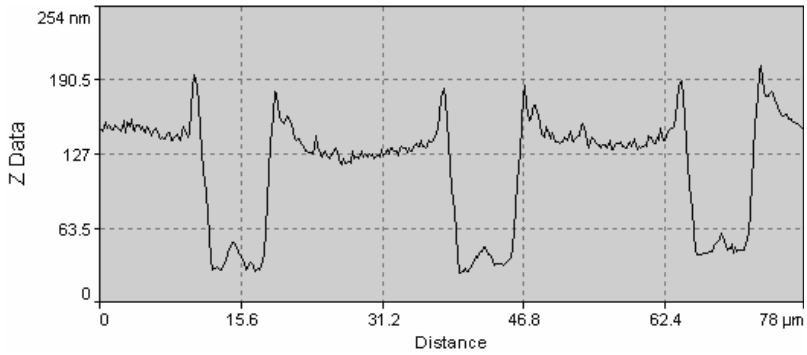
Figure 3.13: Profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs pour différentes valeurs de la fluence.

Il est intéressant de remarquer que pour une valeur donnée de la fluence, la profondeur d'ablation est directement proportionnelle au nombre de tirs appliqués dans la gamme utilisée (entre 1 et 15 tirs). Ce comportement linéaire persiste jusqu'à un certain nombre de tir (5 tirs). Au-delà de 5 tirs, la profondeur des trous dépasse l'épaisseur de la couche de $LiNbO_3$ et on remarque un comportement différent. Une saturation de la profondeur des trous est visible pour la fluence 1.1 J/cm^2. Cette saturation peut être associée à l'influence de la présence du substrat de saphir en dessous de la couche de $LiNbO_3$. La valeur de la fluence 1.1 J/cm^2 peut être insuffisante pour l'ablation du saphir. Pour les fluences supérieures, l'ablation du substrat du saphir ait lieu. Des trous avec des profondeurs importantes (max 500 nm) sont obtenus.

Finalement, nous avons utilisé la valeur de 5 tirs pour réaliser l'ablation de structures bidimensionnelles. Nous avons fabriqué un réseau de trous de maille carrée avec 5 tirs et la fluence 0.7 J/cm^2. Le diamètre des trous est 10 μm et la période entre deux trous est 26μm comme le montre la figure 3.14 (a). La périodicité n'est pas rigoureusement respectée car les déplacements du plateau motorisé sont à 1 ou 2 µm près. Notre objectif est de trouver les paramètres optimaux d'irradiation laser afin d'éviter la déformation des trous.



(a)



(b)

Figure 3.14: Image AFM et profil d'une structure périodique 2D ablatée sur la surface de la couche de $LiNbO_3$ avec 5 tirs et une fluence de 0.7 J/cm^2.

En effet, la longueur effective de diffusion thermique durant l'impulsion laser qui est donnée par la relation $L = \sqrt{2D\tau_p}$, où D est la diffusivité thermique et τ_p représente la durée de l'impulsion. Par exemple, pour une impulsion de 6 ns et une diffusivité thermique du $LiNbO_3$ aux alentours de 1.1×10^{-7} m^2/s [190], la longueur de diffusion thermique est $L = 0.1\mu m$

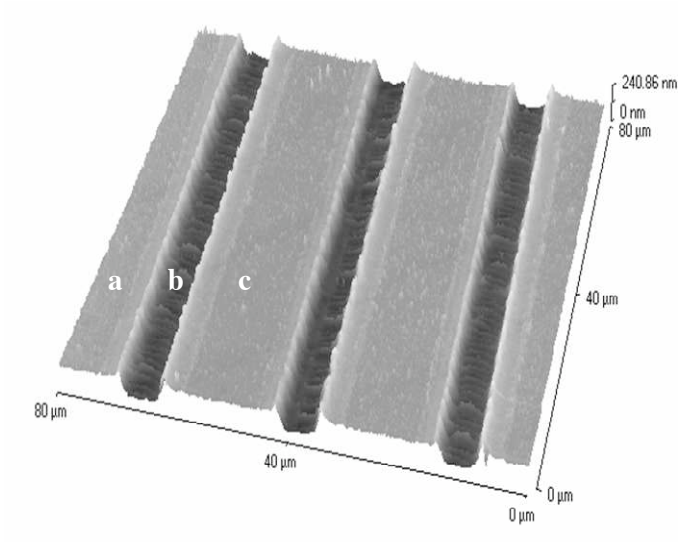
Cette valeur de la profondeur de diffusion thermique dans le $LiNbO_3$ démontre que les effets de la diffusion thermique s'étendent sur une distance limitée dans les zones proches non ablatées.

Cependant, nos résultats indiquent que la redéposition à partir des trous adjacents peut empêcher la formation de trous voisins avec des contours bien définis. Donc, le diamètre des trous et la période entre deux trous doivent être soigneusement choisis pour la fabrication de motifs optimaux pour les structures photoniques.

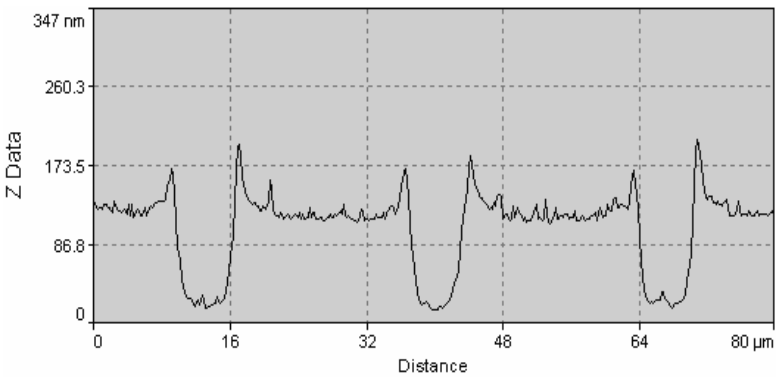
2.1.2. Structures unidimensionnelles

Dans le but de démontrer la faisabilité de guides d'onde rubans, nous avons réalisé des expériences d'usinage de lignes. Par translation de l'échantillon perpendiculairement au faisceau laser, des sillons sont usinés sur la surface des films. La fluence utilisée est 1.1 J/cm^2 et la vitesse de balayage est de 71 μm/s qui correspond à 7 tirs.

La figure 3.15 montre l'image AFM des rubans formés. Les sillons sont de 10 μm de largeur et la période entre deux sillons est 26 μm. La profondeur mesurée des sillons est de l'ordre de 100 nm. Les rubans obtenus sont uniformes sans endommagement important des zones ablatées. Le bord des sillons est rectiligne, il présente quelques oscillations. Ce défaut provient des platines de translation. Le déplacement n'est pas linéaire à cause du fonctionnement pas-à-pas des moteurs. Dans le fond des sillons, on remarque la présence de rayures périodiques qui sont dus à la technique de balayage et cela pour toutes les fluences et les nombres de tirs utilisés.



(a)



(b)

Figure 3.15: Image AFM et profil d'une structure périodique 1D ablatée sur la surface de la couche de $LiNbO_3$ avec 7 tirs et une fluence de 1.1 J/cm^2.

2.2. Etude du mécanisme d'ablation

Outre l'enlèvement de la matière lors de l'ablation, les modifications observées sont d'ordre chimiques ou structurales. Pour mieux comprendre les modifications structurales induites dans et autour des trous, nous avons procédé à des analyses par la spectroscopie μ-Raman.

Les spectres Raman rapportés dans la figue 3.16 sont mesurés pour différents points dans les zones ablatées et non ablatées. Le spectre obtenu pour le point (a) (zone non ablatée) est identique au spectre relatif au matériau vierge (comme il a été déjà rapporté dans les sections précédentes). Cependant, le spectre enregistré au point (b) juste sur le bord du trou, montre un élargissement des pics Raman accompagné par une diminution de leurs intensités, ainsi que la disparition de bandes dans l'intervalle 300-400 cm^{-1} et la bande localisée à 800 cm^{-1}. Cela est dû aux défauts et aux désordres induits dans la structure cristalline du $LiNbO_3$ à proximité de la zone ablaté, d'où la création d'une structure amorphe. Ce phénomène est plus prononcé au point (c) positionné dans le fond du trou (zone ablaté). Le signal est totalement aplati, il reste seulement les pics correspondants au substrat de saphir. Cela indique que la matière fondue occupe l'intégralité du fond du trou et l'épaisseur de la couche de $LiNbO_3$ devient très mince et amorphe d'où l'atténuation des pics cristallins.

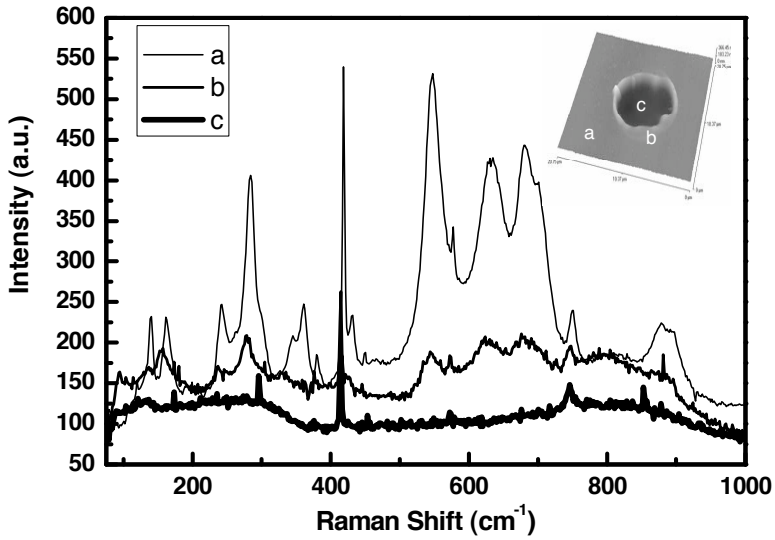


Figure 3.16 : Spectres micro Raman obtenus pour différents points dans et aux alentours du trou ablaté.

Des résultas similaires sont obtenus dans le cas des structures 1D réalisées sur la surface des couches de $LiNbO_3$.

Les spectres Raman enregistrés dans ce cas indiquent que la plupart des modes Raman présents dans la zone ablatée (point a- figure 3.16) disparaissent après exposition au faisceau laser (point b).

Cette modification est attribuée à l'amorphisation du matériau induite par l'irradiation laser. Le spectre enregistré pour le ridge au point (c) est identique à celui du matériau vierge.

Cette étude nous ouvre la voie à une combinaison de guides d'onde canaux avec des réseaux de trous et montre que l'inscription directe avec un laser UV peut être un processus intéressant pour la fabrication des composants photoniques.

3. Structuration des monocristaux de $LiNbO_3$ par ablation

Nous présentons dans cette partie les résultats obtenus dans le cas de la structuration d'un cristal de niobate de lithium.

Des structures unidimensionnelles et bidimensionnelles sont réalisées sur un cristal y-cut de niobate de lithium. Des matrices de trous sous formes de tableaux bidimensionnels ont été réalisées sur la surface du cristal en variant les paramètres d'ablation : le nombre de pulse, la fluence et la fréquence. Le but est d'étudier l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques des trous ablatés sur la surface du cristal.

3.1. Structures bidimensionnelles

De la même manière que dans le cas de couches minces de LiNbO3, la première matrice est réalisée pour étudier l'effet de la fréquence. Nous avons varié le nombre de pulses de 1 à 15 en fonction de la fréquence (de 10 à 100 Hz) pour une valeur de fluence constante (Fig. 3.17). L'écart entre chaque trou est prévu pour qu'il n'y ait pas de phénomène de redéposition sur la zone d'impact du trou adjacent. D'après les observations effectuées avec le microscope optique, nous avons constaté que pour chaque colonne la forme des trous ainsi que leur état de surface ne changent pas en fonction de la fréquence utilisée. Par conséquent, on peut déduire que le phénomène d'ablation ne dépend pas de la fréquence utilisée (de 10 à 100 Hz).

Sur la base de ce résultat nous avons utilisée une fréquence à 50 Hz pour la suite de notre étude.

La deuxième matrice est destinée à l'étude de l'effet de la fluence et du nombre de pulse. Nous avons réalisé une matrice de trous avec une variation du nombre de pulses de 1 à 15 en fonction de la fluence (de 0.3 à 2.3 J/cm^2). Les premières observations montrent qu'il y a une forte dépendance du phénomène d'ablation de ces deux paramètres.

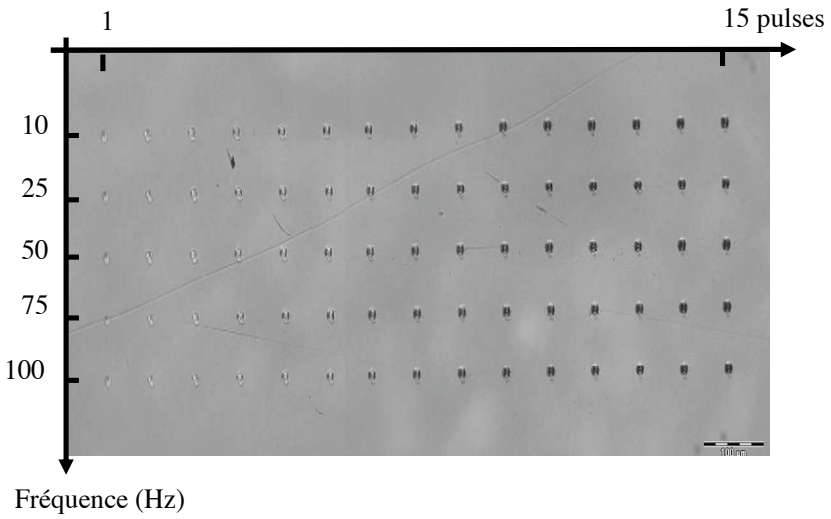


Figure 3.17 : Photographie d'une matrice de trous ablatés en variant le nombre de tirs de 1 à 15 et la fréquence

Les trous ablatés ont une forme ovale alors que le masque utilisé pour l'ablation est circulaire. Sur la figure 3.18, on montre l'évolution de la forme du trou en fonction de l'accroissement du nombre d'impulsion. On remarque que la zone ablatée est entourée d'un anneau de matière fondue ressolidifiée qui devient plus épais avec l'augmentation du nombre de tirs. Même phénomène est observé en augmentant la fluence.

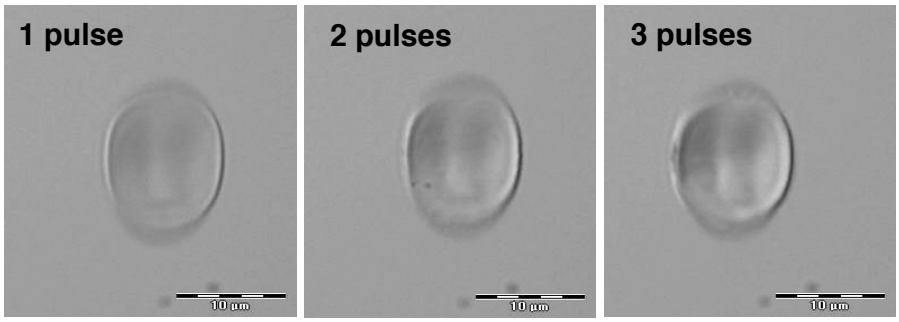


Figure 3.18 : trous ablatés sur le cristal implanté avec 1.9 J/cm2 et 1, 2 et 3 pulses.

Pour des nombres de tirs plus élevés et des fluences plus importantes on observe que les trous deviennent plus profonds et qu'une zone collatérale endommagée (zone thermiquement affectée : matière fondue, contraintes…) se forme sur la périphérie des trous. Ce phénomène est connu dans l'ablation en régime nanoseconde avec des fluences élevées et /ou des nombres de tirs importants [159, 191, 192]

Cependant, ce phénomène n'a pas été observé dans le cas des couches minces de $LiNbO_3$. A titre d'exemple, la figure 3.19 montre deux trous ablatés dans une couche et dans un cristal de niobate de lithium structurés avec les mêmes conditions. On remarque une différence dans la forme, les dimensions et la profondeur des trous.

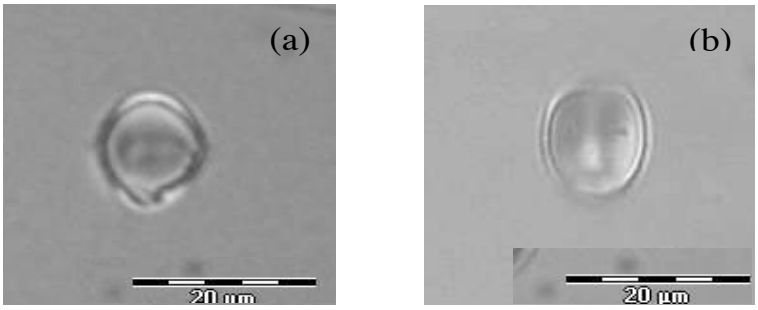


Figure 3.19 : Trou ablaté avec 50Hz, 1.9J/cm^2 et 3 pulses dans (a) une couche de $LiNbO_3$ et dans (b) un cristal de $LiNO_3$.

Cela démontre que le mécanisme d'ablation dans les deux échantillons s'effectue différemment : la matière dans la couche est éjectée avec des quantités plus importantes à cause des liaisons chimiques qui sont plus faibles comparées à ceux d'un cristal. La matière est plutôt éjectée que fondue et ressolidifiée. Dans le cristal, le processus d'ablation est dominé par les phénomènes de fusion et de ressolidification qui empêchent l'éjection de la matière et causent des endommagements dans le volume et la surface des structures ablatées.

Au delà de 20 pulses, la matière fondue autour des trous déborde et le fond des trous devient plus rugueux et prend une couleur noirâtre. Cela s'explique par un phénomène d'amorphisation du matériau suite à l'ablation par un nombre élevé de pulse.

3.2. Structures unidimensionnelles

Pour la réalisation des structures unidimensionnelles (1D), nous avons effectué une inscription par laser en faisant un balayage sur le cristal de $LiNbO_3$ tout au long de sa surface. Des sillons ont été creusés par un seul passage du faisceau laser en utilisant un masque de 10 μm de diamètre, une fluence de 2.3 J/cm^2 et une vitesse de balayage de 50 μm/s (fig. 3.20).

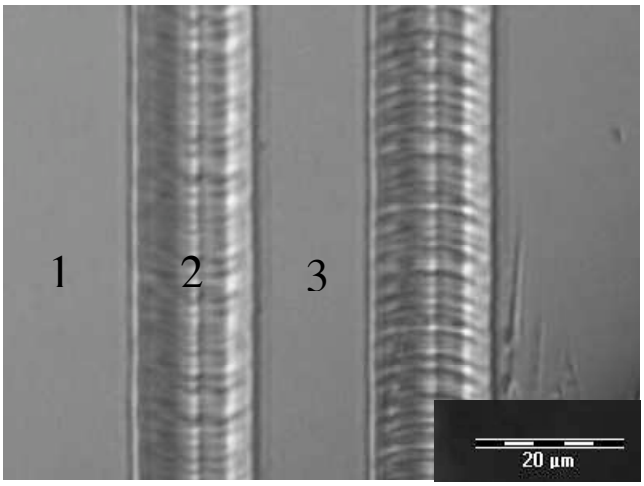


Figure 3.20 : Un μ-guide de 10 μm de largeur réalisé avec l'ablation de 2 sillons avec un balayage de 50 μm/s et une fluence de 2.3 J/cm^2

D'après l'analyse par microscope AFM (figure 3.21), on peut remarquer la formation des sillons sur la surface du cristal. Leur profondeur est d'environ 230 nm. La matière redéposée sur les bords des sillons est considérable, la hauteur mesurée est ~280 nm. Aussi, le fond les sillons est très rugueux. Cela est dû à la technique de balayage utilisée pour l'ablation de la surface. La rugosité des surfaces ablatées peut être réduite en appliquant un lissage ionique (Ar^+ ion smoothing) dans une chambre à plasma [160].

