



HAL
open science

Développement d'empilements métalo-diélectriques pour des applications optiques : conception, réalisation et caractérisation

Nathalie Démarest

► To cite this version:

Nathalie Démarest. Développement d'empilements métalo-diélectriques pour des applications optiques : conception, réalisation et caractérisation. Autre. Université de Rennes, 2013. Français. NNT : 2013REN1S160 . tel-00992394

HAL Id: tel-00992394

<https://theses.hal.science/tel-00992394>

Submitted on 17 May 2014

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.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Sciences des Matériaux

Ecole doctorale Sciences de la Matière

présentée par

Nathalie DEMAREST

préparée à l'unité de recherche UMR 6226 – ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Développement
d'empilements
métallo-diélectriques
pour des applications
optiques.
Conception,
Réalisation et
Caractérisation**

**Soutenue à Rennes
le 12 décembre 2013**

devant le jury composé de :

Annick DEGARDIN
Professeur, UPMC Paris 06 / *rapporteur*

Antoine GOULLET
Professeur, Polytech' Nantes / *rapporteur*

Damien DEUBEL
Ingénieur R&D Kerdry, Lannion / *examineur*

Maryline GUILLOUX-VIRY
Professeur, ISCR Rennes / *examineur*

Ronan LEFORT
Maître de Conférences, IPR Rennes / *examineur*

Fabien GRASSET
Maître de Conférences, ISCR Rennes / *directeur de thèse*

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.

La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.

Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne ... et personne ne sait pourquoi! »

(Albert Einstein)

Remerciements

Ce travail de thèse s'est réalisé entre le laboratoire des sciences chimiques de Rennes et la société Kerdry. Je tiens donc à remercier Claude Vaudry et Jean-Claude Keromnes, président et directeur général de Kerdry de m'avoir accueillie pendant ces trois années de thèse et de m'avoir accordé leur confiance.

Je remercie très vivement tous les membres de mon jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger mon travail. J'exprime toute ma gratitude à Madame Annick Degardin (professeure de l'université Pierre et Marie Curie) et Antoine Goulet (professeur à Polytech Nantes) qui ont accepté de rapporter mon travail. Je remercie également Maryline Guilloux-Viry (Responsable Equipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM), Unité Sciences Chimiques de Rennes) qui a présidé le jury de la soutenance. Merci pour vos remarques constructives.

Mes remerciements s'adressent également à Fabien Grasset (maître de conférences, Sciences chimiques de Rennes) d'avoir accepté de diriger cette thèse, pour son aide lors de la rédaction et pour les analyses par diffraction à rayons X. Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé pour l'analyse de mes nombreux échantillons. Tout d'abord, merci à Joseph Le-Lannic pour les nombreux clichés réalisés au MEB et sa patience, bonne retraite! Merci à Francis Gouttefangeas et Isabelle Perron pour les différentes analyses EDS ainsi qu'à Sophie Ollivier pour les analyses AFM effectuées sur différents échantillons.

Je tiens également à remercier Ronan Lefort (maître de conférences, institut physique de Rennes), qui a appris à me connaître depuis la licence. Merci de m'avoir formée sur l'ellipsométrie qui a été une technique importante à certaines étapes du développement des projets et pour les différentes discussions que nous avons eues en conséquence. Je tiens également à remercier Denis Morineau (directeur de recherche CNRS) pour sa gentillesse.

J'exprime également toute ma gratitude à Damien Deubel (ingénieur R&D de Kerdry) qui m'a encadrée au sein de l'entreprise. Merci pour sa patience, sa gentillesse, de m'avoir enseigné tous les aspects théoriques et techniques de la réalisation de filtres optiques par évaporation. Merci également pour son soutien en général et pour son aide tout au long de la rédaction. Je remercie également tout le personnel de Kerdry. A Christiane, d'avoir accepté de faire la chasse aux fautes d'orthographe qui arrivent toujours à s'immiscer, à Nicolas pour son aide précieuse lors du développement de la machine de dépôt, à David pour son humour, à Christine entre autres pour son rire qui traverse les couloirs, à Sylvie pour m'avoir enseigné qu'obtenir un verre optique propre ce n'est pas comme faire de la vaisselle. En résumé merci à toutes ces personnes ainsi qu'à Medhi, Sophie et Cécile pour leur soutien sans faille au cours de ces trois années. Je tiens également à remercier fortement Albert Chardonnet qui sait mieux que quiconque

parler aux machines d'évaporation, aussi pour toutes les discussions (quelque soit le sujet) que nous avons eues.

Et enfin un immense merci à mes proches qui ont toujours été présents et le seront toujours.

Merci à mes parents (mon père qui m'a appris à être persévérante et tant d'autres choses), à mon frère, Virginie, Vincent.

Merci à mes amis Claude, Hervé, François, Céline, Marie-Emmanuelle (avec qui nous nous comprenons où qu'elle soit en Europe), merci à tata Christiane et tonton Claude et un merci tout particulier à Emilie et à Cécile...

Sommaire

Introduction Générale

Chapitre 1 : Contexte général de la thèse

1 Historique	3
2 Contexte de la thèse	4
2.1 Projet « Filtres infrarouge »	5
2.2 Second projet : Filtres complexes	6
2.3 Objectif global.....	7
3 Comportement de la lumière.....	7
3.1 Dioptre.....	10
3.2 Monocouche.....	11
3.3 Empilements.....	14
3.4 Indice de réfraction	14
3.4.1 Définition	14
3.4.2 Extraction des propriétés optiques	15
3.4.3 Méthode utilisée	18
4 Conception d'un filtre	20
4.1 Choix des matériaux	20
4.2 Conception	21
4.2.1 Méthode de conception	21
4.2.2 Miroirs diélectriques	22
4.2.3 Filtres antireflets.....	22
4.2.4 Filtres passe-bande	23
4.2.5 Calculs pour la conception d'un filtre	24
5 Réalisation d'un filtre.....	25
6 Conclusion	27

Chapitre 2 : Réalisation de couches minces

1 Equipement typique pour la méthode de dépôt utilisée	29
1.1 Equipement général.....	29
1.2 Principe du pompage	30
1.2.1 Pompage primaire.....	31
1.2.2 Pompage secondaire	31
1.2.3 Manomètres	32

1.2.4	Régulateur de débit massique.....	32
1.3	Evaporation	33
1.3.1	Canon à électrons	35
1.3.2	Principe de la balance à quartz	35
1.3.3	Contrôle optique	36
1.3.4	Le cache	41
1.3.5	Canon à ions	41
1.3.6	Porte-échantillons et homogénéité	44
2	Machine de dépôt pour les filtres infrarouge.....	45
2.1	Présentation	45
2.2	Système de chauffage.....	46
2.3	Canon à ions.....	47
2.4	Homogénéité	47
2.5	Bilan	47
3	Machine de dépôt pour les filtres complexes	47
3.1	Conditions d'évaporation particulières des matériaux utilisés :	48
3.1.1	SiO ₂	48
3.1.2	TiO ₂	49
3.2	Présentation des conditions de départ	50
3.3	Etapas chronologiques du développement	51
3.4	Canons à électrons	57
3.4.1	SiO ₂	57
3.4.2	TiO ₂	57
3.5	Réglage du préchauffage des matériaux	59
3.5.1	SiO ₂	60
3.5.2	TiO ₂	61
3.6	Pression	66
3.7	Développement du canon à ions	69
3.8	Homogénéité	73
3.9	Bilan	76
4	Conclusion	77
Chapitre 3 : Caractérisation des couches minces		
1	Outils de caractérisation :	79
1.1	Microscope optique	79