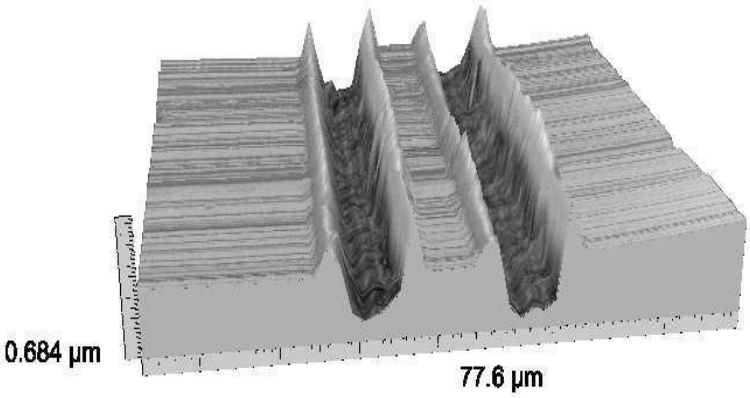


Figure 3.21 : Image AFM de la structure 1D ablatée sur la surface du cristal de $LiNbO_3$ avec une vitesse de 50 μm/s et une fluence de 2.3 J/cm^2

3.3. Etude du mécanisme d'ablation

Pour étudier les modifications structurales induites par l'ablation en régime nanoseconde sur la surface du cristal, nous avons enregistré des spectres μ-Raman pour différentes zones dans et autour des trous. Nous avons effectué l'enregistrement en rétro-Raman (rétrodiffusion). Dans cette configuration, nous avons remarqué pour le cristal de $LiNbO_3$ l'activation des modes E (TO) prévus par la théorie des groupes.

Les résultats obtenus pour un trou ablaté avec 20 tirs et 2.3 J/cm^2, sont rapportés sur la figure 3.22. On peut remarquer que le spectre Raman correspondant à la zone non ablatée est le spectre typique de la géométrie $y(xz)\bar{y}$ pour le niobate de lithium. Tous les modes activés dans ce spectre (zone vierge) sont aussi présents dans un spectre obtenu pour la surface ablatée. Cela démontre qu'il n'y a pas eu de phénomène d'amorphisation pour le cristal de $LiNbO_3$ avec ces conditions d'ablation. Cependant, les intensités relatives de tous les pics sont affectées. Ce comportement peut être dû à l'introduction des défauts, des désordres et des changements dans la structure cristalline du $LiNbO_3$. Dans le cas du trou ablaté avec 100 tirs, le signal est totalement atténué. Tous les pics cristallins présents dans le spectre Raman du $LiNbO_3$ non modifié disparaissent indiquant l'amorphisation de la zone ablatée.

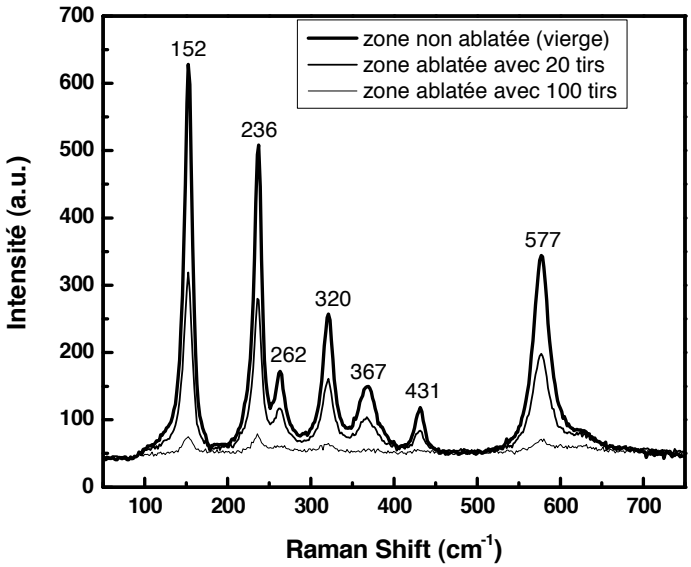


Figure 3.22 : Spectres μ-Raman obtenus pour des trous ablatés dans le cristal implanté.

Conclusion

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la réalisation de μ-structures 1D et 2D par ablation laser nanoseconde dans des couches minces de niobate de lithium déposées par pulvérisation cathodique rf magnétron sur saphir ainsi que des cristaux de $LiNbO_3$.

Nous avons étudié les performances des couches de $LiNbO_3$ pour le guidage de la lumière en utilisant la spectroscopie des lignes noires basée sur le couplage par prisme. Les résultas obtenus ont montré que les couches de $LiNbO_3$ déposées sur des substrats de saphir sont de bonne qualité cristalline et optique avec l'axe optique perpendiculaire à la surface du substrat et une faible rugosité de surface. Ces films de $LiNbO_3$ sont monomodes ayant de faibles pertes optiques estimés $\sim$1dB.cm^{-1}. Cela présente un grand intérêt pour toute utilisation pratique en optique intégrée.

Nous avons également réalisé une étude sur les paramètres d'ablation permettant l'inscription de trous lisses de bonne qualité. Nous avons montré l'influence des paramètres d'ablation sur la formation des μ-structures. Les résultats montrent que l'irradiation par laser excimère entraîne une diminution du taux de cristallinité, voire une amorphisation. Cette amorphisation est généralement attribuée à un effet thermique (fusion puis refroidissement très rapide)

Avec un faible nombre de tirs et faible fluence, nous avons pu obtenir des trous avec des profondeurs équivalentes à l'épaisseur de la couche.

Dans le cas des monocristaux, cette étude montre que l'ablation n'altère pas d'une manière importante les propriétés cristallines du matériau. De plus le mécanisme d'ablation semble différent que celui dans le cas des couches minces: la matière dans la couche est éjectée avec des quantités plus importantes à cause des liaisons chimiques qui sont plus faibles comparées à ceux d'un cristal.

Cette étude démontre l'applicabilité des lasers nanaoseconde pour l'inscription directe des μ-structures (photoniques). De faibles endommagements ont été observés dans les zones adjacentes non ablatées.

Ce travail pourrait constituer une première étape vers la réalisation de structure à BIP dans le LiNbO3 par ablation laser.

Chapitre 4 :

Etude et structuration des films minces de TiO_2 par ablation laser

Introduction

Les films minces d'oxyde de titane (TiO_2) possèdent de grandes potentialités technologiques grâce à leurs propriétés spécifiques (grande stabilité chimique, indice de réfraction élevé, constante diélectrique élevée, transparent dans le visible) permettant leur utilisation comme des composants optiques et optoélectroniques, détecteurs, photocatalyseurs, guides d'ondes, amplificateurs optiques intégrés, et en structures multicouches alternées (SiO_2-TiO_2) dans la fabrication des microcavités optiques à miroirs de Bragg[193, 194]. Le TiO_2 est également un bon candidat pour la fabrication des structures photoniques pour la lumière visible [195]. Les couches minces d'oxyde de titane peuvent être réalisées par différentes techniques. Le procédé sol-gel est reconnu comme étant l'une des méthodes d'élaboration de couches minces de TiO_2 les plus simples et les plus performantes en terme de qualité de couches et de son coût de revient. La facilité de dopage des solutions de précurseurs rend attractif l'utilisation de ce procédé pour réaliser des couches minces de TiO_2 dopées avec une large gamme de matériaux tels que des ions de terres rares et/ou des nanocristaux semi-conducteurs (microstructures optiquement actives).

Pour toutes les raisons évoquées précédemment, il est également intéressant d'étudier la faisabilité de structures photoniques dans les couches minces de TiO_2. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de l'ablation laser pour réaliser des structures 1D et 2D à l'instar de ce que nous avons effectué dans le cas de $LiNbO_3$.

En général, les conditions de préparation des couches minces de TiO_2 dans un procédé sol-gel peuvent influencer grandement les propriétés de ces couches [196]. En conséquence, il est nécessaire d'étudier de façon systématique les propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO_2 préparées par sol-gel en fonction des conditions de fabrication. De ce fait, nous avons d'abord étudié les propriétés structurales et guidantes des couches minces obtenues.

1. Etude de couches minces de TiO_2 pour l'optique intégrée

Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe du Professeur R. Bensaha du laboratoire de Céramiques de l'Université de Constantine (Algérie).

L'objectif de cette partie du travail porte sur l'étude des propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO_2 en fonction des conditions d'élaboration (différents nombre de trempage, différentes température de recuit) en utilisant des techniques adéquates tels que : la diffraction des rayons X, la spectroscopie μ-Raman et la spectroscopie 'm-Lines'.

1.1. Préparation des couches et conditions de dépôt

Les couches minces de TiO_2 sont élaborées par le procédé sol-gel de trempage-retrait, qui est basé sur l'hydrolyse des alkoxydes dans des solvants organiques en présence d'un catalyseur acide

La solution utilisée pour le dépôt est obtenue à partir d'un mélange d'une mole de butanol (C_4H_9OH) comme dissolvant et quatre moles d'acide acétique ($C_2H_4O_2$), suivie de l'ajout d'une mole d'eau distillée puis d'une mole de tétrabutyl-orthotitanate $(C_4H_9O)_4Ti$ (figure 4.1). Les substrats d'ITO (Indium tin oxide In_2O_3:Sn) (indice de réfraction égale à 1.517 et une épaisseur de 20Å) sont soigneusement lavés et trempés dans la solution de dépôt et retirés de celles-ci avec une vitesse contrôlée (~6.25cm/s). Après chaque trempage, ces couches sont séchées à la lumière d'une lampe de puissance de 500W pendant 30 minutes à une distance de 40 cm (température ~100°C). Les couches obtenues subissent différents traitements thermiques dans un intervalle de température allant de 300 à 500° pendant 2h.

1.2. Caractérisation structurale

1.2.1. Analyse DRX

L'analyse structurale des couches minces de TiO_2 a montré que l'oxyde de titane commence à se cristalliser à partir de la température 350°C. A titre d'exemple la figure (4.2) montre l'évolution des spectres des rayons X des couches minces d'oxydes obtenues pour 4 trempages (4 couches) et différentes températures de recuit 300, 400 et 450°C. L'analyse de ces spectres montrent la présence de la phase anatase (Tétragonal) de l'oxyde de titane quelque soit la température de recuit. Aux températures supérieures (≥ 400°C) et pour un nombre de couches allant de 5 à 10 (fig. 4.3) nous observons la présence des pics correspondants au plan (101) qui est attribué à la phase anatase et cela indépendamment de la température du recuit. Aux températures élevées (400 et 450°C) et pour un nombre de trempage (nombre de couches) variant de 4 à 7, on observe en plus de l'anatase la formation de la phase brookite qui se cristallise avec un plan (121) parallèle à la surface.

L'apparition de la phase rutile est observée à partir de 10 trempages (10 couches). Elle se cristallise avec le pal (110). Ces couches minces de TiO_2 déposées sur des substrats d'ITO sont stoechiométriques.

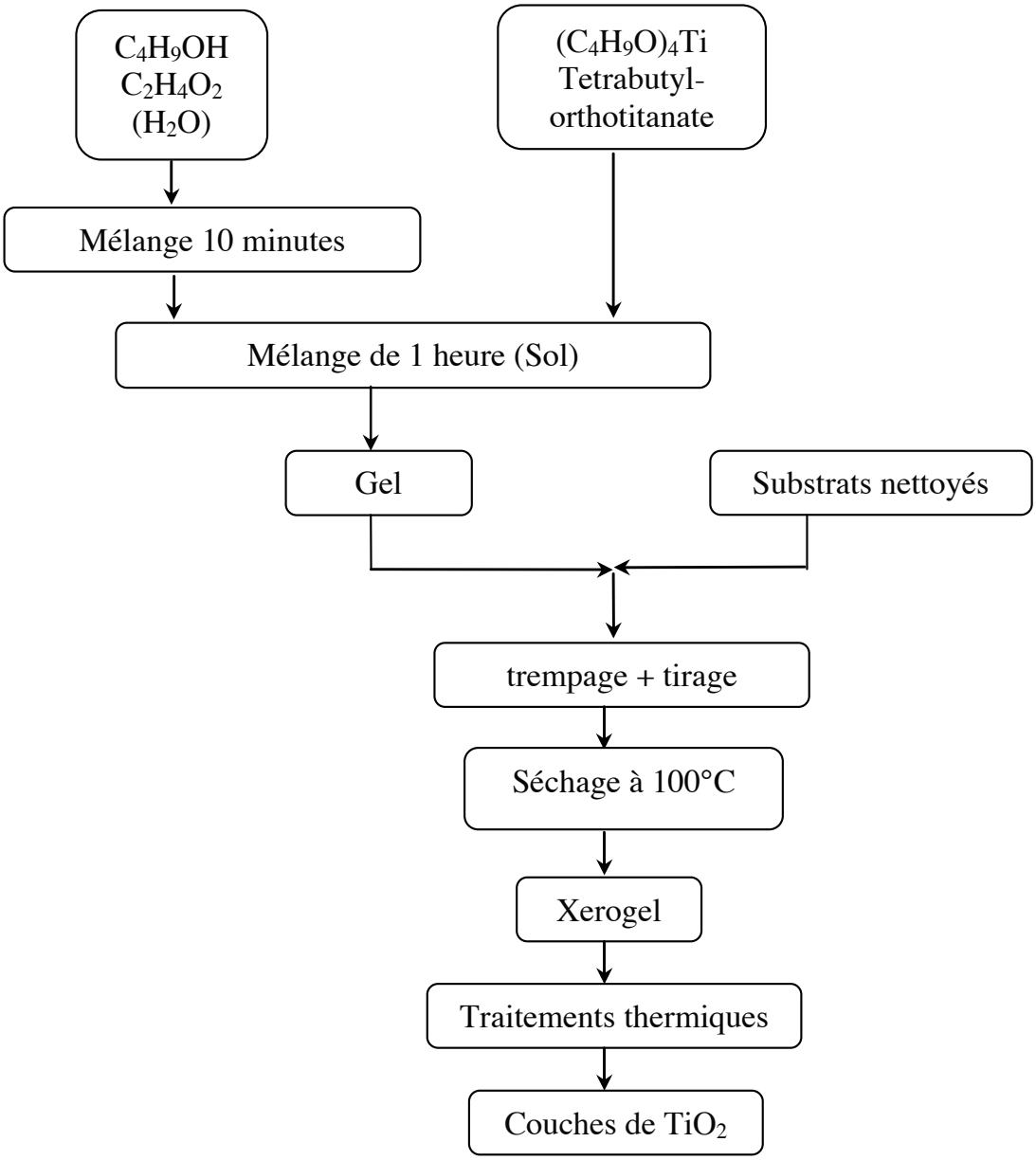


Figure 4.1 : Protocole d'élaboration des couches minces TiO_2 (Les différentes étapes de préparation des couches d'oxyde de titane).

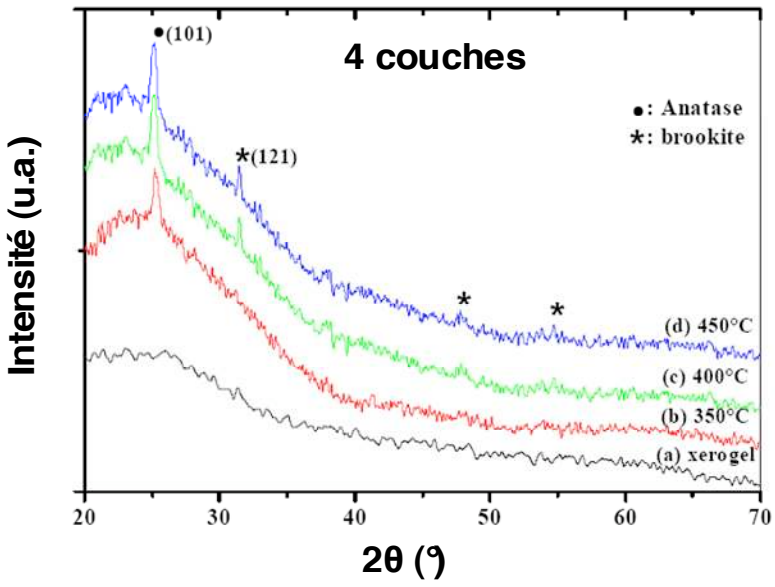


Figure 4.2 : diagramme de diffraction de rayons X du xérogel et des couches minces de TiO_2 obtenues à différentes températures de recuit (350, 400, 450°C) pour 4 trempages (couches).

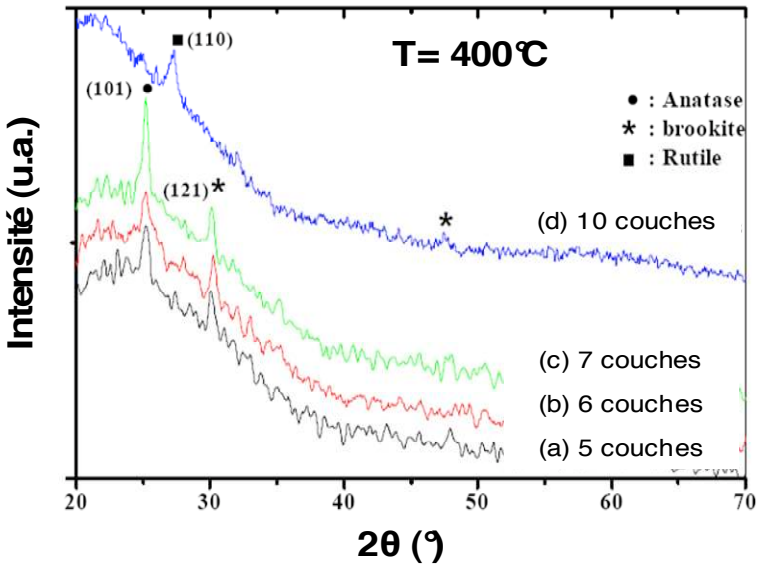
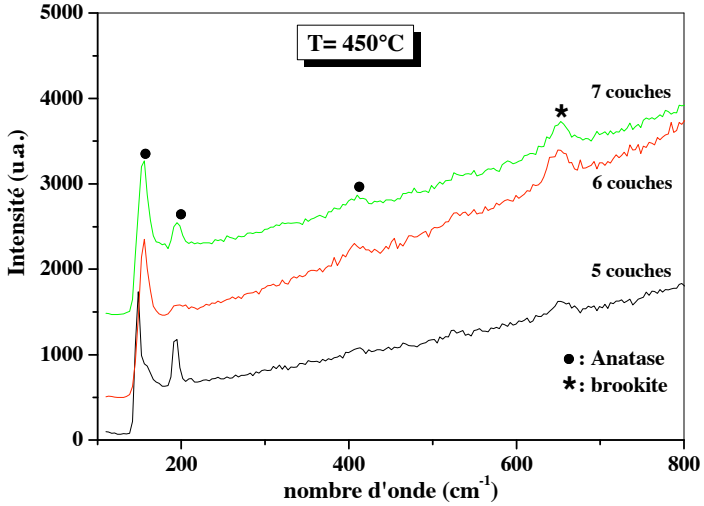


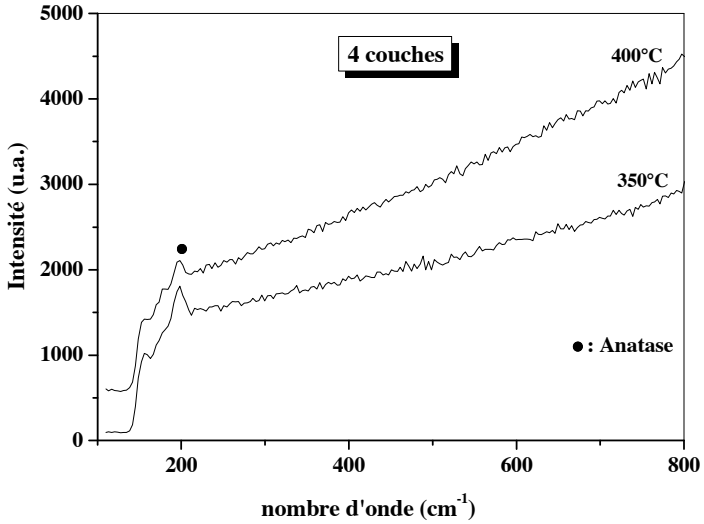
Figure 4.3 : diagramme de diffraction de rayons X des couches minces de TiO_2 obtenues pour une même température de recuit (400°C), et différents trempages (5, 6, 7, 10)

1.2.2. Spectroscopie µ-Raman

Les spectres Raman représentés sur la figure 4.4 montrent les différents modes relatifs à la présence des deux phases anatase et brookite de l'oxide de titane. La cristallisation de l'oxide de titane commence à partir de la température 350°C (fig. 4.4 (b)). L'existence des bandes aux alentours de 153 et 193 cm^{-1} est attribuée à la phase anatase de TiO_2 [197]



(a)



(b)

Figure 4.4 : Spectres Raman des couches minces de TiO_2 obtenus pour une même température de recuit (450°C), et différents nombres de trempages (a). Spectres Raman pour des couches obtenues après 4 trempages (couches) et recuits à différentes températures.