1.2	Microscopie Electronique à Balayage : MEB.....	79
1.3	Microscope à force atomique (AFM)	80
1.4	Diffraction des rayons X	81
1.5	Analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).....	81
1.6	Spectroscopie UV/ visible	82
1.7	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	82
1.8	Ellipsométrie.....	83
2	Caractérisation des Substrats	84
2.1	Analyse chimique et structurale.....	84
2.1.1	Substrat borosilicate :	84
2.1.2	Substrat silicium.....	85
2.2	Analyse microscopique	86
2.2.1	Substrat borosilicate	86
2.2.2	Substrat silicium.....	86
2.3	Analyse spectroscopique	87
2.3.1	Substrat borosilicate	87
2.3.2	Substrat silicium.....	88
2.4	Conclusion.....	88
3	Caractérisation de monocouches pour la réalisation de filtres infrarouge.....	89
3.1	Germanium	89
3.1.1	Conditions d'évaporation testées.....	89
3.1.2	Analyse chimique et de structure	89
3.1.3	Analyse microscopique	91
3.1.4	Analyse spectroscopique.....	92
3.1.5	Conclusion	94
3.2	CaF ₂	94
3.2.1	Conditions d'évaporation testées.....	94
3.2.2	Analyse chimique et de structure	94
3.2.3	Analyse microscopique	95
3.2.4	Analyse spectroscopique.....	95
3.2.5	Conclusion	97
3.3	YF ₃	97
3.3.1	Conditions d'évaporation testées.....	97

3.3.2	Analyse chimique et de structure	98
3.3.3	Analyse microscopique	102
3.3.4	Analyse optique	107
3.3.5	Conclusion	111
3.4	BaF ₂	112
3.4.1	Conditions d'évaporation testées.....	112
3.4.2	Analyse Chimique et de structure.....	112
3.4.3	Analyse microscopique	116
3.4.4	Analyse optique	118
3.4.5	Conclusion	120
4	Caractérisation de monocouches pour la réalisation de filtres complexes.....	120
4.1	SiO ₂	120
4.1.1	Conditions d'évaporation testées.....	120
4.1.2	Analyse chimique et de structure	120
4.1.3	Analyse microscopique	121
4.1.4	Analyses optiques	122
4.1.5	Conclusion	123
4.2	TiO ₂	123
4.2.1	Conditions d'évaporation testées.....	123
4.2.2	Analyse chimique et de structure	124
4.2.3	Analyse microscopique	124
4.2.4	Analyse Optique	127
4.2.5	Conclusion	132
5	Conclusion	133
Chapitre 4 : Conception, Réalisation et Caractérisation de filtres optiques		
1	Filtres infrarouge	134
1.1	Choix des matériaux	135
1.1.1	Qualité optique	135
1.1.2	Toxicité	136
1.1.3	Sélection	136
1.2	Réalisation de filtres simples.....	137
1.2.1	Filtre antireflet à 10,6 µm	137

1.2.2	Filtres antireflet [3-5] μm	140
1.3	Développement de filtres plus complexes comme doubles ou triples bandes	144
1.3.1	Rugosité des couches de BaF_2	145
1.3.2	Température du substrat	148
1.4	Conclusion	150
2	Filtres complexes	150
2.1	Antireflet représentatif	151
2.1.1	Filtre optique réalisé au contrôle optique.....	152
2.1.2	Filtre déposé par balance à quartz.....	153
2.1.3	Etudes complémentaires	156
2.1.4	Conclusion	156
2.2	Filtre d'une centaine de couches.....	156
2.2.1	Découpage du filtre	158
2.2.2	Filtre entier	166
2.2.3	Conclusion	169
3	Conclusion	169

Conclusion Générale

Bibliographie

Annexes

Annexe 1	Système de fonctionnement des pompes à vide	i
	Pompage primaire.....	i
	Pompe à palette.....	i
	Pompe roots.....	i
	Pompage secondaire	ii
	Pompe cryogénique	ii
	Générateur cryo Polycold®	iii
Annexe 2	: Principe de fonctionnement des instruments de mesures utilisés.....	iv
	Microscopie Electronique à Balayage : MEB	iv
	Microscope à force atomique (AFM).....	v
	Diffraction des rayons X.....	vi
	Analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	x
	Spectroscopie UV/ visible.....	xi

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	xi
Ellipsométrie	xiv
Annexe 3 : Fiches techniques des matériaux	xviii
Annexe 4 : Récapitulatif Fiches de Données et Sécurité.....	xxiv

Figures

Figure 1 : Frise chronologique des progrès en optique et au niveau de la réalisation d'empilement de couches minces jusqu'à fin des années 30	3
Figure 2 : Schéma de l'expérience des fentes de Young	7
Figure 3 : Résultat de l'expérience des fentes de Young, nous observons des interférences constructives et destructives	7
Figure 4 : Spectre électromagnétique	9
Figure 5 : Illustration de la polarisation de la lumière.....	10
Figure 6 : Phénomène de réfraction lorsque la lumière traverse une interface entre deux milieux.	10
Figure 7 : Réflexions multiples à travers une lame à faces parallèles.....	12
Figure 8 : Transmission et réflexion d'un faisceau à travers une monocouche ..	13
Figure 9 : Empilement schématisé par le système matriciel d'Abeles.....	14
Figure 10 : Spectre en réflexion d'une monocouche idéale pour l'application de la méthode de l'enveloppe	18
Figure 11 : Différents types de filtres réalisés avec des matériaux diélectriques (comme $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)	21
Figure 12 : Illustration de l'augmentation de la largeur spectrale du miroir en associant 2 empilements	22
Figure 13 : Exemple d'apparition de pics près des fronts d'onde.....	24
Figure 14 : Représentation des tolérances pour un filtre idéal	26
Figure 15 : Principe global d'un bâti d'évaporation.....	30
Figure 16 : principe de fonctionnement d'une jauge « pirani »	32
Figure 17 : Principe de l'évaporation par canon à électrons avec assistance ionique.....	34
Figure 18 : Principe du canon à électrons	35
Figure 19 : Comparaison de la répétabilité des filtres réalisés au quartz et au contrôle optique pour un empilement d'une dizaine de couches.....	36
Figure 20 : Miroir de Bragg.....	37
Figure 21 : Illustration de la variation du signal optique en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche.....	38
Figure 22 : Schéma du processus de conception-réalisation d'un filtre avec le contrôle optique	39
Figure 23 : Montage du contrôle optique en réflexion face arrière.....	39
Figure 24 : Interprétation de l'indice de réfraction (n) et du coefficient (k) sur la lecture du signal optique	40
Figure 25 : Instabilité de la couche optique en suivant le signal lors de l'ouverture de l'enceinte	40
Figure 26 : Principe de fonctionnement du canon à ions	42
Figure 27 : Schéma électrique du principe du canon à ions RF	43
Figure 28 : Schéma du canon à ions de type Kaufman	44
Figure 29 : Bâti d'évaporation développé pour les filtres infrarouge (Bak 600) .	46

Figure 30 : Diffractogramme de la matière première de TiO ₂ vendue par le fournisseur. Les pics indexés correspondent à la phase rutile	50
Figure 31 : Configuration de départ de la machine de dépôt dédiée à la réalisation des filtres complexes	51
Figure 32 : Etapes chronologiques importantes lors du développement de la machine de dépôt pour les filtres complexes	56
Figure 33 : Durées des mises au point de chacun des paramètres lors du développement de l'enceinte d'évaporation pour les filtres complexes	57
Figure 34 : Canon à électrons exclusif au SiO ₂	57
Figure 35 : Schéma de la fusion inhomogène pour le TiO ₂ évaporé dans un large creuset	58
Figure 36 : Comparaison des monocouches de TiO ₂ évaporées du large creuset et du petit creuset, dans les mêmes conditions d'évaporation	59
Figure 37 : Mode de préchauffage de l'automate branché sur l'enceinte Leybold LH1100, dédiée aux filtres complexes	61
Figure 38 : Schéma de l'état de fusion de la matière première avec la source ..	62
Figure 39 : Schéma du remplissage de la source afin de conserver une homogénéité du flux de matière	63
Figure 40 : Réglage de la quantité d'oxygène à injecter sans assistance ionique (pas d'argon injecté)	66
Figure 41 : Images MEB de monocouches de TiO ₂ évaporées à des pressions différentes. Assistance ionique : $I = 140 \text{ mA}$ $U_{\text{beam}} = 160 \text{ V}$ $U_{\text{acc}} = 110 \text{ V}$	67
Figure 42 : Etude de la vitesse de pompage en fonction de la configuration de l'enceinte	67
Figure 43 : Configuration des deux persiennes	68
Figure 44 : Répétabilité du signal optique de monocouches de TiO ₂ avec la première persienne	69
Figure 45 : Répétabilité du signal optique de monocouches de TiO ₂ avec la nouvelle persienne.	69
Figure 46 : Influence de l'assistance ionique sur des monocouches de TiO ₂ (300 nm)	69
Figure 47 : Une étude pour le réglage des paramètres de l'assistance ionique Pression d'évaporation $P = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$	72
Figure 48 : Positionnement des lames de verre sur le dôme pour mesurer l'homogénéité	73
Figure 49 : Calcul du décalage en longueur d'onde suivant la position de la pièce sur le dôme	74
Figure 50 : Comparaison de la distribution du flux de matière suivant la position de la pièce sur le dôme en fonction des canons à électrons	74
Figure 51 : Inhomogénéité en indice sur le dôme	75
Figure 52 : Inhomogénéité en indice en fonction des réglages de l'assistance ionique	75
Figure 53 : Evolution du développement de la machine de dépôt	76
Figure 54 : Diffractogramme du témoin borosilicate	85
Figure 55 : Diffractogramme du silicium	85