1.3. Caractérisation optique

1.3.1. Caractérisation optique guidée des couches de TiO_2

Généralement, les propriétés guidantes d'un film dépendent de la structure du matériau : la rugosité de la surface, la porosité, la taille des grains et les joints de grains qui sont eux aussi reliés aux paramètres du processus de fabrication des couches tels que la vitesse du tirage, la concentration de la solution, la température de recuit et le nombre de trempages [198]

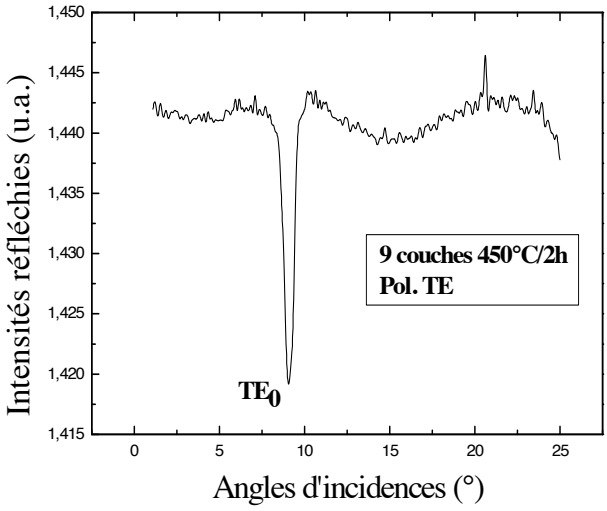
Pour étudier les propriétés optiques guidantes des couches de TiO_2, nous avons utilisé la spectroscopie '*m-Lines*' avec un faisceau laser He-Ne à la longueur d'onde 632 nm. Cette technique nécessite la présence d'aux moins 2 modes se propageant dans le guide pour faire des mesures exactes sur l'indice et l'épaisseur.

Les résultas obtenus pour différentes couches de TiO_2 montrent que ces dernières supportent un seul mode guidé en polarisation TE. Par exemple, la figure (4.5-a) montre l'excitation d'un mode TE_0 pour un échantillon à 9 couches recuit à 450°C. Le creux de réflectivité dans ce cas est bien fin.

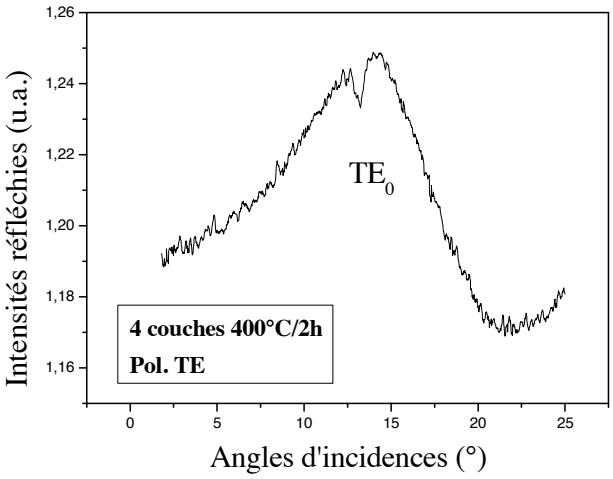
En utilisant les valeurs des angles synchrones correspondants aux modes excités, nous avons déterminé les indices effectifs N_m des modes guidés. Les épaisseurs des couches de TiO_2 ont été mesurées par un profilomètre. Les valeurs trouvées varient entre 20 et 292 nm. De la même manière que dans le cas des couches de $LiNbO_3$, nous avons utilisé l'équation de dispersion pour déterminer les indices de réfraction n_{TE} correspondants. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 4.1.

Nombre de couches	**Température de recuit (°C)**	**Épaisseur d (± 0.1nm)**	**Indice effectif N_m (± 4×10^{-4})**	**Indice de réfraction n_o (± 4×10^{-4})**
4 couches	450	177.3	1.8037	2.0640
6 couches	450	215.0	1.8573	2.0653
7 couches	450	277.0	1.9168	2.0667
9 couches	450	292.1	1.9207	2.0600

Tableau 4.1: Valeurs des indices effectifs, indices de réfraction et épaisseurs des couches de TiO_2 à la température 450°C



(a)



(b)

Figure 4.5 : Spectres des modes guidés en polarisation TE de différentes couches minces de TiO_2

L'indice de réfraction pour 4 à 9 couches recuites à la température 450°C est égal à ~2.064. Cependant, aucun mode en polarisation TM n'a été observé (excité) pour toutes les couches de TiO_2. Cela peut être dû aux conditions de couplage qui dépendent de la rugosité de surface des films. Boudiombo et al [199] ont observé un phénomène identique pour leurs couches. Ils ont attribué l'absence des modes TM à la configuration cristallographique des couches. Ainsi, les modes TM sont plus difficile a excité comparés aux modes TE et peuvent être considérés comme des modes « manquants » [200].

Plusieurs auteurs ont rapporté des résultats controversés concernant les propriétés guidantes des couches minces de TiO_2 élaborées par le procédé sol-gel. Par exemple, Mugnier et al. [12] ont obtenus des guides d'onde monomodes (d'épaisseur ~80 nm) à partir d'une seule couche de TiO_2 et multimodes TE et TM à partir des multicouches (4 couches) de TiO_2.

Enfin, nous avons analysé les pertes optiques dans les couches étudiées en utilisant la même approche que dans le cas des couches minces de $LiNbO_3$. Les pertes sont estimées à $2dB.cm^{-1}$. Cette valeur montre que les couches minces de TiO_2 sont de bonne qualité optique d'où leur intérêt pour l'optique intégrée.

2. Structuration des couches minces de TiO_2 par ablation

Dans cette partie, nous présentons étude préliminaire sur la structuration de couches minces de TiO2 par ablation laser nanoseconde. Cette étude constitue une première étape pour montrer la faisabilité de structures photoniques par ablation laser nanoseconde dans les couches minces de TiO_2.

A l'instar du travail effectué sur le $LiNbO_3$, une matrice de trous de 10 μm de diamètre a été réalisé sur la surface de la couche avec une variation du nombre de tirs de 1 à 15 par pas de 1 tir en fonction de la fluence (de 0.3 à 2.3 J/cm^2). Une photo du réseau obtenu est présentée sur la figure 4.6. L'écart entre chaque trou est maintenu à 75 μm pour éviter les phénomènes de redéposition sur la zone d'impact du trou adjacent.

Le début de l'ablation est observé à travers les changements du contraste de la surface en utilisant un microscope optique Nomarski.

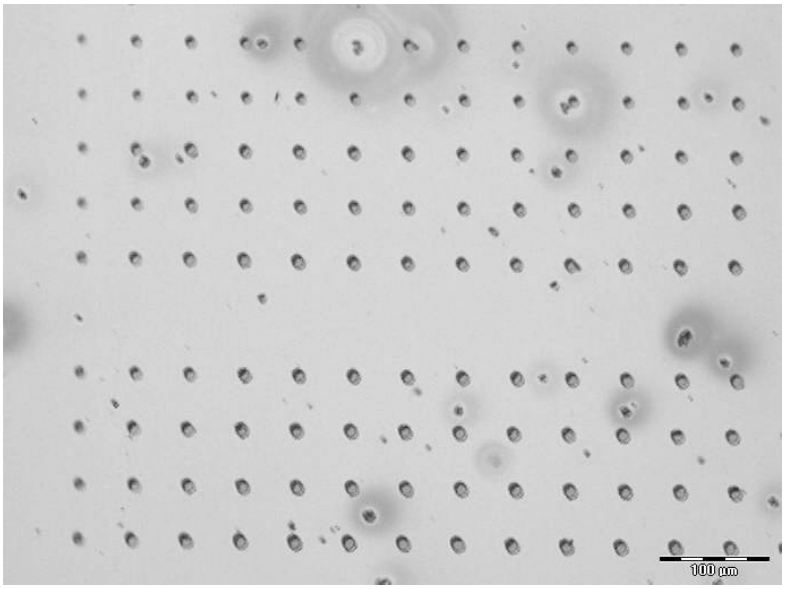


Figure 4.6 : Matrice de trous réalisé sur la couche de TiO2 par ablation laser

Les photographies représentées sur la figure 4.7 montrent les changements macroscopiques superficiels des premiers trous structurés avec la fluence minimale (0.7 J/cm^2). On peut constater que l'état de surface de la couche change dès la première impulsion. L'ablation est réalisée même avec les valeurs minimales de la fluence et du nombre de tirs.

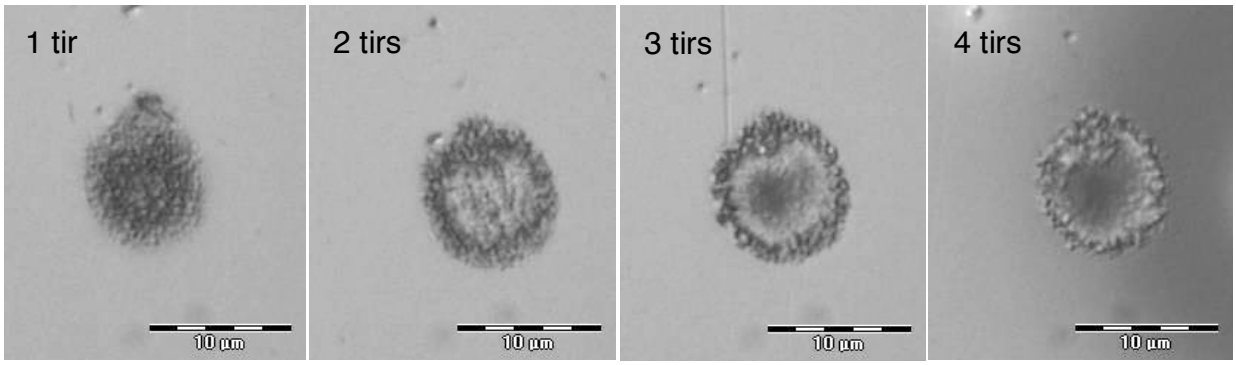


Figure 4.7 : L'évolution de la forme du trou en fonction du nombre de pulse (trou à 0.7 J/cm^2)

Les trous possèdent une forme quasi-circulaire. La valeur du diamètre varie linéairement en fonction de la fluence (figure 4.8).

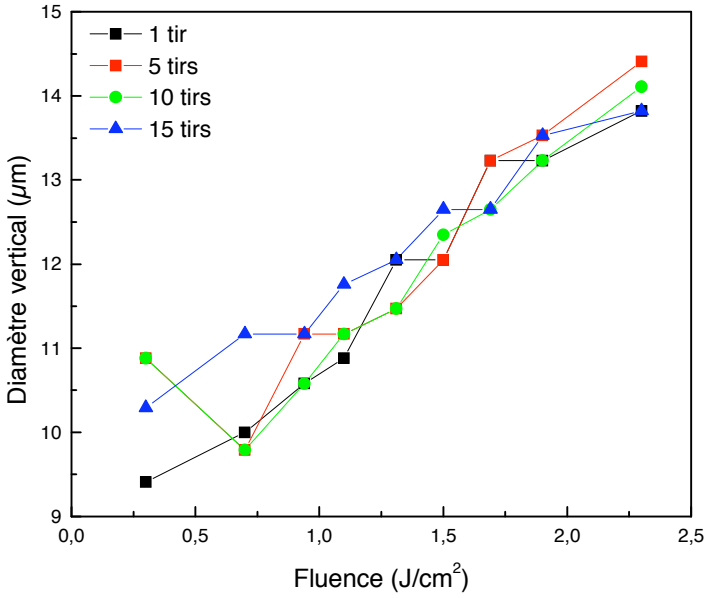


Figure 4.8: Variation du diamètre des trous ablatés en fonction de la fluence

Les trous ablatés ont des surfaces rugueuses et ondulées. Cela explique la dispersion dans les résultats expérimentaux. L'examen de ces trous par microscopie AFM a permis notamment la

détermination de l'évolution de la profondeur des trous en fonction des paramètres d'ablation. A titre d'exemple, la figure 4.9 montre le profile d'un trou ablaté en utilisant 15 pulses à 0.3 J/cm^2.

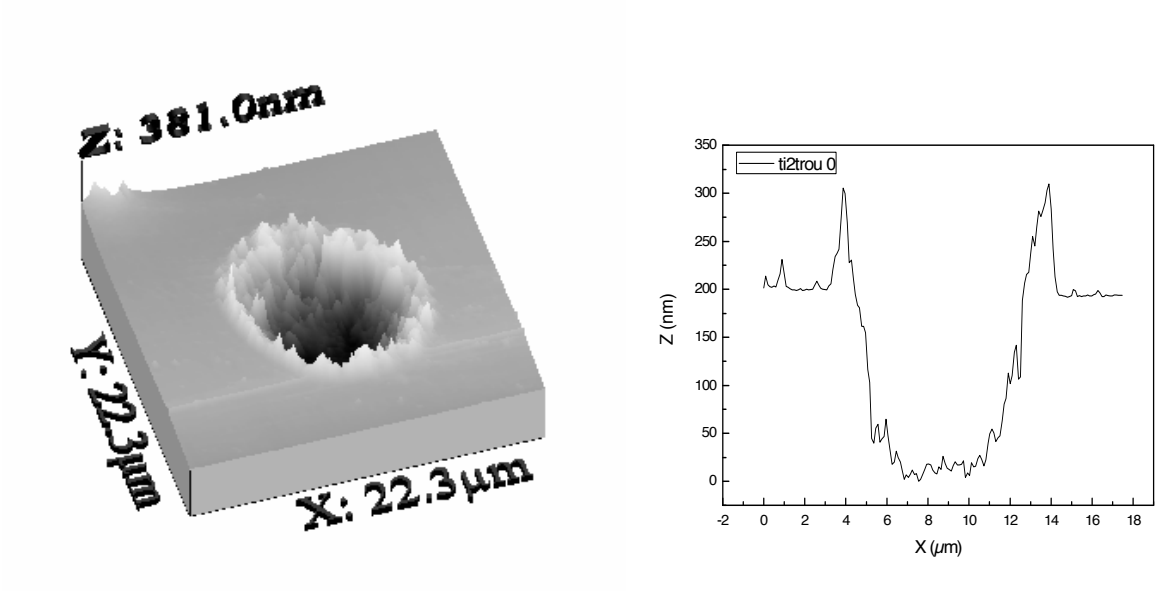


Figure 4.9 : Profil AMF d'un trou ablaté dans le TiO_2 en utilisant 15 pulses à 03 J/cm^2.

On remarque aussi l'existence d'un anneau de matière autour des zones ablatées. Le contour de l'anneau devient plus net en augmentant la fluence et le nombre de tir.

Sur la figure 4.10 nous présentons la variation du taux d'ablation (profondeur ablatée par tir) en fonction de la fluence. On remarque que le taux d'ablation décroît avec l'augmentation du nombre de tir. L'éjection de la matière en dehors des trous devient moins efficace pour le nombre de tir élevé. Ce phénomène a été déjà expliqué dans le chapitre 3. Après application des tirs successifs, la matière fondue est resolidifiée et redéposée au fond des trous.

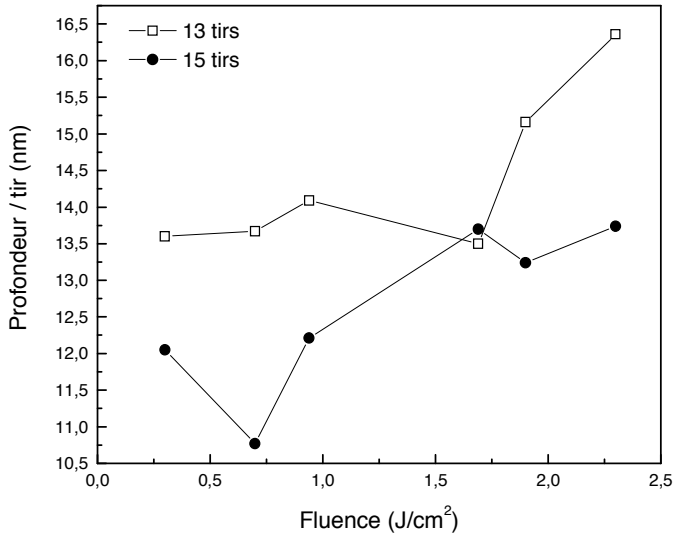


Figure 4.10 : Profondeur ablatée par tir en fonction de la fluence pour 13, 14 et 15 tirs.

Sur la figure 4.11, on montre la variation de la profondeur d'ablation avec l'augmentation du nombre de tirs pour une valeur fixe de la fluence.

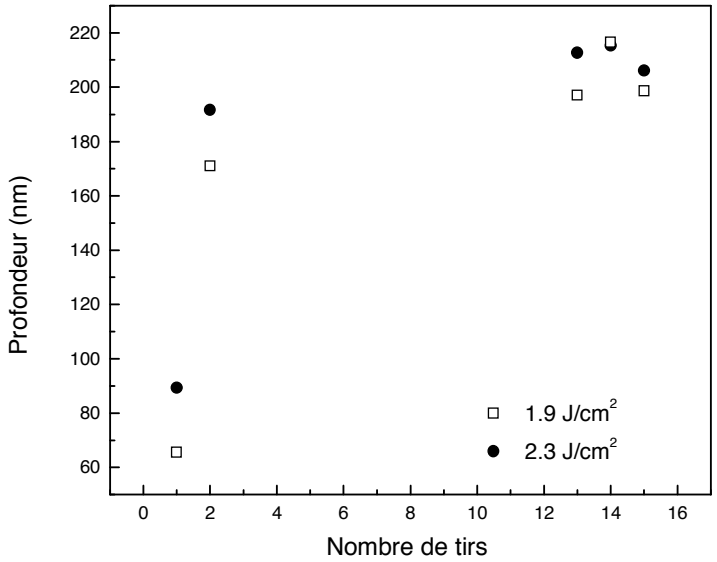


Figure 4.11 : Profondeur ablatée en fonction du nombre de tirs pour deux fluences : 1.9 et 2.3 J/cm^2.

Enfin, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude préliminaire ne nous permettent d'avoir des conclusions générales sur les mécanismes d'ablation laser des couches de TiO2. Une étude approfondie couvrant tous les trous du réseau réalisé devrait nous apporter des informations plus précises.

Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de synthétiser par le procédé sol–gel des couches minces de titane homogènes de différentes épaisseurs (trempages). Les analyses DRX et Raman montrent que les couches minces obtenues cristallisent dans une structure anatase de type tétragonal à partir de la température de recuit 350°C. A partir des mesures effectuées par spectroscopie 'm-Lines' ces couches se comportent comme des guides d'onde monomodes TE_0 à 632.8 nm avec de faible pertes optiques.

Nous avons utilisé l'ablation laser nanosecond pour réaliser des structures micrométriques 1D et 2D. Les résultats préliminaires ouvrent la voie à une étude plus approfondie.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressée à l'étude de la structuration 1D et 2D par ablation laser nanoseconde de couches minces et monocristaux de niobate de lithium ainsi que de couches minces de TiO_2. Les couches de $LiNbO_3$ ont été déposées par pulvérisation cathodique rf magnétron sur saphir, tandis que les couches TiO_2 ont été obtenues par voie sol-gel sur verre.

D'abord nous nous sommes focalisés sur l'étude de la structuration du $LiNbO_3$ par ablation laser nano seconde. D'une part, nous avons étudié la structuration de couches minces de $LiNbO_3$ et d'autre nous nous sommes intéressés à la structuration de monocristaux de $LiNbO_3$.

Concernant les couches minces, nous avons utilisé la spectroscopie des lignes noires basée sur le couplage par prisme pour caractériser les propriétés guidantes de nos échantillons. Les résultats montrent que les couches sont monomodes TE_0 et TM_0 et les valeurs des indices n_{TE}=2.262 et n_{TM}= 2.203. En outre les résultats obtenus en optique guidée sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des RX. L'état de surface des couches examiné par microscopie à Force Atomique (AFM) montre une faible rugosité de surface de l'ordre de 7 nm, ce qui est également en bon accord avec les mesures des pertes qui donnaient des faibles valeurs du coefficient d'atténuation estimé < 1 $dB.cm^{-1}$ pour le mode TE_0.

Pour étudier la faisabilité des structures à BIP sur les couches guidantes de $LiNbO_3$ par ablation laser, nous avons commencé par étudier l'influence des paramètres d'ablation (le nombre de pulses et la fluence) sur les caractéristiques des trous obtenus. Des réseaux de 5×5 trous ont été réalisés avec un nombre de pulse constant (5pulses) et différentes valeurs de fluences (0.88 à 2.093J/cm^2). D'après les observations effectuées avec un microscope optique et par microscopie AFM, la forme des trous ainsi que leur profondeur dépendent fortement de la fluence appliquée. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les fluences élevées. Pour l'étude de l'effet du nombre des pulses sur l'ablation des couches, des réseaux de 5×5 trous avec une fluence constante 1.467J/cm^2 et une variation du nombre de pulses de 5 à 15 ont été également réalisés. Il est apparu que le taux moyen d'ablation décroît avec l'augementation du nombre de pulses. Cela est dû aux phénomènes de fonte et de resolidification du matériau dans le trou après des pulses successifs ce qui entraîne une

redéposition de la matière au fond du trou. A noter que la technique AFM a permet d'estimer la profondeur des trous à 94nm et leur largeur à environs 9μm.

Nous avons appliqué la même démarche dans le cas des monocristaux de $LiNbO_3$, à savoir des matrices de trous sous formes de tableaux bidimensionnels ont été réalisées sur la surface du cristal en variant les paramètres d'ablation : le nombre de pulse, la fluence et la fréquence. La première matrice est réalisée pour étudier l'effet de la fréquence. Le nombre de pulses varie de 1 à 15 en fonction de la fréquence (de 10 à 100Hz) pour une valeur de fluence constante. L'écart entre chaque trou est prévu pour qu'il n'y ait pas de phénomène de re-déposition sur la zone d'impact du trou adjacent. D'après les observations effectuées avec le microscope optique, la forme des trous ainsi que leur état de surface ne changent pas en fonction de la fréquence utilisée. Par conséquent, il a été conclu que le phénomène d'ablation ne dépend pas de la fréquence utilisée (de 10 à 100 Hz).

Sur la base de ce résultat, nous avon utilisée une fréquence à 50Hz pour la suite de cette étude. La deuxième matrice est destinée à l'étude de l'effet de la fluence et du nombre de pulse (une matrice de trous avec une variation du nombre de pulses de 1 à 15 en fonction de la fluence de 0.3 à 2.3 J/cm^2). Les premières observations montrent qu'il y a une forte dépendance du phénomène d'ablation de ces deux paramètres. Pour des nombres de pulses plus élevés et des fluences plus importantes, les trous deviennent plus profonds et une zone collatérale endommagée (zone thermiquement affectée : matière fondue, contraintes…) se forme sur la périphérie des trous. Ce phénomène est connu dans ce type d'ablation en régime nanoseconde. Cependant, ce phénomène n'a pas été observé dans le cas des couches minces.

Cela démontre que le mécanisme d'ablation dans les couches minces s'effectue différemment que dans les monocristaux: la matière dans la couche est éjectée avec des quantités plus importantes à cause des liaisons chimiques qui sont plus faibles comparées à ceux d'un cristal.

Pour la réalisation de μ-guide (en ridge), des ablations sur toute la longueur des échantillons de $LiNbO_3$ ont été effectuées. Des sillons ont été creusés en utilisant un masque de 10 μm de diamètre et une vitesse de balayage de 50μm/s. Cependant, la caractérisation optique guidée de ces structures n'a pas été réalisée.

Enfin, pour étudier les effets de l'ablation, nous avons utilisé la spectroscopie μ-Raman. Dans le cas des monocristaux, le spectre correspondant au centre dans le volume ablaté montre que l'intensité relative des pics pour tous les modes est légèrement affectée. Cela démontre que l'ablation de monocristaux n'altère pas d'une manière importante les propriétés cristallines du matériau. Par contre, dans le cas des couches minces, les pics Raman disparaissent complètement au centre de la zone ablatée. Cela est attribué à la faible épaisseur de la couche qui permet une ablation totale de la matière.

Finalement, dans la deuxième partie de ce travail nous nous sommes focalisées sur l'étude des couches minces de TiO_2. D'une part, les caractérisations structurale, morphologique, et optique montrent qu'il est possible de synthétiser par le procédé sol–gel des couches minces de titane homogènes de différentes épaisseurs (trempages). Les analyses DRX montrent que les couches minces obtenues cristallisent dans une structure anatase de type tétragonal à partir de la température de recuit 350°C. L'analyse des spectres de transmission montre que les couches minces de TiO_2 sont transparentes dans le visible et opaque dans l'UV. A partir des mesures effectuées par spectroscopie 'm-Lines', il a été trouvé que ces couches se comportent comme des guides d'onde monomodes TE_0 à 632.8nm. De la même manière que pour le $LiNbO_3$ une étude de faisabilité de matrices de trous par ablation laser nano seconde a été également réalisée.

Références bibliographiques

[1] Nishihara H., Haruna M., Suhara T., *"Optical Integrated Circuits"*, Ed. McGraw-Hill Optical and Electro-Optical Engineering Series, 1989.

[2] Lee D.L., *"Electromagnetic Principles of Integrated Optics"*, Wiley Publisher, 1986.

[3] Kapany N.S., Burke J.J., *"Optical Waveguides"*, Academic, New York, 1974.

[4] Marcuse D., *"Theory of Dielectric Optical Waveguides"*, Wiley, 1992.

[5] Unger H.G., *"Planar Optical Waveguides and Fibres"*, Clarendon, Oxford, 1977.

[6] Snyder A.W., Love J.D., *"Optical Waveguide Theory"*, Chapman and Hall, London, 1983.

[7] Chartier G., "*Manuel d'optique"*, 1997.

[8] Billings A., *"Optics, optoelectronics and photonics"*. Engineering principles and applications *Edition Prentice Hall*, Australia, 1993.

[9] Yen P., *"Optical waves in layered media"*, Ed. Wiley-interscience, 1988.

[10] Yang L., Saavedra S.S., Armstrong N.R., Hayes J., Anal. Chem., 66 (1994) 1254.

[11] Brinker C.J., Frye G.C., Hurd A.J., Ashley C.S., Thin Solid Films, 201 (1991) 97.

[12] Mugnier J., Bahtat M., Lou L., Sommer F., Bovier C., Perrin R., JNOG 92.

[13] Bahtat A., Bouderbala M., Bahtat M., Bouazaoui M., Mugnier J., Druetta M., Thin Solid Films, 323 (1998) 59.

[14] Plenet J.C., Brioude A., Bernstein E., Lequevre F., Dumas J., Mugnier J., Opt. Mater., 13 (2000) 411.

[15] Jiag H.-q., Wei Q., Cao Q.-x., Yao X., Ceramics International, In press.

[16] Harizanov O., Harizanova A., Sol.Energy Mater. Sol. Cells, 63 (2000) 185.

[17] Derouin T.A., Lakeman, C.D.E., Wu, X.H., Speck, J.S., Lange, F.F., J. Mater. Sci., 12 (1997) 1391.

[18] Hirano S., Yogo T., Sakamoto W., Takeichi Y., Ono S., J. Europ. Ceram Soc., 24 (2004) 435.

[19] Takahashi M., Yamauchi K., Yagi T., Nishiwaki A., Wakita K., Ohnishi N., Hotta K., Sahashi I., Thin Solid Films, 458 (2004) 108.

[20] Bouquet V., Leite E.R., Longo E., Varela J.A., Guilloux Viry M., Perrin A., J. Europ. Ceram. Soc., 21 (2001) 1521.

[21] Terabe K., Kurashima K., Gruverman A., Matsui Y., Iyi N., Kitamura K. , Journal of Crystal Growth, 179 (1997) 577.

[22] Joshi V., Roy D., Mecartney M.L., Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 1331.

[23] McClanahan E.D., Laegreid N., *"Sputtering by particle bombardment III"*, Berlin: Springer Verlag, (1991). Chapter 7, Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, pp. 339.

[24] Maissel L., Glang R., "*Handbook of thin film technology"*. New York: McGraw-Hill, 1970.

[25] Bessot J.J., *"Dépôts par pulvérisation cathodique"*, Technique de l'Ingénieur, (1985), Vol. M 7, Chap. 1657, pp. 1.

[26] Takada S., Ohnishi M., Hayakawa H., Mikoshiba N., Appl. Phys. Lett., 24 (1974) 490.

[27] Lansiaux X., Dogheche E., Remiens D., Guilloux-Viry M., Perrin A., Ruterana P., J. Appl. Phys., 90 (2001) 5274.

[28] Schwyn S., Lehmann H.W., Widmer R., J. Appl. Phys., 72 (1992) 1154.

[29] Kanata T., Kobayashi Y., Kubota K., J. Appl. Phys., 62 (1987) 2989.

[30] Lee T.H., Hwang F.T., Lee C.T., Lee H.Y., Mater. Sci. Engin. B, 136 (2007) 92.

[31] Chrisey D.B., Hubler G.K., *"Pulsed Laser Deposition of Thin Films"*, John Wiley & Sons, New York, (1994).

[32] Bäuerle D., *"Laser Processing and Chemistry"*, Springer, Berlin, (2000).

[33] Dijkkamp D., Venkatesan, Wu X.D., Shaheen S.A., Jisrawi N., Min-Lee Y.H., Mclean W.L., Croft M., Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 619.

[34] Aubert P., Garry G., Bisaro R., Olivier J., Garcia-Lopez J., Urlacher C., Microelectron. Eng., 29 (1995) 107.

[35] Lee S.H., Song T.K., Noh T. W., Lee Jai-H., Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 43.

[36] Fork D.K., Anderson G.B., Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 1030.

[37] Guo X.L., Liu Z.G., Liu J.M., Zhu S.N., Zhu Y.Y., Phys. Stat. Sol. (a), 154 (1996) 615.

[38] Nakata Y., Gunji S., Okada T., Maeda M., Appl. Phys. A, 79 (2004) 1279.

[39] Marsh A.M., Harkness S. Qian D., F., Singh R.K., Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 952.

[40] Higuchi S., Tsukada I., Jpn. J. Appl. Phys., 42 (2003) L1066.

[41] Gonzalo J., Afonso C.N., Ballesteros J.M., Grosman A., Ortega C., J. Appl. Phys., 82 (1997) 3129.

[42] Son J-W.,Orlov S.S. , Phillips B., Hesselink L., J. Electroceram., 17 (2006) 591.

[43] Swartz S.L., Wood V.E., Condens. Matter. News, 1 (1992) 4.

[44] Lu Z., Hiskes R., DiCarolis S.A., Route R.K., Feigelson R.S., Leplingard F., Fouquet J.E., Mater. Res. Soc., 9 (1994) 2258.

[45] Lee S.Y., Feigelson R.S., J. Crys. Growth, 186 (1998) 594.

[46] Feigelson R.S., J. Cryst. Growth, 166 (1996) 1.

[47] Miyazawa S., Fushimi S., Kondo S., Appl. Phys. Lett., 26 (1975) 8.

[48] Fukunishi S., Uchida N., Miyazawa S., Noda J., Appl. Phys. Lett., 24 (1974) 424.

[49] Tamada H., Yamada A., Saitoh M., J. Appl. Phys., 70 (1991) 2536.

[50] Schmidt R. V., Kaminow I. P., Appl. Phys. Lett., 25 (1974) 458.

[51] Holman R.L., Cressman P.J., Andreson J.A., Ferroelectrics, 27 (1980) 77.

[52] Izawa T., Nakagome H., Appl. Phys. Lett., 21 (1972) 584.

[53] Shah M.L., Appl. Phys.Lett., 26 (1975) 652.

[54] Jackel J., Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 739.

[55] Townsend P. D., "*Ion implantation and optical devices"*, Vacuum, 34 (1984) 395.

[56] Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L., *"Optical effects of ion implantation*", Cambridge University Press, Cambridge, (1994).

[57] Bindner P., Boudrioua A., Moretti P., Loulergue J.C., Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B, 142 (1998) 329.

[58] Fluck D., Jundt D.H., Günter P., Fleuster M., Buchal Ch., J. Appl. Phys., 74 (1993) 6023.

[59] Moretti P., Thevenard P., Sommerfeld F.R., Godefroy G., Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B, 59/60 (1991) 1228.

[60] Chandler P.J., Zhang L., Townsend P.D., Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B, 46 (1990) 69.

[61] Ulrich R., Torge R., Appl. Opt., 1 (1973) 2901.

[62] Tien P.K., Ulrich R., Martin R.J., Appl. Phys. Lett., 14 (1969) 291.

[63] Kersten R.Th., Opt. Comm., 9 (1973) 427.

[64] Zhang G., Sasaki K., Appl. Opt., 27 (1988) 1358.

[65] Rosso C., Thèse de Doctorat, Université de Savoie, 1995.

[66] Nassau K., Levinstein H.J., Lioacono G.M., J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 983.

[67] Fedulov S.A., Shapiro Z.I., Soviet Physics-Crystallography, 10 (1965) 268.

[68] Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L., J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 997.

[69] Matthias B.T., Remeika J.P., Phys. Rev., 76 (1949) 1886.

[70] Weis R.S., Gaylord T.K., Appl. Phys. A, 37 (1985) 191.

[71] Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M., J.Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 1019.

[72] Lawrence M., Rep. Prog. Phys., (1993) 363.

[73] Turner E.H., Appl. Phys. Lett., 8 (1966) 303.

[74] Smith R.T., Welsh F.S., J. Appl. Phys., 42 (1971) 2219.

[75] Savage A., J. Appl. Phys., 37 (1966) 3071.

[76] Willey R.R., *"Practical design and production of optical thin films"*, Marcel Dekker, New York, 1996.

[77] Radecka M., Zahrzewska K., Czternastek H., Stapinski T., Appl. Surf. Sci., 65/66 (1993) 227.

[78] Orignac X., Vasconcelos H. C., Du X. M., Almeida R. M., J. Sol-Gel Sci. Techn., 8 (1997) 243.

[79] Schiavello M., *"Heterogeneous Photocatalysis"*, John Wiley & Sons, New York (1997).

[80] Dumitriu D., Bally A. R., Ballif C., Parvulescu V. I., Schmid P. E., Sanjinés R., Lévy F., Preparation of Catalysts VII, 1998.

[81] Bonhôte P., Moser J. E., Vlachopoulos N., Walder L., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Pechy P., Graetzel M., J. Chemi. Soc. Chem. Comm., (1996) 1163.

[82] Grätzel M., Kalyanasundaram K., Current Science, 66 (1994) 706.

[83] Siebentritt S., Ernst K., Fischer C.-H., Könenkamp R., Lux-Steiner M.C., 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1823 (1997).

[84] Wyckoff R. W. G., *"Crystal structure"*, Interscience Publishers, New York (1965).

[85] Linde R. K., DeCarli P. S., The Journal of Chemical Physics, 50 (1969) 319.

[86] Haines J., Léger J. N., Physica B, 192 (1993) 233.

[87] Kofstad P., "*Nonstoichiometry, diffussion, and electrical conductivity in binary metal oxides"*, Wiley Interscience, New York, 1972.

[88] Pascal P., "*Nouveau Traité de Chimie Minérale"*, Tome IX, Masson, Paris (1964).

[89] Anderson S., Wadsley A.D., Nature (London), 211 (1966) 581.

[90] Goodenough J.B., Phys. Rev., 117 (1960) 1442.

[91] Cromer D.T., Herrington K., J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 4708.

[92] Meagher E.P., Lager G.A., Can. Miner., 17 (1979) 77.

[93] Rajeshwar K., J. Appl. Electrochem., 25 (1995) 1067.

[94] D'Ans J., Ten Bruggengate P., Eucken A., Joos G., Roth W.A., Landolt-Börnstein 6 II/8, Springer Verlag, Berlin, (1965).

[95] Eucken A., Büchner A., Zeitschrift für physikalische Chemie B, 27 (1935) 321.

[96] Roberts S., Phys. Rev., 76 (1949) 1215.

[97] D'Ans J., Eucken A., Joos G., Roth W. A., Landolt-Börnstein 6 II/6, Springer Verlag, Berlin, 1959.

[98] Tang H., Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, 1994.

[99] Grätzel M., Rotzinger F. P., Chem. Phys. Lett., 118 (1985) 474.

[100] Yablonovitch E., Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 2059.

[101] Lourtioz J.L., Benisty H., Berger V., Gérard J.M., "*Les cristaux photoniques ou la lumière en cage*", Hermès, Paris, 2003.

[102] Raineri F., Thèse de Doctorat, Université de Paris XI Orsay, 2004.

[103] Joannopoulos, Meade R.D., Winn J.N., "Photonic Crystals", Princeton University Press, Princeton, 1995.

[104] Merle Y., Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003.

[105] Sakoda, K., "*Optical Properties of Photonic Crystals*", Springer-Verlag, 2001.

[106] Chow E., Lin S., Johnson S., Villeneuve P., Joannopoulos J., Wendt J., Vawter G., Zubrycki W., Hou H., Alleman A., Nature, 407 (2000) 983.

[107] T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, V. Mizeikis, H. Misawa, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 2758.

[108] Massy S., Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2004.

[109] Yablonovitch E., J. Opt. Soc. Am. B, 10 (1993) 283.

[110] Ho K., Chan C., Soukoulis C., Biswas R. et Sigalas M.. Sol. Stat. Comm., 89 (1994) 413.

[111] Chelnokov A., Rowson S., Lourtioz J.-M., Duvillaret L., Coutaz J.-L., Electronics Letters, 33 (1997) 1981.

[112] http://www.sandia.gov/media/photonic.htm

[113] Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M., Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 2295.

[114] Noda S., Imada M., Okano M., Ogawa S., Mochizuki M., Chutinan A., IEEE Journal of Quantum Electronics, 38 (2002) 726.

[115] Krauss T.F.. physica status solidi (a), 197 (2003) 688.