Figure 56 : Image MEB, microscopique optique (Grossissement X 50) et image AFM du borosilicate	86
Figure 57 : Images MEB et microscope optique (Grossissement X 50) du silicium	87
Figure 58 : Spectre en transmission et indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde du borosilicate.....	87
Figure 59 : Spectre en transmission et constantes optiques en fonction de la longueur d'onde du silicium.	88
Figure 60 : Diffractogramme d'une monocouche de germanium déposée sur un substrat chauffé à 210°C.....	90
Figure 61 : Diffractogramme d'une monocouche de 1300 nm de germanium déposée sur un substrat chauffé à 300°C.	90
Figure 62 : Clichés MEB des monocouches de germanium déposées sur un substrat chauffé à 210°C à gauche, et à 300°C à droite	92
Figure 63 : Comparatif des constantes optiques de germanium théorique, évaporé sur un substrat chauffé à 210°C et à 300°C	93
Figure 64 : Diffractogramme d'une monocouche de CaF ₂	95
Figure 65 : Clichés MEB et image issus du microscope optique (GX500).....	95
Figure 66 : Indice de réfraction théorique du CaF ₂ et d'une monocouche épaisse (3,5 µm) déposée sur silicium, en fonction de la longueur d'onde	96
Figure 67 : Evolution temporelle du spectre en transmission d'une monocouche de CaF ₂ (épaisseur 3,5 µm).....	97
Figure 68 : Diffractogramme de la matière première et de la source.	99
Figure 69 : Diffractogramme de 600 nm de YF ₃ déposé sur du silicium à 210°C, vitesse d'évaporation 15 Å.s ⁻¹	99
Figure 70 : Diffractogramme d'une monocouche de YF ₃ déposée à 15 Å.s ⁻¹ à 300°C.....	100
Figure 71 : Diffractogramme d'une monocouche de YF ₃ déposée à 7Å.s ⁻¹ sur silicium chauffé à 300°C.....	101
Figure 72 : Monocouches de YF ₃ suivant l'épaisseur à une vitesse d'évaporation de 15 Å.s ⁻¹ et température du substrat à 210°C (microscope optique GX500) .	103
Figure 73 : Monocouche de 600nm de YF ₃ évaporée à 7 Å.s ⁻¹ . Température du substrat 210°C (microscope optique GX500).....	104
Figure 74 : Monocouches de YF ₃ température du substrat 300°C (microscope optique GX500).....	106
Figure 75 : Evolution temporelle des monocouches de YF ₃ évaporées sur un substrat chauffé à 210°C.....	108
Figure 76 : Modèle anisotropique uniaxial.....	109
Figure 77 : Evolution temporelle des monocouches de YF ₃ évaporées sur un substrat chauffé à 300°C.....	110
Figure 78 : Diffractogrammes de la matière première et de la source avec un décalage horizontal de 0 ,5°	113
Figure 79 : Diffractogramme d'une monocouche de BaF ₂ de 400 nm d'épaisseur déposée sur un substrat chauffé à 210°C	114

Figure 80 : Diffractogrammes des monocouches de BaF ₂ d'épaisseur 2 μm, 950 nm et 400 nm sur silicium. Décalage en Y de -1 (log[Intensity])	115
Figure 81 : Zoom du diffractogramme précédent afin d'illustrer la variation des largeurs à mi-hauteur en fonction de l'épaisseur de la monocouche	115
Figure 82: Monocouche de BaF ₂ d'épaisseur 400 nm évaporée sur un substrat chauffé à 210°C (microscope optique GX500)	116
Figure 83 : Monocouches de BaF ₂ évaporées sur un substrat chauffé à 300°C.	117
Figure 84 : Schéma de la loi de mélange simulant une rugosité de surface	118
Figure 85 : Indice de réfraction de monocouche de BaF ₂ en fonction de la longueur d'onde suivant l'épaisseur à 300°C et indice de réfraction à 210°C...	119
Figure 86 : Etat de surface de monocouches de SiO ₂ déposée sur silicium en fonction de la pression de dépôt. (Microscope optique GX200)	122
Figure 87 : Diffractogramme d'une monocouche de TiO ₂	124
Figure 88 : Image AFM d'une monocouche de 300 nm déposée sur borosilicate	124
Figure 89 : Etat de surface des monocouches de TiO ₂ en fonction de l'épaisseur.	126
Figure 90 : Représentation schématique des modèles physiques proposés.....	128
Figure 91 : Illustration des données expérimentales et simulées avec le modèle dense « single-layer » (a) simulé sur Ψ , (b) simulé sur Δ aux angles d'incidences 50°, 60°, 70°. La représentation montre les données suivant la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer [3.87-2.76] eV et la loi de dispersion de Cauchy [2.76-0.88] eV pour la monocouche de 15 nm.....	129
Figure 92 : Illustration des données expérimentales et simulées des deux modèles physiques (« single-layer » et « double-layer »), sur les mesures effectuées à 70° (a) simulation sur Ψ , (b) simulation sur Δ . La représentation montre les données suivant la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer [3.87-2.76] eV et la loi de dispersion de Cauchy [2.76-0.88] eV pour la monocouche de 100 nm	130
Figure 93 : Illustration des données expérimentales et simulées des trois modèles physiques (« single-layer », « inhomogeneous layer » et « double-layer »), sur les mesures effectuées à 70° (a) simulation sur Ψ , (b) simulation sur Δ . La représentation montre les données suivant la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer [3.87-2.76] eV et la loi de dispersion de Cauchy [2.76-0.88] eV pour la monocouche de 300 nm	131
Figure 94 : Indice de réfraction en fonction de l'énergie photonique pour le modèle dense et les deux lois de dispersion.....	132
Figure 95 : Comparatif de simulations d'un antireflet [3-5] μm associant le BaF ₂ à différents autres matériaux	135
Figure 96 : Simulation d'un filtre passe bande[5-6] μm correspondant à la gamme spectrale des lasers pulsés. Sélection des meilleurs matériaux d'indice faible suivant leur réponse optique	137
Figure 97 : Comparatif des filtres réalisés suivant le matériau et la température du substrat. Etude de la stabilité au cours du temps et de la réponse spectrale sans prendre en compte le substrat.	139