[116] Cuisin C., Chelnokov A.,. Decanini D, Peyrade D., Chen Y., Lourtioz J.M., Optic. And Quantum Elect., 34 (2002) 13.

[117] Campbell M., Sharp D.N., Morrison M.T., Denning R.G, Turberfield A.J., Nature, 404, (2000) 53.

[118] Plasma Technology in VLSI Production, Einspruk, Brown (Eds.), NY (1990).

[119] Chelnov A., Wang K., Rowson S., Garoche P., Lourtioz J.M., Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 2943.

[120] De La Rue R.M., Ribayrol A., Coquillat D., Murad S.K., Smith C.J.M., , Wilkinson C.D.W. , Briot O., Contemporary Photonic Technologies CPT'98, January 12-14, Tokyo, Japan (1998).

[121] Restoin C., Darraud-Taupiac C., Decossas J. L., Vareille J. C., Hauden J., Martinez A., J. Appl. Phys., 88 (2000) 6665.

[122] Beghoul M. R., Fougere B., Boudrioua A., Darraud C., Latreche S., Kremer R., Moretti P., Vareille J. C., Opt. Quant. Electron., in press 2007.

[123] Barry I.E., Ross G.W., Smith P.G.R., Eason R.W., Cook G., Mater. Lett., 37 (1998) 246.

[124] Kamp M., Happ T., Mahnkopf S., Duan G., Anand S., Forchel A., Physica E, 21 (2004) 802.

[125] Nakao M., Oku S., Tanaka H., Shibata Y., Yokoo A., Tamamura T., Masuda H., Opt. Quant. Electr., 34 (2002) 183.

[126] Milenin A.P., Jamois C., Geppert T., Gosele U., Wehrspohn R.B., Microelec. Engin., 81 (2005) 15.

[127] Huebner U., Boucher R., Morgenroth W., Kunert J., Roth H., Meyer H.-G., Glaser T., Schroeter S., Microelectr. Engin., 78–79 (2005) 422.

[128] Boucher R., Hübner U., Morgenroth W., Roth H., Meyer H.-G., Schmidt M., Eich M., Microelectr. Engin, 73–74 (2004) 330.

[129] Park W.J., Yang W.S., Kim W.K., Lee H.Y., Lim J.-W., Isshiki M., Yoon D.H., Opt. Mater., 28 (2006) 216.

[130] Tamura M., Yoshikado S., Sci. Technol. Adv. Mater., 2 (2001) 563.

[131] Foglietti V., Cianci E., Pezzetta D., Sibilia C., Marangoni M., Osellama R., Ramponi R., Microelectr. Engin., 67-68 (2003) 742.

[132] Melngailis J., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 80-81 (1993) 1271.

[133] Gierak J., Mailly D., Faini G., Pelouard J.L., Denk P., Pardo F., Marzin J.Y., Septier A., Schmid G., Ferré J., Hydman R., Chappert C., Flicstein J., Gayral B., Gérard J.M., Micro. Eng., 57–58 (2001) 865.

[134] Yin S., Micro. Opt. Techn. Lett., 22 (1999) 396.

[135] Lacour F., Courjal N., Bernal M.-P., Sabac A., Bainier C., Spajer M., Opt. Mater., 27 (2005) 1421.

[136] Cabrini S., Carpentiero A., Kumar R., Businaro L., Candeloro P., Prasciolu M., Gosparini A., Andreani C., De Vittorio M., Stomeo T., Di Fabrizio E., Micro. Engi., 78–79 (2005) 11.

[137] Lau H.W., Parker G.J., Greef R., Holling M., Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 1877.

[138] Minsky M.S., White M., Hu E.L., Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 1531.

[139] Youtsey C., Adesida I., Bulman G., Elect. Lett., 33 (1997) 245.

[140] Youtsey C., Adesida I., Bulman G., Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 2151.

[141] Barry I.E., Eason R.W., Cook G., Appl. Surf. Sci., 143 (1999) 328.

[142] Scott J.G., Boyland A.J., Mailis S., Grivas C., Wagner O., Lagoutte S., Eason R.W., Appl. Surf. Sci., 230 (2004) 138.

[143] Mailis S., Riziotis C., Smith P.G.R., Scott J.G., Eason R.W., Appl. Surf. Sci., 206 (2003) 46.

[144] Christensen F.K., Müllenborn M., Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 2772.

[145] Brown P.T., S. Mailis, Zergioti I., Eason R.W., Opt. Mater., 20 (2002) 125.

[146] Mailis S., Brown P.T., Sones C.L., Zergioti I., Eason R.W., Appl. Phys. A, 74 (2002) 135.

[147] Mailis S., Sones C.L., Scott J.G., Eason R.W., Appl. Surf. Sci., 247 (2005) 497.

[148] Valdivia C.E., Sones C.L., Scott J.G., Mailis S., Eason R.W., Scrymgeour D.A., Gopalan V., Jungk T., Soergel E., Clark I., Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 022906.

[149] Boyland A.J., Mailis S., Barry I.E., Eason R.W., Kaczmarek M., Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 2792.

[150] Christensen C.P., Duignan M.T., Rodriguez L.R., Proc. SPIE 1835 (1992) 128.

[151] von Alvensleben F., Gonschior M., Kappel H., Heekenjann P., Opt. Photonics News 8 (1995) 23.

[152] Mommsen J., Verfahren des Automatisierten Mikroabtrags mit Excimerlasern (VDI, Dtisseldorf, 1995).

[153] Brannon J.H., J. Vac. Sci. Technol. B, 7 (1989) 1064.

[154] Schmidt H., Ihlemann J., Wolff-Rottke B., Proc. SPIE, 2246 (1994) 67.

[155] Tbnshoff H.K., Mommsen J., Laser Optoelektron., 24 (1992) 64.

[156] Chong H.W., Mitchell A., Hayes J.P., Austin M.W., Appl. Surf. Sci., 201 (2002) 196.

[157] Chen K., Ihlemann J., Simon P., Baumann I., Sohler W., Appl. Phys. A, 65 (1997) 517.

[158] Lui X., Du D., Mourou G., IEEE J. Quantum Electron., QE-33 (1997) 1706.

[159] Hirano M., Kawamura K.I., Hosono H., Appl. Surf. Sci., 197 (2002) 688.

[160] Degl'Innocenti R., Reidt S., Guarino A., Rezzonico D., Poberaj G., Günter P., J. Appl. Phys., 100 (2006) 113121.

[161] Ródenas A., Sanz García J.A., Jaque D., Torchia G.A., Mendez C., Arias I., Roso L., Agulló-Rueda F., J. Appl. Phys., 100 (2006) 033521.

[162] Deshpande D.C., Malshe A.P., Stach E.A., Radmilovic V., Alexander D, Doerr D., Hirt D., J. Appl. Phys., 97 (2005)074316

[163] Shah L., Tawney J., Richardson M., Richardson K., IEEE J. Quantum Electron., QE-40 (2004) 57.

[164] Pronko P.P., Dutta S.K., Squier J., Rudd J.V., Du D., Mourou G., Opt. Comm., 114 (1995) 106.

[165] Miller J.C., Haglund R.F., Laser ablation and Desorption. "*Experimental methods in the physical science"*, Vol 30. Academic Press (1998).

[166] Shank C.V., Yen R., Hirlimann C., Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 454.

[167] Shank C.V., Yen R., Hirlimann C., Phys. Rev. Lett., 51 (1983) 900.

[168] Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Linde D.v.d., Phys. Rev., B 51 (1995) 14186.

[169] Sirnivasan R., J. Vac. Sci. Technol. B, 1 (1983) 923.

[170] Nolte S., Momma C., Jacobs H., Tunnermann A., Chichkov B. N., Wellegehausen B., Welling H., J. Opt. Soc. of Am. B, 14 (1997) 2716.

[171] Preuss S., Demchuk A., Stuke M., Appl. Phys. A, 61 (1995) 33.

[172] Zoubir A., Shah L., Richardson K., Richardson M., Appl. Phys. A, 77 (2003) 311.

[173] Bauerle D., *"Laser Processing and Chemistry"*, Edition Springer, 3ème Edition (2000).

[174] Zhigilei L.V., Garrison B.J., J. Appl. Phys., 88 (2000) 1281.

[175] Binning G., Quale C.F., Gerber C., Phys. Rev. Lett., 56 (1986).

[176] Mouras R., Université de Metz, 2002.

[177] Dogheche E., Lansiaux X., Rémiens D., Integr. Ferroelectr., 25 (1999) 47.

[178] Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., Iwai S., Acta. Cryst. , B 36 (1980) 228.

[179] Ridha A., Bourson P., Fontana M., Malovichko G., J. Phys. : Condens. Matter., 9 (1997) 9687.

[180] Kadad I., Thèse de Doctorat, Université de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 1989.

[181] Flory F., Albrand G., Endelema D., Maythaveekulchai N., Pelletier E., Rigneault H., Opt. Eng., 33 (1994) 1669.

[182] Horowitz H., Mendes S.B., Appl. Opt., 33 (1994) 2659.

[183] Janchen H., Endelema D., Kaiser N., Flory F., Pure Appl. Opt., 5 (1996) 4056.

[184] Wang H., Hurtado-Ramos J., Pure Appl. Opt., 5 (1996) 239.

[185] Schubert M., Rheinland B., Franke E., Neumann H., Hahn J., Roder M., Richter F., Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 1819.

[186] Boudrioua A., Bakhouya Ch., Loulergue J. C., Moretti P., Polgár K., J. Appl. Phys., 89 (2001) 7716.

[187] Essahlaoui A., Boudrioua A., Loulergue J.C., Chety R., Millon E., Perriere J., Optical Materials 19 (2002) 389.

[188] Xu X.F., Song K.H., Mater. Sci. Eng. A, 292 (2000) 162.

[189] Safadi M.R., Thakura J.S., Auner G.W., J. Appl.Phys., 97 (2005) 084901(1-6).

[190] Bunton P., Binkley M., Asbury G., Appl. Phys. A, 65 (1997) 411.

[191] Ihlemann J., Woffl-Rottke B., Appl. Surf. Sci., 106 (1996) 282.

[192] Davies S.T., Harvey E.C., Jin H., Hayes J.P., Ghantasala M.K., Roch I., Buchaillot L., Smart. Mater. Struct., 11 (2002) 708.

[193] Partlow D.P.,O'Keeffe T.W., Appl. Opt., 29 (1990) 1526-1530.

[194] Brunik A., Cztemastek H., Zakrzewska K., Jachimowski M., Thin Solid Films, 199 (1991) 45.

[195] Wang X., Fujimaki M., Awazu K., Optics Express, 13 (2005)1486.

[196] Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R., Better ceramics Through chemistry III, Mat.Res.Soc, Pittsburg, (1988).

[197] Ohsada T., Yamahoka S., Shimomura O., Solid State Commun., 30 (1979) 345.

[198] Selvaraj U., Prasadarao A.V., Komarneni S., Roy R., J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 1167.

[199] Boudiombo J., Baehr O., Boudrioua A., Thevenein P., Loulergue J.C., Bath A., Mater Sci. Eng. B, 46 (1997) 96.

[200] Chandler P.J., Zhang L., Cabrera J.M., Townsend P.D., Appl. Phys. Lett., 54 (1989) 1287.

Résumé

La structuration des matériaux à l'échelle micro et nano métrique constitue un domaine de recherche et développement très prometteur dont le succès permettra de réaliser le saut technologique tant attendu dans le domaine de la photonique. Du point de vue du matériau, l'utilisation des diélectriques de type $LiNbO_3$ ou encore TiO_2 qui possèdent des propriétés spécifiques qui différent de ceux des semi-conducteurs est de nature à élargir les performances des composants photoniques à mettre au point. De plus, l'utilisation de ces matériaux sous forme de couches minces permet de s'affranchir des contraintes et des limitations imposées par le cristal massif.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de la structuration 1D et 2D par ablation laser nanoseconde dans des couches minces et monocristaux de niobate de lithium ainsi que des couches minces de TiO_2. Les couches minces de $LiNbO_3$ ont été déposées par pulvérisation cathodique rf magnétron sur saphir tandis que les couches de TiO_2 ont été réalisées par voie sol-gel sur des substrats de verre. Les ablations ont été effectuées avec un laser nanoseconde de type KrF excimer (ATLEX 300 SI Model). L'ablation des échantillons a été effectuée avec un masque de 10 μm de diamètre, les fréquences appliquées varient de 10 à 100 Hz et les fluences de 0.3 à 2.3 J/cm^2. Les structures ablatées ont été observées et analysées à l'aide de la microscopie optique fonctionnant en mode Nomarski et de la microscopie μ-Raman. Nous avons notamment étudié l'influence des paramètres d'ablation (nombre de pulses, fluence et fréquence de répétition) sur les caractéristiques des structures ablatées.

A titre d'exemple, des réseaux de 5×5 trous ont été réalisés avec un nombre de pulse constant (5pulses) et différentes valeurs de fluences (0.88 à 2.093J/cm^2). D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que la forme des trous ainsi que leur profondeur dépendent fortement de la fluence utilisée. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les fluences élevées. Pour l'étude de l'effet du nombre des pulses sur l'ablation des couches, nous avons procédé à la réalisation des réseaux de 5×5 trous avec une fluence constante 1.467J/cm^2 et une variation du nombre de pulses de 5 à 15. Le taux moyen d'ablation décroît avec l'accroissement du nombre de pulses.

Préalablement à ces études, nous avons étudié les propriétés optiques de nos couches minces en utilisant la spectroscopie des lignes noires. Les résultats ont montré que les couches sont monomodes et possèdent des pertes optiques de l'ordre de 1 dB.cm^{-1}.

L'objectif final de ce travail est d'optimiser le processus expérimental d'ablation afin d'obtenir des structures sub-micrométriques pour des applications dans le domaine la photonique.

Summary

Micro and nano structuring of materials constitutes a field of very promising research and development whose success will make it possible to carry out very important progress of photonic technology. From the material point of view, the use of dielectrics such as $LiNbO_3$ or TiO_2, which have specific properties different from those of the semiconductors, is likely to widen the performances of the photonic components to be developed. Moreover, the utilization of these materials in the form of thin layers makes it possible to release from limitations imposed by the bulk materials.

In this work, we were interested in the realization of μ-structures 1D and 2D by using nanosecond laser ablation of lithium niobate thin layers and monocrystals as well as thin layers of TiO_2. $LiNbO_3$ thin films were deposited by RF magnetron sputtering technique on sapphire while TiO_2 layers were carried out by using sol-gel method on glass substrates.

Ablations were performed with a nanosecond KrF excimer laser (ATLEX 300 IF Model). The ablation of samples was carried out with a mask of 10 μm of diameter. The frequencies applied vary from 10 to 100 Hz and the fluences from 0.3 to 2.3 J/cm^2. Structures were observed using optical microscopy functioning in Nomarski mode and analyzed using μ-Raman spectroscopy.

We particularly studied the influence of the ablation parameters (number of pulsate, fluence and repetition rate) on the structure features. For example, 5x5 holes gratings were carried out with a constant number of pulse (5pulses) and various values of fluences (0.88 with 2.093J/cm^2).

Our results showed that the shape of holes and their depth strongly depend on the fluence used. The best results were obtained for high fluences. For the study of the effect of the number of pulse on the ablation process, we realized a 5x5 holes grating with a constant fluence 1.467J/cm^2 and a variation of pulse number from 5 to 15. The average rate of ablation decreases with the increase of the pulse number.

Note that, before these studies, we studied the optical properties of our thin films by using m-lines spectroscopy. Results showed that our films are monomodes and have optical losses of about 1 dB.cm^{-1}. The final objective of this work is to optimize the experimental ablation process in order to obtain sub-micrometric structures for applications in the field the photonic.

Liste des publications et communications

Mlle MERICHE Faiza

Articles

[1] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *"TiO_2 thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications"*, Journal of Optical Materials, 30, 645 (2007).

[2] F. Meriche, E. Neiss-Clauss, R. Kremer, A. Boudrioua, E. Dogheche, E. Fogarassy, R. Mouras, A. Bouabellou, "Micro structuring of $LiNbO_3$ by using nanosecond pulsed laser ablation". Applied Surface Science 254, 1327 (2007).

Conférences

[1] F. Meriche, E. Neiss-Clauss, R. Kremer, A. Boudrioua, E. Dogheche et E. Fogarassy
"*Réalisation et étude de structures 1D et 2D dans des monocristaux de $LiNbO_3$ implantés*".
OPTIQUE Grenoble 2007, Grenoble (France), Juillet 2007
Communication par affiche

[2] F. Meriche, E. Neiss-Clauss, R. Kremer, A. Boudrioua, E. Dogheche, E. Fogarassy, R. Mouras et A. Bouabellou
"Direct-writing of photonic waveguides in $LiNbO_3$ by using pulsed laser ablation".
E-MRS 2007 Spring Meeting, Strasbourg (France), Mai 2007.
Communication par affiche

[3] F. Meriche, E. Clauss, R. Kremer, A. Boudrioua, E. Dogheche, D. Rémiens et E. Fogarassy
"*Structuration laser des couches minces de $liNbO_3$ pour la photonique*".
Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Metz (France), Novembre 2006.
Communication par affiche

[4] F. Meriche, E. Clauss, R. Kremer, A. Boudrioua, E. Dogheche, D. Rémiens and E. Fogarassy,
"*Microstructuring lithium niobate by pulsed laser ablation*".
8th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD'8), Metz (France), septembre, 2006.
Communication par affiche

[5] F. Meriche, R. Kremer, A. Boudrioua, R. Mechiakh, R. Bensaha and B. Boudine
"*Titanium dioxide (TiO_2) thin films deposited by sol-gel technique: Influence of annealing treatment and correlation between structural and optical properties*",
Workshop "*Lithium Niobate from material to device, from device to system*", Metz (France), Mai 2005.
Communication par affiche

[6] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine et A. Boudrioua
"*Couches minces de TiO_2 élaborés par voie sol-gel : corrélation entre les propriétés structurales et optiques*",
Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Chambéry (France), Novembre 2005.
Communication par affiche

Author's personal copy

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Applied Surface Science 254 (2007) 1327–1331
applied surface science
www.elsevier.com/locate/apsusc

Micro structuring of $LiNbO_3$ by using nanosecond pulsed laser ablation

F. Meriche [a,*], E. Neiss-Clauss [b], R. Kremer [a], A. Boudrioua [a], E. Dogheche [c], E. Fogarassy [d], R. Mouras [e], A. Bouabellou [f]

[a] LMOPS, CNRS UMR 7132, Université de Metz et Supélec, 2 rue E. Belin 57070 Metz, France
[b] Laboratoire des Systèmes Photoniques, ENSPS, bd Sébastien Brant, BP 10413, 67412 Illkirch Cedex, France
[c] Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord, CNRS, Villeneuve d'Ascq, 59652 Lille, France
[d] Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg, France
[e] Institute for Materials and Processes, University of Edinburgh, King's Buildings Mayfield Road Edinburgh, EH9 3JL, Scotland, UK
[f] Laboratoire des couches minces et interfaces, Université Mentouri de Constantine, 25000, Algeria

Available online 25 September 2007

Abstract

In this work, we report on the fabrication and characterization of surface microstructures in lithium niobate thin films and single crystal by using KrF excimer laser ablation technique at 248 nm with 6 ns pulse width. Ablation is carried out through a mask projection set-up. Various experimental conditions are used in order to evaluate the potential of laser direct writing for photonic waveguides fabrication in lithium niobate. The surface morphology of the processed structures was studied by optical and atomic force microscopy. Laser processing mechanism is investigated by using micro-Raman spectroscopy.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Laser micromachining; Laser ablation; Lithium niobate; Photonic structure

1. Introduction

Lithium niobate ($LiNbO_3$) is a ferroelectric material of great interest in the field of optics and telecommunications, due to its large electro-optic and non-linear optical coefficients [1]. It has been widely used as electro-optic modulator, wavelength converter and optical waveguide. Moreover, it is expected that this material might be of great interest as a photonic crystals thanks to its linear and non-linear optical properties.

Recently, several techniques have been reported for lithium niobate microstructuring such as reactive ion etching (RIE) [2], electron beam lithography (EB) [3], focused ion beam (FIB) [4] and light induced frustration of etching (LIFE) [5]. Pulsed laser ablation is one of the most commonly used methods for materials machining. It offers many benefits such as wide design flexibility, relatively high speed and low cost. For instance, laser machining has been proposed as an alternative technique to create photonic elements such as gratings and microholes [6]. Deshpande et al. [7] performed a study on femtosecond laser processing of lithium niobate surface and subsurface structures by using a Ti:sapphire femtosecond laser (800 nm, 300 fs). The investigation of the modification induced in z-cut congruent $LiNbO_3$ bulk crystal by femtosecond laser irradiations has been reported in ref. [8]. It was found that the utilization of an amplified Ti:sapphire laser system with a repetition rate of 1 kHz and energy per pulse of 1 mJ allows a precise control of the microstructure size. Generally speaking, the utilization of amplified femtosecond lasers allows athermic drilling processes which are needed for sub-micron structuring without relief modification at the periphery of the holes. However, cheaper and less complex lasers in the nanosecond regime can also be used. For instance, in ref. [9] the authors reported the fabrication of bulk-$LiNbO_3$ phase gratings with a 2 μm period and 110 nm depth by using a nanosecond excimer laser ablation (248 nm, 30 ns) through a phase mask. To improve the quality of the ablated patterns realized with a nanosecond KrF excimer laser on x-cut bulk lithium niobate surface, Chong et al. [10] deposited a 1 μm thick silicon dioxide overlayer on the sample prior to ablation.

* Corresponding author at: LEM, Département de Physique, Université de Jijel, BP 98 Ouled Aissa 18000, Algeria. Tel.: +33 66 5311865; fax: +33 38 7378559.
E-mail address: faiza_meriche@yahoo.com (F. Meriche).

0169-4332/$ – see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.053

Author's personal copy

In this work, we report on the study of UV-laser-induced surface microstructures in $LiNbO_3$ bulk crystal and thin films. We aim to perform a direct writing of those structures by using a KrF excimer laser ablation process with 6-nanosecond pulse widths. We study the influence of several experimental conditions in order to find out the optimal set of parameters to obtain efficient photonic waveguides structures. Micro-Raman spectroscopy is used to identify and analyse the changes in the material structure induced by laser ablation. Nomarski optical microscopy as well as atomic force microscopy were used to characterize the surface morphology.

2. Experimental procedures

For our experiments, we use $LiNbO_3$ single crystal (from Crystal Tech) and $LiNbO_3$ thin film deposited at 490 °C onto (0 0 0 1) sapphire substrates using radio-frequency magnetron sputtering from a target constituted of a cold pressed pellet of a commercial $LiNbO_3$ powder. The sputtering unit was equipped with a radiofrequency generator operating at 13.56 MHz. In the experiments, the substrates were kept at a distance of 80 mm from the target. The power and the total pressure were maintained at 180 W and 4 N/m^2, respectively. Depositions were performed in a Ar:O_2 (60:40) gas mixture. Further details on $LiNbO_3$ thin films fabrication process are reported elsewhere [11].

Laser micromachining of $LiNbO_3$ thin films and bulk crystal is performed using a nanosecond KrF excimer laser system (ATLEX 300 SI Model) operating at 248 nm with a pulse repetition rate of 50 Hz and 6 ns pulse-width. The samples are mounted on a motorized *x–y* translation stage. All the process is performed in air under normal conditions of temperature and pressure. The sample ablation is carried out in a mask projection set-up. An aluminium-on-quartz mask pattern is directly imaged onto the samples to create 10 μm wide holes. The laser fluence is varied from 0.3 to 2.3 J/cm^2 for each pulse, while the number of pulses varies from 1 to 100 in order to control the holes depth in $LiNbO_3$ thin film and single crystal. After laser ablation, the surface morphology and the depth of the patterned structure are examined by a Nomarski optical microscope and atomic force microscope (AFM). Finally, the induced structural changes of the ablated area are characterized by using μ-Raman spectroscopy.

3. Results and discussions

Prior to investigate the ablation process, we determine the crystalline structure and the quality of $LiNbO_3$ thin film deposited on sapphire by using X-ray diffraction (XRD). $LiNbO_3$ film is found to be monocrystalline and exhibit a single orientation (0 0 0 6). The study of the waveguiding properties of the unprocessed thin film was performed using *m*-lines spectroscopy [12]. The obtained results demonstrated that our thin film is monomode both TE and TM with an ordinary and extraordinary refractive index of $n_o = 2.262$ and $n_e = 2.203$, respectively. The optical losses are measured using a charge-coupled device (CCD) technique, and are found to be around 1 dB cm^{-1}.

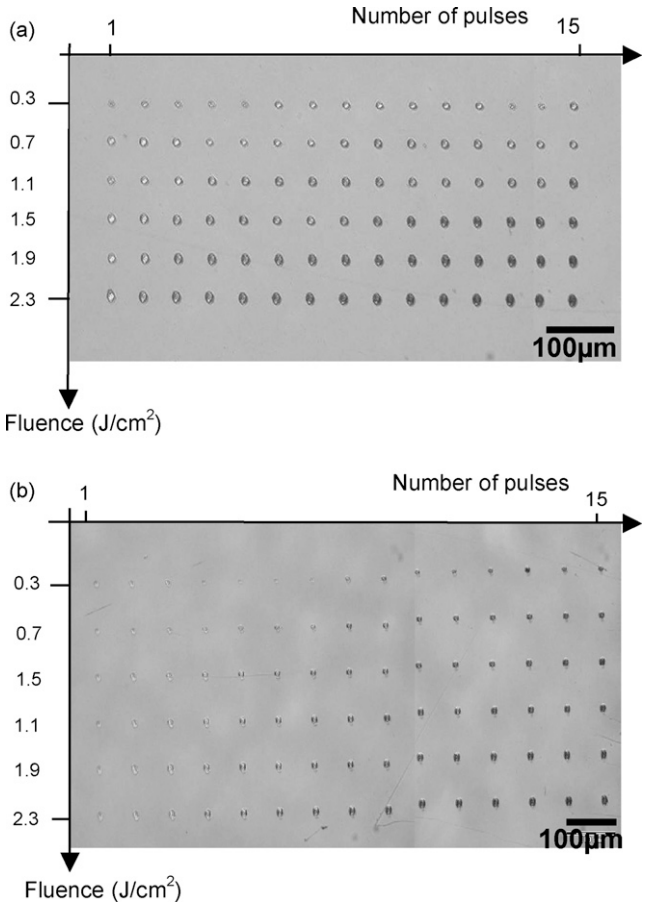


Fig. 1. Optical microscopy images of an array of holes patterned in (a) $LiNbO_3$ thin film and (b) crystal, with 1–15 pulses and various fluences.

Subsequently, we firstly investigate the effects of pulse repetition rate (from 10 to 100 Hz) on the ablation process. We find that the holes properties were not affected by this parameter: in other words, the time delay between two consecutive pulses does not influence the drilling process.

Secondly, we investigate the effect of beam fluence and of the number of pulses on the ablation process. A two-dimensional array of circular holes was written on $LiNbO_3$ thin film and crystal surfaces by varying the number of pulses (from 1 to 15 pulses) and the beam fluence (from 0.3 to 2.3 J/cm^2) as displayed on Fig. 1. The repetition rate used here is 50 Hz. As expected, the observations demonstrate that the holes depths as well as their shape strongly depend on the number of pulses and the fluence used. For $LiNbO_3$ thin film the ablation process takes place even with a single pulse at 0.3 J/cm^2. The surface contrast darkens with increasing number of pulses and fluence which means that the holes depth increases. The better shape (circular) for the holes is obtained with a high number of pulses and high fluences (Fig. 2a shows the influence of the fluence).

In the case of $LiNbO_3$ crystal, the evolution of the hole-shape is also a function of increasing number of pulses and fluence. In Fig. 2b, we can notice that the ablated holes have an oval shape whereas the mask pattern used for ablation was circular. The general trends already observed for the thin film samples are the same here.

Author's personal copy

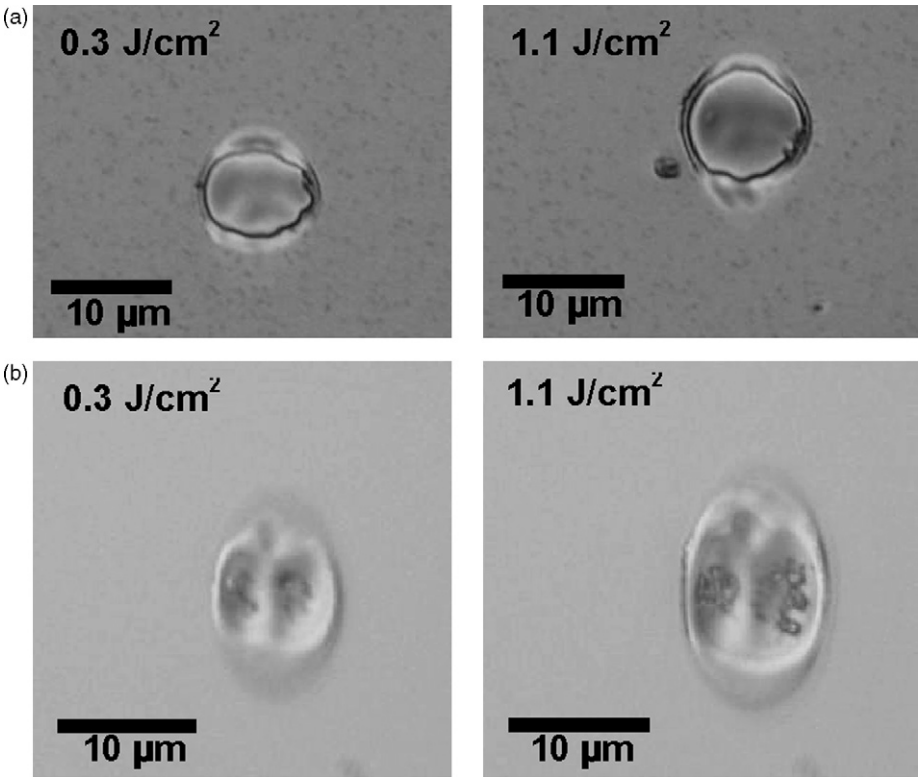


Fig. 2. Optical microscopy images of holes ablated in (a) $LiNbO_3$ film and (b) crystal, with 10 pulses and various beam fluences.

In both samples, a rim around the holes is observed: it is caused by resolidification of molten material (lithium niobate) on the edges. This is clear on Fig. 3 which displays AFM images of two holes ablated with five pulses on $LiNbO_3$ thin film. This ring of matter is more pronounced in the case of $LiNbO_3$ crystal. Its height also increases with increasing number of pulses and with fluence as well. The surface of the ablated $LiNbO_3$ thin film for large number of pulses and high fluence becomes rougher and blacken from 10 pulses and fluence of 1.5 J/cm^2. This can be explained by the amorphization of $LiNbO_3$ thin film due to thermal effect generally expected in the ablation in the nanosecond regime [13]. Another possible explanation is that the sapphire substrate might be reached, as it will be discussed later in the μ-Raman results.

In addition to ring formation at the edge of the holes, we observe the formation of a collateral damaged zone. This region known as heat affected zone is prevalent in the ablation with nanosecond lasers if a high fluence and/or large number of pulses are used due to the dominance of thermal diffusion [6,14,15]. From this study, we can emphasize that the ablation of $LiNbO_3$ crystal is mostly dominated by melting and resolidification process which prevents sufficient mass expulsion, and results in surface and volume damage.

In order to study the structural modifications caused by nanosecond laser ablation in and around the holes patterned on $LiNbO_3$ thin film and crystal, we performed micro-Raman experiments in back-scattering geometry [16,17]. In this configuration, the expected modes of y-cut $LiNbO_3$ crystal

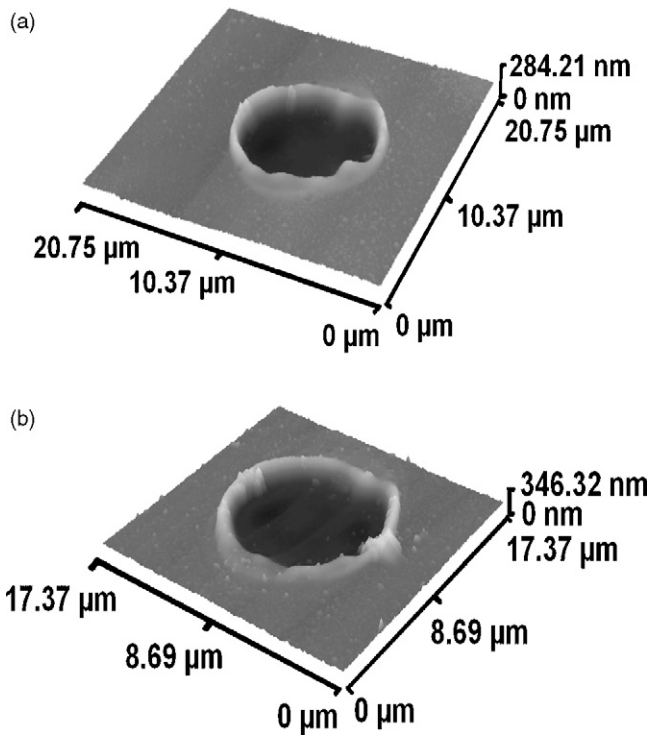


Fig. 3. Surface morphology of two holes ablated on $LiNbO_3$ thin film surface with five pulses and fluence of (a) 0.3 J/cm^2 and (b) 1.5 J/cm^2, recorded by AFM.

Author's personal copy

substrate are E(TO). For instance, Fig. 4a displays micro-Raman spectra in $y(xz)\bar{y}$ configuration, obtained for a hole ablated with 20 pulses and a fluence of 2.3 J/cm^2 on $LiNbO_3$ crystal surface. From a first inspection of these data, we can see that all the Raman peaks corresponding to the unprocessed area, which are typical for scattering geometry $y(xz)\bar{y}$, are also observed in the processed area. This demonstrates that no amorphization of $LiNbO_3$ crystal surface has been induced by nanosecond ablation under our experimental conditions. However, the relative intensity of all peaks is affected. This could be due to the introduction of defects, disorder and changes in the crystal structure of $LiNbO_3$. In case of ablation with 100 pulses the signal is totally flattened and most of the Raman modes present in the non-modified $LiNbO_3$ disappear, suggesting a laser-induced amorphization of the material.

For holes ablated in the same conditions in $LiNbO_3$ thin film the obtained Raman spectra are shown in Fig. 4b. Data of the unprocessed area correspond to Raman spectrum of bulk-$LiNbO_3$ measured in $z(xz)\bar{z}$ configuration. We observe the activation of A_1(LO) and E(TO) modes as predicted by the group theory. We also obtain typical Raman peaks of sapphire substrate as indicated on this figure. However, the recorded spectrum on the processed area shows a total vanishing of all peaks that were apparent in the Raman spectrum measured for the unprocessed area. The signal is totally flattened, only the peaks which correspond to sapphire substrate remain. This indicates that $LiNbO_3$ film had undergone melting and lost of its crystalline structure and the remaining very thin film became completely amorphous, or that the holes are deep enough to reach the sapphire substrate as previously mentioned.

Finally, one dimensional (1D) laser-induced structures forming ridge optical waveguides were performed. The laser writing is carried out by translating the sample ($LiNbO_3$ thin film or bulk crystal) perpendicular to the beam direction. For $LiNbO_3$ thin films we scan the surface at a speed of 71 μm/s and using a fluence of 1.1 J/cm^2. The grooves are made by a single

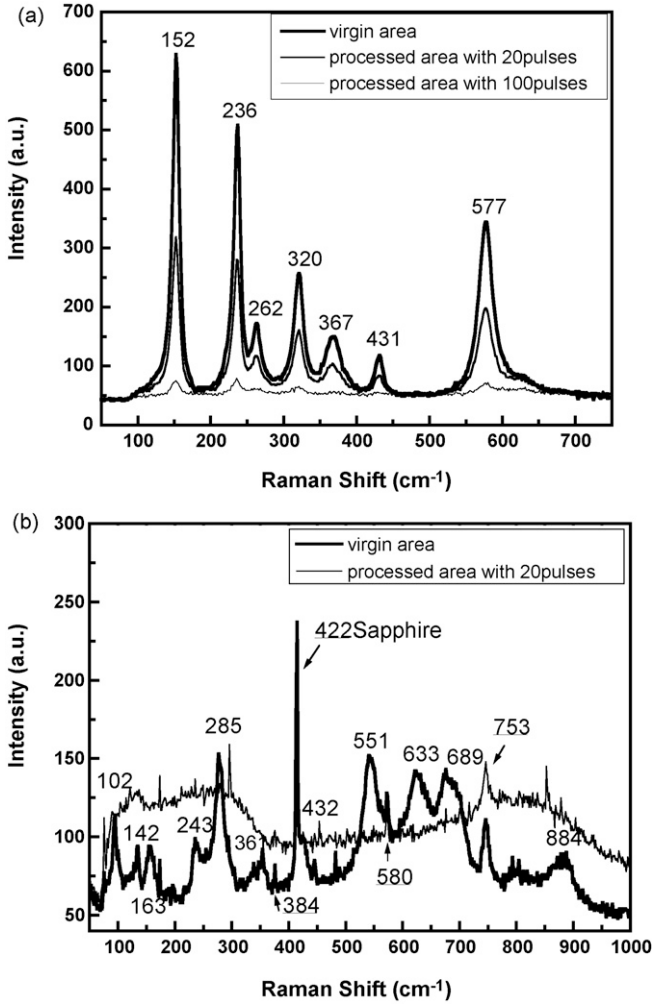


Fig. 4. Comparative plots for Raman shift for the unprocessed and processed areas (with 20–100 pulses and 2.3 J/cm^2), on $LiNbO_3$ (a) crystal and (b) thin film.

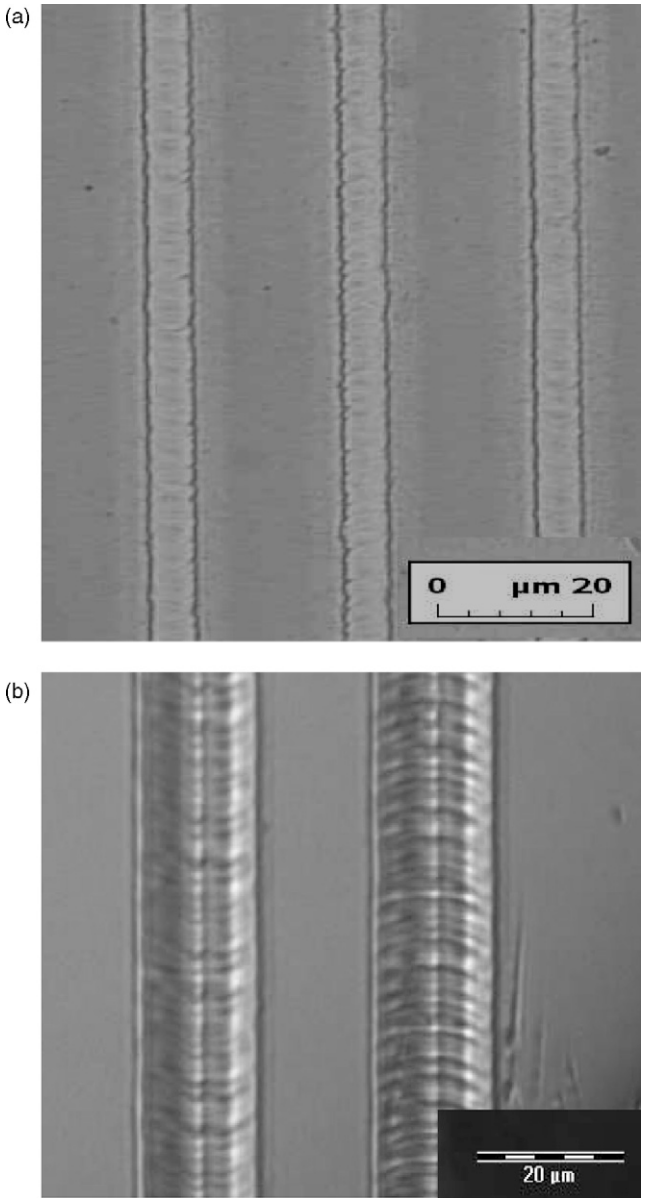


Fig. 5. Optical microscopy images of grooves patterned in (a) $LiNbO_3$ thin films and (b) crystal.