Figure 98 : Empilement associant le germanium au CaF_2 avec une couche de protection de YF_3	140
Figure 99 : Empilement associant le germanium au BaF_2	140
Figure 100 : Empilement associant $\text{Ge} + \text{YF}_3$ $T_{\text{substrat}} = 210^\circ\text{C}$	141
Figure 101 : Comparatif des filtres réalisés suivant le matériau et la température du substrat.....	143
Figure 102 : Filtre théorique en transmission avec des spécificités plus sévères. (Substrat silicium, semi-infini)	144
Figure 103 : Résultat des empilements sur un filtre antireflet $[8-14] \mu\text{m}$	146
Figure 104 : Etat de surface observé au microscope optique (G X 500) des différents essais. Température du substrat = 300°C	147
Figure 105 : Essais sur un empilement issu des études de la faisabilité du filtre compliqué. Spectres en transmission en fonction de différents paramètres de dépôt $T_{\text{substrat}} = 300^\circ\text{C}$	148
Figure 106 : Etat de surface des 10 premières couches de l'empilement réalisé en fonction de la température (G X 500).....	149
Figure 107 : Spectres en transmission des 10 premières couches du filtre réalisé en fonction de la température du substrat	149
Figure 109 : Empilement théorique du filtre antireflet 4 couches	151
Figure 108 : Illustration d'un filtre passe -bande	151
Figure 110 : Récapitulatif des essais pour la réalisation du filtre antireflet ($[450-700] \text{nm}$) déposé à l'aide du contrôle optique	153
Figure 111 : Récapitulatif des essais pour la réalisation du filtre antireflet ($[450-700] \text{nm}$) déposé à l'aide de la balance à quartz.....	154
Figure 112 : Spectres en transmission du filtre antireflet suivant la méthode d'arrêt des couches.	155
Figure 113 : Cliché MEB d'un empilement 4 couches. Coupé par "Cross-polisher"	156
Figure 114 : Spectres en transmission des premières couches de l'empilement	159
Figure 115 : Spectres en transmission de la deuxième partie du filtre.	160
Figure 116 : Schéma des découpages testé pour la réalisation du filtre complet	161
Figure 117 : essais du premier découpage pour l'empilement après la 2 ^o partie	162
Figure 118 : Spectre en transmission de la troisième partie de l'empilement, 2 ^o découpage.....	162
Figure 119 : Spectres en transmission de la quatrième partie de l'empilement, 2 ^o découpage.....	163
Figure 120 : Découpage de la partie 4 de l'empilement. Filtre réalisé dans l'empilement total des témoins positionnés sur le porte-échantillons au niveau des pièces.	164
Figure 121 : Spectres en transmission de la partie 5 de l'empilement	165
Figure 122 : Résultats des dernières parties de l'empilement. 1 ^o découpage...165	
Figure 123 : Spectres en transmission de la 6 ^o partie du filtre 2 ^o découpage ...166	

Figure 124 : Résultat du filtre complet sur un témoin positionné au bas du porte-échantillons	167
Figure 125 : Illustration des explications des écarts entre Théorie et Pratique du dernier essai déposé au centre du porte-échantillons	168

Tableaux

Tableau 1 : Photo des deux canons à électrons développés pour l'évaporation du TiO ₂	58
Tableau 2 : Caractérisation de plusieurs essais de préchauffage	65
Tableau 3 : Comparatif du signal optique en fonction de la pression suite au changement de la persienne.	69
Tableau 4 : Récapitulatif des caractéristiques des 2 substrats utilisés pour l'évaporation de monocouches et de filtres optiques.	88
Tableau 5 : Récapitulatif des calculs ellipsométriques utilisant le modèle de Cauchy isotrope et anisotrope pour les monocouches déposées sur un substrat chauffé à 210°C	109
Tableau 6 : Récapitulatif des calculs ellipsométriques utilisant le modèle de Cauchy isotrope et anisotrope pour les monocouches déposées sur un substrat chauffé à 300°C	111
Tableau 7 : Résumé des résultats ellipsométriques représentés par χ^2 (différence des moindres carrés) F-B : Loi de Forouhi-Bloomer et C : Loi de Cauchy.	131
Tableau 8: Illustration de découpage des couches de BaF ₂ sur un empilement antireflet [8-14] μm	145

Introduction Générale

Les traitements optiques de surface sous la forme de couches minces ont aujourd'hui une importance considérable car ce sont souvent eux qui conditionnent l'obtention des systèmes optiques les plus performants. Ces technologies de couches minces sont présentes dans différents domaines comme l'optoélectronique, la microélectronique, les télécommunications et aussi dans l'industrie du luxe, du textile, de papier, de l'automobile, de l'énergie solaire, de la biomédecine.

Kerdry est une société de services qui réalise des filtres optiques à façon concernant différents domaines. Elle produit des couches minces optiques et métalliques par évaporation sous vide. Dans le cadre de projets industriels innovants, la société doit accroître son domaine d'activité. Cette thèse a pour objectif le développement d'empilements métallo-diélectriques pour des applications optiques dans le domaine spectral $[0,3-15] \mu\text{m}$ et s'articule autour de deux projets.

Le premier est de pouvoir réaliser des filtres optiques dans le domaine de l'infrarouge $[2-15] \mu\text{m}$ avec des matériaux non toxiques et nouveaux pour la société (Ge, BaF_2 , CaF_2 , YF_3). Différentes simulations de plusieurs filtres montrent que ces fluorures ont un bon comportement optique, comparé à d'autres matériaux comme le LaF_3 ou CeF_3 . Leur sélection s'effectue ensuite en fonction de la qualité optique des filtres réalisés. Différentes conditions de dépôt sont alors testées pour trouver le ou les modes d'évaporation adéquats. Le but final est de s'assurer de la faisabilité des filtres infrarouge dans cette gamme spectrale avec ces matériaux.