Author's personal copy

pass of the laser beam. Fig. 5a shows an optical microscopy image of the ridge defined by two adjacent grooves. The ridges are uniform without extensive damage of the patterned area. Periodic marking are also observed at the bottom of the grooves. Fig. 5b shows grooves achieved on $LiNbO_3$ crystal with a translation speed of 50 μm/s and a fluence of 2.3 J/cm^2. These preliminary results indicate that nano-second laser ablation could be used to obtain ridge optical waveguides. However, further studies are needed to totally characterize the obtained structures. For instance, end-fire coupling technique should be used to demonstrate waveguiding properties of those structures.

4. Conclusion

In this work, we report the investigation of KrF excimer laser-ablation of lithium niobate thin film and single crystal. Ablations are carried out in a mask projection set-up. We studied various conditions of ablation in order to assess the applicability of laser direct writing of photonic waveguides in $LiNbO_3$. Our results indicate that the optimal circular shape for the holes is obtained with a large number of pulses and high fluences. The pulse repetition rate does not affect the ablation process. Moreover, nanosecond laser ablation seems to induce an amorphization of $LiNbO_3$ thin film due to thermal effects. We also emphasize that the ablation of $LiNbO_3$ crystal is dominated by melting and resolidification process which prevents sufficient mass expulsion, and results in surface and volume damage rather than a purely etched structure. These results have been confirmed by using μ-Raman spectroscopy. Finally, our work shows that nanosecond laser ablation could be used in order to create ridge optical waveguide.

Acknowledgement

The authors thank the IREPA Laser (Strasbourg) for ablation experiments.

References

[1] R.S. Weis, T.K. Gaylord, Appl. Phys. A 37 (1985) 191.
[2] J.L. Jackel, R.E. Howard, E.L. Hu, S.P. Lyman, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 907.
[3] C. Restoin, S. Massy, C. Darraud-Taupiac, A. Barthelemy, Opt. Mater. 22 (2003) 197.
[4] F. Lacour, N. Courjal, M.-P. Bernal, A. Sabac, C. Bainier, M. Spajer, Opt. Mater. 27 (2005) 1421.
[5] J.G. Scott, A.J. Boyland, S. Mailis, C. Grivas, O. Wagner, S. Lagoutte, R.W. Eason, Appl. Surf. Sci. 230 (2004) 138.
[6] M. Hirano, K. Kawamura, H. Hosono, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 688.
[7] D.C. Deshpande, A.P. Malshe, E.A. Stach, V. Radmilovic, D. Alexander, D. Doerr, D. Hirt, J. Appl. Phys. 97 (2005) 074316.
[8] P. Gallinetto, D. Ballarini, D. Grando, G. Smoggier, Appl. Surf. Sci. 248 (2005) 291.
[9] G.P. Luo, Y.L. Lu, Y.Q. Lu, X.L. Guo, S.B. Xiong, C.Z. Ge, Y.Y. Zhu, Z.G. Liu, N.B. Ming, J.W. Wu, D.S. Ding, Z.H. Lu, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1352.
[10] H.W. Chong, A. Mitchell, J.P. Hayes, M.W. Austin, Appl. Surf. Sci. 201 (2002) 196.
[11] E. Dogheche, X. Lansiaux, D. Remiens, Integr. Ferroelectr. 25 (1999) 47.
[12] P.K. Tien, R. Ulrich, R.J. Martin, Appl. Phys. Lett. 14 (1969) 291.
[13] K. Obata, K. Sugioka, K. Midorikawa, J. Laser Micro/Nanoeng. 1 (2006) 28.
[14] J. Ihlemann, B. Woffl-Rottke, Appl. Surf. Sci. 106 (1996) 282.
[15] S.T. Davies, E.C. Harvey, H. Jin, J.P. Hayes, M.K. Ghantasala, I. Roch, L. Buchaillot, Smart. Mater. Struct. 11 (2002) 708.
[16] A. Ridha, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Malovichko, J. Phys: Condens. Mat. 9 (1997) 9687.
[17] J.G. Scott, S. Mailis, C.L. Sones, R.W. Eason, Appl. Phys. A 79 (2004) 691.

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Optical Materials 30 (2007) 645–651
www.elsevier.com/locate/optmat

TiO_2 thin films prepared by sol–gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties

R. Mechiakh [a,1], F. Meriche [b], R. Kremer [b], R. Bensaha [a,1], B. Boudine [a,1], A. Boudrioua [b,*]

[a] *Laboratoire de céramiques, Université Mentouri de Constantine, Route Ain El-Bey 25000 Constantine, Algeria*
[b] *Laboratoire Matériaux Optique Photonique et Systèmes, CNRS UMR 7132, Université de Metz et Supélec, 2 Rue E. Belin, 57070 Metz, France*

Received 29 May 2006; received in revised form 25 January 2007; accepted 20 February 2007
Available online 11 April 2007

Abstract

Thin films of transparent titanium oxide (TiO_2) are prepared by the sol–gel dip-coating technique. Structural and optical properties of TiO_2 thin films are investigated for different annealing temperatures and different number of coatings. X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy analysis show that the anatase crystalline phase appears beyond 350 °C for the four layers TiO_2 film. At higher temperatures and for thicker films, we observe in addition to anatase the formation of brookite and rutile phases. The grain size calculated from XRD patterns increases as the temperature of annealing and number of dipping increase, from 11.9 to 17.1 nm for anatase and decreases as the number of dipping increases, from 24.2 to 10.2 nm for brookite. Film thickness, refractive index, and porosity are found to vary with treatment temperature and the number of coating. The obtained films are transparent in the visible range and opaque in the UV region. Waveguiding properties are studied using *m*-lines spectroscopy. The best results indicate that our films are monomodes TE_0 at 632.8 nm with optical losses of 2 dB cm^{-1}.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: TiO_2 thin films; Sol–gel; Planar waveguide; Anatase; Brookite

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO_2) thin films are extensively studied because of their interesting chemical, electrical and optical properties (high bandgap, transparent in the visible range, high refractive index, high dielectric constant, and ability to be easily doped with active ions) which are considered for various optical applications such as high refractive index component of multilayer optical filter, gas sensors, antireflective coating, photocatalysts, planar waveguides [1–3]. Moreover, in recent years, rare-earth (Er, Tb, Eu) doped TiO_2 planar optical waveguiding thin films have attracted much attention due to their potential application in integrated optics: integrated optical amplifiers, up-conversion micro-lasers, planar microcavities, flat panel display [4–6]. Mixed with Silica, sol–gel (SiO_2–TiO_2) thin films are a good host matrix for semiconductor nanocrystallites (CdS, ZnS, PbS, CdTe) with suitable linear and non-linear optical properties which can be exploited to make all-optical switches, digital signal regenerators [7,8].

TiO_2 films have been made by a variety of techniques. Sol–gel method has emerged as one of the most promising process as it is particularly efficient in producing thin, transparent, homogenous, multi component oxide layers of many compositions on various substrates at low cost and it allows the choice of refractive index and thickness of the layer by changing preparation conditions. Furthermore, this method offers the possibility to easily incorporate rare-earth ions as optically active centres and

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)3 87 37 85 47; fax: +33 (0)3 87 37 85 59.
E-mail address: boudriou@metz.supelec.fr (A. Boudrioua).
[1] Tel./fax: +213 31 63 50 18.

0925-3467/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.optmat.2007.02.047

semiconductors nanocrystals into highly transparent glass [4–8].

Crystalline TiO_2 film exist in three phases: anatase (tetragonal), rutile (tetragonal), and brookite (orthorhombic) [9,10]. Rutile being the most stable and the formation of its phase depends on the starting material, deposition method and temperature treatment. Numerous literature reports on the fabrication of TiO_2 thin films by sol–gel dip coating technique using many types of titanium alkoxide as precursors. Nishide et al. [11] used HNO_3 as a catalyst to prepare titania sols and TiO_2 films in the sol–gel process. As the treatment temperature increases, the transformation from anatase to rutile occurs and the refractive index of the films increases linearly. Kim et al. [12] studied the influence of the temperature on the optical and structural properties of TiO_2 thin films, used HCl as a catalyst to prepare titanium solutions and thin films of TiO_2 in their sol–gel process. Their thin films crystallise, starting from 400 °C, into anatase, and are transformed into anatase–rutile starting from 1000 °C; the refractive index increases with temperature while porosity decreases due to shrinkage and densification of the films. These studies indicate that the optical and structural properties of TiO_2 films depend on the process conditions and the materials used in this process.

In this paper, we report the study of the structural and optical properties of TiO_2 thin films deposited on indium tin oxide (ITO) coated glass by sol–gel dip coating technique as a function of the preparation conditions. Structural evolution with annealing temperature are investigated by X-ray Diffraction (XRD) and confirmed by Raman Spectroscopy measurements. Transmittance, refractive index and porosity of the films are also studied. Finally, the waveguiding properties of the obtained thin films are investigated using *m*-lines spectroscopy.

The main objective of this work is to establish the best synthesis conditions of TiO_2 sol–gel films in order to obtain high quality transparent thin film waveguides that could be used as a host matrix for rare-earth and/or semiconductor nanocrystals for fluorescence and non linear integrated optical applications.

2. Experiments

The TiO_2 thin films were prepared by the sol–gel process, which is based on the hydrolysis of alkoxydes in alcoholic solutions in the presence of an acid catalyst. The procedure of preparation includes the dissolution of one mole of butanol (C_4H_9OH) as solvent and four moles of acetic acid ($C_2H_4O_2$), one mole of distilled water is added as well as one mole of tetrabutyl–orthotitanate $(C_4H_9O)_4Ti$ (Fig. 1); this solution is transparent, of yellowish color and is ready for the deposit. The ITO glass (with refractive index equal to 1.517 and thickness 20 Å) substrates carefully cleaned are dipped into the solution and are pulled up at a constant rate of 6.25 cm/s. After each dipping, these thin films are dried for 30 min at a distance of 40 cm from a

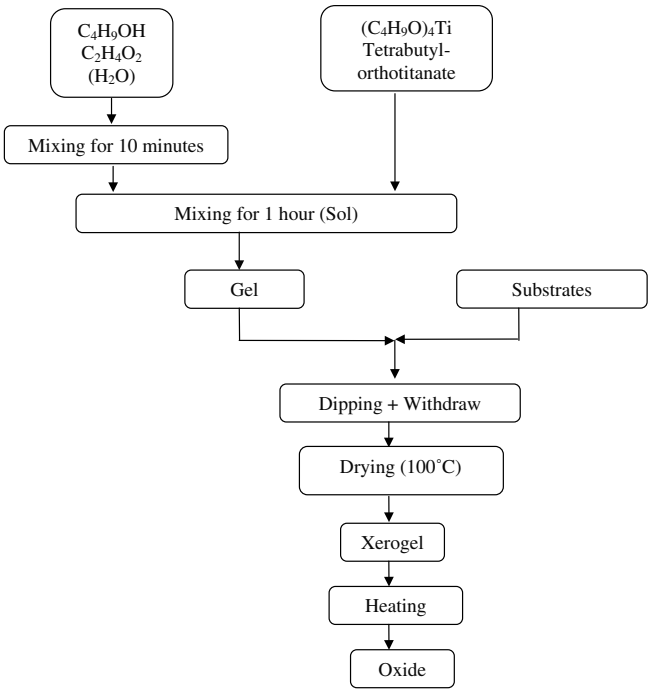


Fig. 1. Sol–gel process of TiO_2 thin film preparation.

500 W-light source (drying at 100 °C). The TiO_2 thin films were annealed in the temperature range of 300–450 °C with increasing temperature rate of 5 °C min^{-1} for 2 h in furnace. To determine the transformation points, we have analyzed the powder obtained from the xerogel by Differential Scanning Calorimetry (DSC) using a SETARAM DSC–92 analyzer equipped with a processor and a measuring cell. The thermal cycle applied consists of heating from room temperature to 520 °C, holding for 5 min at this temperature and finally cooling back to room temperature with the same rate (5 °C/min). The variations of the lattice parameter and the crystalline structure are determined by an automated powder diffractometer (Siemens D5005) using a copper anticathode at 40 kV, 20 mA over the 2θ range 10–70° (0.1°/s). The UV transmittance studies are carried out using UV–Vis double–beam spectrophotometer SHIMADZU (UV3101PC). Its useful range is between 190 and 3200 nm. The treatment of the spectra is performed using the UVPC software. A surface profiler DEKTAK 3ST AUTO1 (VEECO) is used to determine film thicknesses. Raman spectra were recorded in a back scattering configuration with a Jobbin Yvon micro Raman spectrometer coupled to a DX40 Olympus microscope. The samples of the TiO_2 thin films are excited with a 632.8 nm wavelength with an output of 20 mw.

Finally, the waveguiding properties (refractive index, guided modes and optical losses) are investigated by dark lines spectroscopy with a totally automated experimental set-up. A right-angle rutile prism is used for coupling light of a He–Ne laser with a wavelength $\lambda = 632.8$ nm into the waveguide. More details of the experimental arrangement and theoretical analysis have been already discussed by

Tien and Ulrich [13]. The optical losses were determined with a CCD camera by measuring the scattered light from the surface film along the propagation direction.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The thermal curve in Fig. 2 shows two singularities: firstly, an endothermic peak spreading from 50 to 250 °C, which corresponds to the evaporation of water, the thermal decomposition of butanol as well as the carbonization or the combustion of the acetic acid and certain elements which constitute our alkoxyde and secondly, an exothermic peak spreading from 290 to 410 °C, which corresponds to the crystallization of titanium oxide.

This analysis shows that an annealing at a temperature equal or higher than 400 °C would be largely sufficient to form titanium oxide completely. Fig. 3a and b shows the XRD patterns of the xerogel and the thin films of oxide obtained after 4 dipping and various annealing temperatures at 350, 400 and 450 °C (a) and for various dipping number (from 5 to 10) at annealing temperature of 400 °C (b). We observe that the crystallization occurs from amorphous phase beyond 350 °C. These spectra, show a peak corresponding to the (1 0 1) plane, which is attributed to the presence of anatase regardless of the annealing temperature. At higher temperatures (400 and 450 °C) and for a number of coating layers increasing from 4 to 7, we observe in addition to anatase the formation of brookite which crystallizes with the (1 2 1) plane parallel to the surface. These thin films deposited on ITO substrates annealed at 350, 400 and 450 °C, are stoechiometric. We also observe that the intensities corresponding to the lines characteristic of anatase (1 0 1) and brookite (1 2 1) increase as the annealing temperature increases. This increase in the intensity of the peaks leads us to deduce the amount of titanium oxide as a function of the annealing temperature. Moreover, Fig. 3b shows that for annealing temperature at 400 °C and 10 layers, the crystalline structure changes from anatase–brookite to rutile, which normally does not appear below 800 °C as reported in the literature [14]. This phase crystallizes with the (1 1 0) plane parallel to the surface.

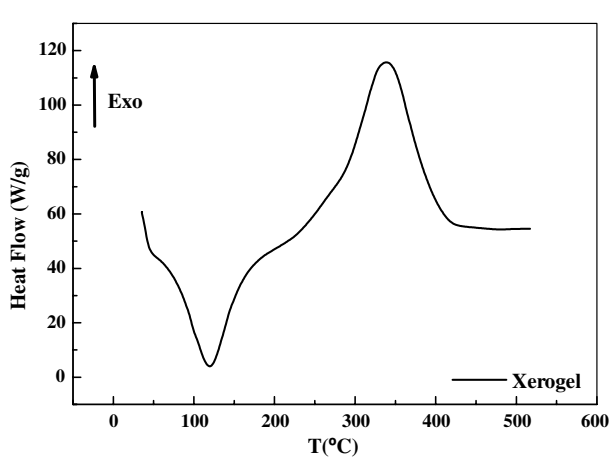


Fig. 2. The thermal curve of the xerogel recorded with 5 °C/min.

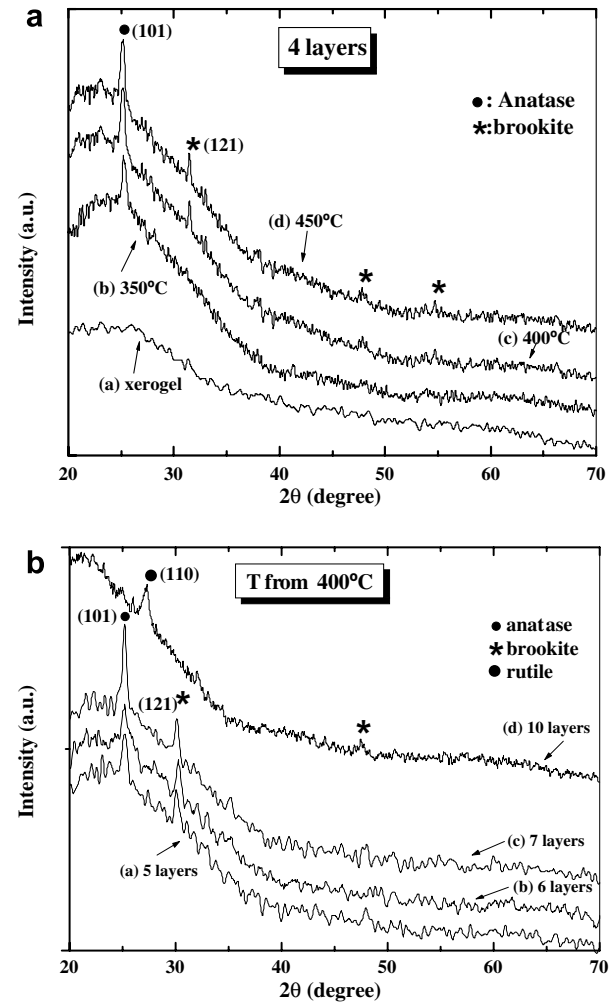


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of TiO_2 xerogel (a), and TiO_2 thin films on ITO glass obtained after 4 dippings and various annealings 350 °C (b), 400 °C (c) and 450 °C (d). X-ray diffraction pattern of TiO_2 thin films obtained after annealing at 400 °C for various number of dippings 5 (a), 6 (b), 7 (c), and 10 layers (d).

The Raman spectra of Fig. 4a and b shows different peaks related to the presence of titanium oxide in anatase and brookite phases. In particular, Fig. 4b confirms the presence of titanium oxide starting from the temperature 350 °C. These spectra exhibit bands at around 153 and 193 cm^{-1} which are assigned to TiO_2 anatase [15].

3.2. Surface morphology and grain size

The crystallite size L of TiO_2 thin films can be deduced from XRD line broadening using the Scherrer equation [16]:

$$L = \frac{0.94 \times \lambda}{\sqrt{(\Delta_{hkl}^2 - \Delta_{instr}^2)}} \frac{1}{\cos\theta} \quad (1)$$

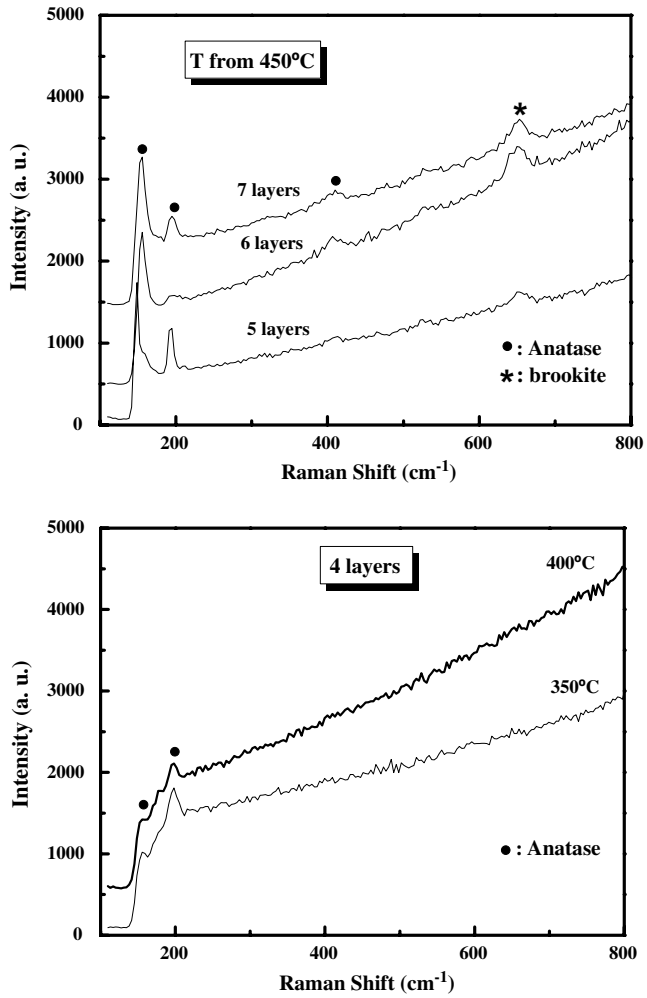


Fig. 4. The Raman spectra of TiO_2 thin films obtained after 4 dippings and various annealings. The Raman spectra of a 450 °C heat-treated TiO_2 thin films obtained for various numbers of dippings.

λ is the wavelength of X-ray beam (Cu K$\alpha = 1.5406$ Å), Δ_{hkl} is the full width at half maximum (FWHM) of the (hkl) diffraction peak, Δ_{instr} is the FWHM corresponding the instrumental limit, and θ is the Bragg angle.

The computed values of the grain sizes are given in Table 1. We have calculated the grain sizes of the thin films for different temperatures of annealing and different numbers of dippings. We found that the crystallinity of the obtained anatase particles increased from 11.9 to 17.1 nm as the temperature of annealing and the number of dipping increase, whereas the size of brookite crystallites decreases with increasing dippings from 24.2 to 10.2 nm.

Table 1
Crystallite size L (nm) of the TiO_2 thin films for different annealing temperatures and different numbers of dipping

Samples	Phases	L (nm)	(hkl)
Xerogel	–	Amorphous	–
4 layers at 350 °C	Anatase	11.9	(101)
4 layers at 400 °C	Anatase	12.3	(101)
	Brookite	24.2	(121)
4 layers at 450 °C	Anatase	13.3	(101)
	Brookite	25	(121)
5 layers at 400 °C	Anatase	15.7	(101)
	Brookite	12.4	(121)
6 layers at 400 °C	Anatase	13.3	(101)
	Brookite	14.7	(121)
7 layers at 400 °C	Anatase	17.1	(101)
	Brookite	10.2	(121)
10 layers at 400 °C	Rutile	5.4	(110)

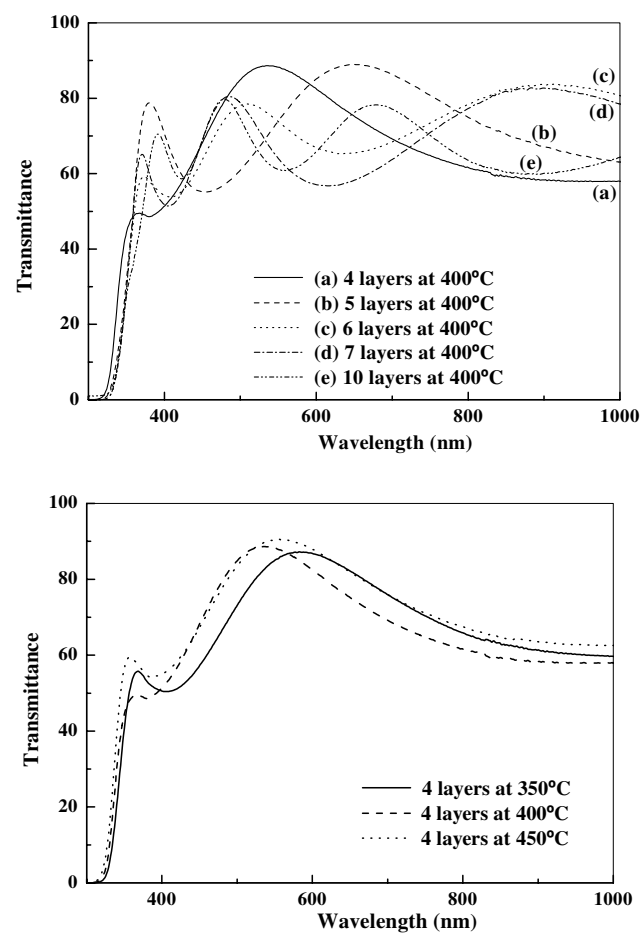


Fig. 5. UV–Vis transmittance spectra of the TiO_2 thin film, for various layers annealed at 400 °C. UV–Vis transmittance spectra of 4 layers TiO_2 thin film, annealed at various temperatures.

3.3. Optical properties

3.3.1. UV transmittance analysis

Fig. 5a and b shows the diffused scattering UV–Vis transmittance spectra of TiO_2 thin films for different annealing temperatures and different number of dipping in wavelength range 300–1000 nm. The transmission of the titanium oxide thin films decreases with the increase in annealing temperature and in the number of dipping. This can be linked with the formation stage of anatase and with the increase in the grain size [14]. The bands due to the interference color of the film appeared in the wavelength range of 350–800 nm.

The refractive index of the prepared TiO_2 thin films was calculated from the measured UV–Vis transmittance spectrum. The evaluation method used in this work is based on the analysis of the UV–Vis transmittance spectrum of a weakly absorbing film deposited on a non–absorbing substrate [17]. The refractive index $n(\lambda)$ over the spectral range is calculated by using the envelopes that are fitted to the measured extreme:

$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{(S^2 - n_0^2(\lambda) n_S^2(\lambda))}} \quad (2)$$

$$S = \frac{1}{2}\left(n_0^2(\lambda) + n_S^2(\lambda)\right) + 2n_0 n_S \frac{T_{max}(\lambda) - T_{min}(\lambda)}{T_{max}(\lambda) \times T_{min}(\lambda)} \quad (3)$$

where n_0 is the refractive index of air, n_s is the refractive index of substrate, T_{max} is the maximum envelope, and T_{min} is the minimum envelope. The thickness of the films was adjusted to provide the best fits to the measured spectra. In this study, all the deposited films are assumed to be homogeneous. The porosity of the thin films is calculated using the following equation [18]:

$$\text{porosity} = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100(\%) \quad (4)$$

Where n_d is the refractive index of pore–free anatase ($n_d = 2.52$ [19]), and n is the refractive index of the porous thin films.

For instance, Fig. 6 shows results of the calculation of the refractive index (n) and porosity (p) of the thin films of oxide obtained after 8 and 10 layers for different annealing temperatures. It is noted that the refractive index of the thin films of titanium oxide increases with increasing treatment temperature and number of dipping (from 1.94 to 2.44 for 10 layers and from 1.82 to 2.37 for 8 layers). In addition, porosity decreases from 48.5% to 7.7% for 10 layers and from 57.1% to 13.6% for 8 layers. This can be connected with the change in the crystalline structure (anatase, anatase–brookite, and rutile), the increase in the size of the grains and/or the density of the layers.

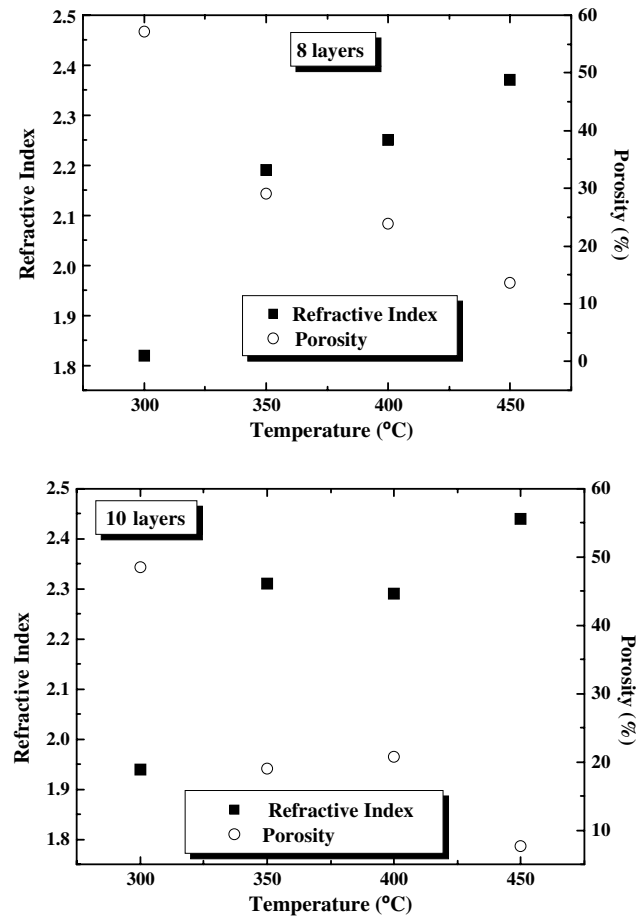


Fig. 6. Refractive index and porosity of 8 layers TiO_2 thin film, annealed at various temperatures (from 300 to 450 °C). Refractive index and porosity of 10 layers TiO_2 thin film, annealed at various temperatures (from 300 to 450 °C).

3.3.2. m-Lines measurements

m-Lines spectroscopy is a useful method to determine the optogeometric parameters of waveguiding thin films, such as thickness and refractive index [13]. It uses a prism coupling method to launch the laser light into the optical layer. In optical planar waveguides, light propagation can occur within a thin layer of a transparent material when its refractive index is higher than that of surrounding layers and when the film has sufficient thickness to support at least one guided mode. Besides, the waveguiding properties of the film strongly depend on the microstructure of the material: surface roughness, porosity, grain size and grain boundaries which are connected to the fabrication process parameters such as withdrawal rate, sol concentration, treatment temperature and number of coating layers [20].

This study showed that almost of our TiO_2 thin films support only one guided TE polarized mode (transverse electric mode: TE_0). For instance, Fig. 7 shows that the best result is obtained in case of 9 layers annealed at 450 °C. This curve gives the variation of the reflected intensity versus the angle of incidence at the base of the prism coupler. The intensity dip is synonymous of the excitation of guided mode from which we can measure the effective indices. By using this value and that of thickness measured by the profilometer (the films thickness varies between 20 and 292.1 nm) in the guided mode dispersion equation, we calculate the film refractive index n_{TE}. The results are reported in Table 2. Refractive index for 4–9 layers at 450 °C is found to be ~2.064. However, one has to note that we did not observe any TM modes. That is very likely due to the coupling conditions which strongly depend on the surface roughness of the films. Similar phenomenon has been observed by Boudiombo et al. [21]. It was suggested that the undetected TM modes could be also due to the crystallographic configuration of the films. Thus, TM modes are difficult to excite than TE ones and therefore they might be considered as "missing" modes [22].

Besides, several reports indicated controversial results concerning waveguiding properties of TiO_2 thin films pre-

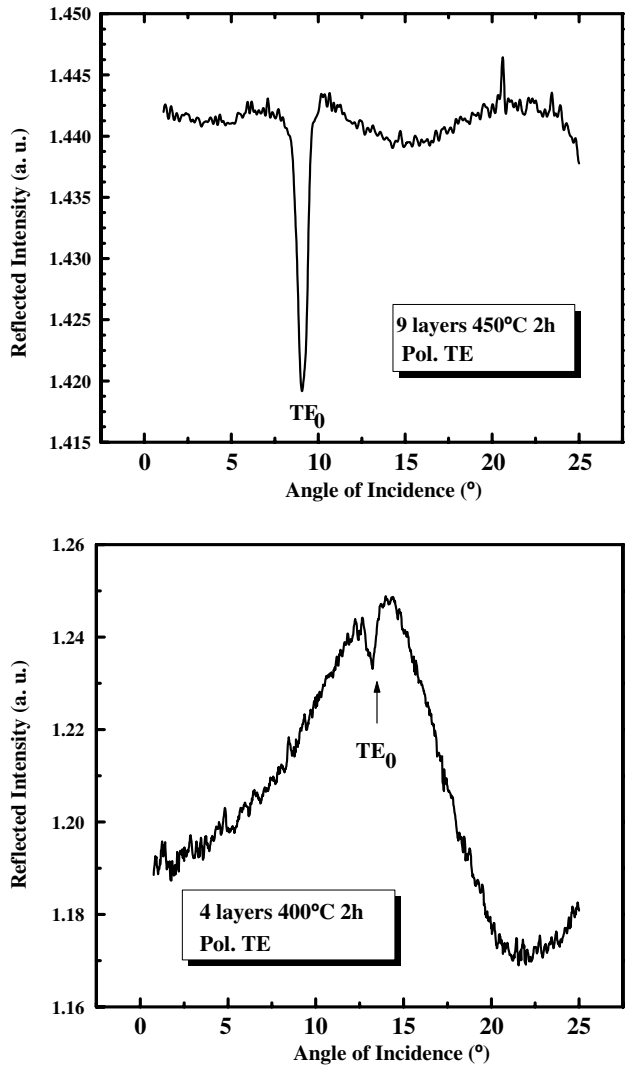


Fig. 7. TE mode spectra obtained by measuring the reflected intensity vs the angle of incidence for (a) 9 layers annealed at 450 °C and (b) 4 layers annealed at 400 °C.

Table 2
Measured TE effective indexes, refractive indexes and thickness of the TiO_2 layers at 450 °C

Number of layers	Annealing temperature (°C)	Film thickness d (±0.1 nm)	Effective index $N_m \pm 4 \times 10^{-4}$	Refractive index $n_o \pm 4 \times 10^{-4}$
4 layers	450	177.3	1.8037	2.0640
6 layers	450	215.0	1.8573	2.0653
7 layers	450	277.0	1.9168	2.0667
9 layers	450	292.1	1.9207	2.0600

pared by sol–gel method. For instance, Mugnier et al. [23] reported TiO_2 monomode waveguide (thickness $d \approx 80$ nm) with 1 layer as well as multilayers (4 layers) waveguide which were TE and TM multimode. This emphasizes that waveguiding property of TiO_2 thin films strongly depend on sol elaboration, deposition conditions and heat treatment.

Finally, propagation loss measurements at 632.8 nm have been estimated from the guided mode spectra. Indeed, optical losses are connected to the width of reflectivity dips. Moreover, the scattered light from the guide surface has been collected by using a CCD camera and analysed by using specific software as reported in reference [24]. The losses were found to be about of 2 dB cm^{-1}. This result emphasizes the interest of using our TiO_2 thin films as a waveguiding structure. Moreover, it is believed that a careful preparation process as well as an adequate post-deposition heat treatment is very likely to decrease the optical losses to less than 1 dB cm^{-1}.

4. Conclusion

In this work we reported the investigation of TiO_2 thin films prepared by sol–gel method for optical waveguiding applications. X-ray diffraction and Raman spectroscopy analysis show that the thin films obtained crystallize into tetragonal titanium oxide anatase starting from the annealing at 350 °C. At higher temperatures (400–450 °C), we also note the formation of the orthorhombic brookite phase. Besides, for the sample with ten layers annealed at 400 °C, only tetragonal rutile is obtained. The calculation of the grain size by Scherrer's formula, gives us sizes varying from 5.4 to 25 nm for all structures. The analysis of the UV–Vis transmission spectra shows that TiO_2 thin films are transparent in the visible range and opaque in the UV region, irrespective of the treatment temperature and the number of dipping. Finally, the investigation of waveguiding properties by using m-lines spectroscopy show the excitation of one guided TE mode with optical losses of 2 dB cm^{-1}.

References

[1] D.P. Partlow, T.W. O'Keeffe, Appl. Opt. 29 (10) (1990) 1526.
[2] A. Brunik, H. Cztemastek, K. Zakrzewska, M. Jachimowski, Thin Solid Films 199 (1) (1991) 45.
[3] L. Yang, S. Scott Saavedra, N.R. Armstrong, J. Hayes, Anal. Chem. 66 (8) (1994) 1254.
[4] A. Bahtat, M. Bouderbala, M. Bouazaoui, J. Mugnier, M. Druetta, Thin Solid Films 323 (1998) 59.
[5] A. Conde-Gallardo, M. Garcia-Rocha, R. Palomino-Merino, M.P. Velasquez-Quesada, I. Hernandez-Calderon, Appl. Surf. Sci. 212–213 (2003) 583.
[6] C. Mignotte, Appl. Surf. Sci. 226 (2004) 355.
[7] G.C. Righini, A. Verciani, S. Pelli, M. Guglielmi, A. Martucci, J. Fick, G. Vitrant, Pure Appl. Opt. 5 (1996) 655.
[8] J. Fick, A. Martucci, M. Guglielmi, J. Schell, Fiber Integrated Opt. 19 (2000) 43.
[9] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Academic Press, New York, 1990.
[10] H. Bach, D. Krause, Thin Films on Glass: Schott Series on Glass and Glass Ceramics, Springer-Verlag, Telas, 1997.
[11] T. Nishide, M. Sato, H. Hara, J. Mater. Sci. 35 (2000) 465.
[12] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, Mater. Lett. 57 (2) (2002) 355.
[13] P.K. Tien, R. Ulrich, J. Opt. Soc. Am. 60 (10) (1970) 1325.
[14] S.H. Oh, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, Mater. Lett. 57 (26–27) (2003) 4151.

[15] T. Ohsaka, S. Yamahoka, O. Shimomura, Solid State Commun. 30 (6) (1979) 345.
[16] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, second ed., Addison-Wesley, 1978.
[17] J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, J. Phys. 9 (11) (1976) 1002.
[18] B.E. Yoldas, P.W. Partlow, Thin Solid Films 129 (1–2) (1985) 1.
[19] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, second ed., Wiley, New York, 1976.
[20] U. Selvaraj, A.V. Prasadarao, S. Komarneni, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 75 (5) (1992) 1167.
[21] J. Boudiombo, O. Baehr, A. Boudrioua, P. Thevenin, J.C. Loulergue, A. Bath, Mater. Sci. Eng. B46 (1997) 96.
[22] P.J. Chandler, L. Zhang, J.M. Cabrera, P.D. Townsend, Appl. Phys. Lett. 54 (14) (1989) 1287.
[23] J. Mugnier, M. Bahtat, L. Lou, F. Sommer, C. Bovier, R. Perrin, Fabrication des guides d'onde optiques par la méthode sol–gel, JNOG Paris, 1995.
[24] A. Roemer, E. Millon, B. Vincent, A. Boudrioua, O. Pons-Y-Moll, R.M. Defourneau, W. Seiller, J. Appl. Phys. 95 (6) (2004) 3041.