Le second projet consiste à réaliser des filtres complexes pour différents domaines de haute technologie. Ces filtres sont constitués d'un empilement d'une centaine de couches avec des épaisseurs variant de 15 à 300 nm. Les matériaux utilisés sont le TiO_2 et SiO_2 . Pour réaliser ce projet, le développement d'une nouvelle machine de dépôt sera présenté depuis son installation jusqu'à son optimisation. La recherche des bons protocoles d'évaporation consiste à définir les meilleurs réglages de dépôt afin d'obtenir des filtres stables et de façon répétable. Le but final est d'accéder à la faisabilité de ces filtres avec les moyens de la société (c'est-à-dire ses propres enceintes d'évaporation) tout en prenant en compte les contraintes de production.

L'étude de la structure et de l'aspect de surface ainsi que les réponses optiques des monocouches et filtres déposés permet de lier les caractéristiques physiques aux caractéristiques optiques. Le but global de cette thèse est de comprendre l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés des couches afin d'optimiser les réglages des différentes machines de dépôt suivant les besoins.

Le premier chapitre expose plus en détail le contexte de la thèse. L'indice de réfraction, qui est un élément essentiel pour la conception et réalisation des filtres est défini ainsi que les différentes méthodes de détermination. Ensuite la conception d'un filtre optique est exposée. Les caractéristiques des filtres

classiques sont présentées. Enfin, la méthode de conception des filtres au sein de la société est expliquée.

Le second chapitre est consacré au développement des machines de dépôt de la société utilisées pour la réalisation des deux projets. Dans un premier temps chaque élément que constitue une machine d'évaporation est présenté avec la définition du rôle de chacun. Ensuite, à l'aide de différentes techniques de caractérisation, nous verrons comment les paramètres de dépôt comme la pression, le préchauffage du matériau avant évaporation, les réglages de l'assistance ionique... influent sur la microstructure et les propriétés optiques des monocouches de TiO_2 et SiO_2 .

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation des monocouches de chacun des matériaux cités. Dans un premier temps, les conditions d'utilisation de chaque instrument de mesure sont présentées. Ensuite, nous verrons comment la température de dépôt et l'épaisseur des monocouches influent sur le mode de croissance des matériaux utilisés dans le domaine de l'infrarouge. Nous verrons également l'influence de la pression de dépôt sur les monocouches de SiO_2 et enfin comment l'indice de réfraction évolue en fonction de l'épaisseur pour les monocouches de TiO_2 .

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à la réalisation des filtres. Nous verrons comment les matériaux ont été sélectionnés pour la réalisation de filtres infrarouge. A travers ces deux projets, nous démontrerons les raisons pour lesquelles l'optimisation des réglages des conditions de dépôt s'effectue en fonction des spécifications des filtres demandées. L'étude des résultats des filtres complexes réalisés en fonction des différentes conditions de dépôt est exposée. Enfin, le résultat final est discuté.

Chapitre 1
Contexte général
de la
Thèse

Ce chapitre présente un historique des avancées optiques et techniques des traitements en couches minces. Le contexte général de la thèse est développé plus précisément. Ensuite, les propriétés optiques avec les définitions puis la conception des filtres sont expliquées. Les méthodes utilisées sont exposées précisément. Enfin, le protocole de comparaison entre la conception du filtre théorique et le filtre réalisé est traité

1 Historique

Les découvertes effectuées sur la compréhension du comportement de la lumière, ajoutées aux modes calculatoires des mathématiciens Willebrord Snell (1621) et René Descartes (1637) puis de Augustin Jean Fresnel (1836) ont permis d'appréhender les fonctions des filtres (antireflet, miroir, passe bande) et de concevoir ces filtres. En 1873, James Clerk Maxwell définit la lumière comme étant une onde électromagnétique. Ses équations sont encore aujourd'hui la base des conceptions de filtres calculés quelle que soit la longueur d'onde.

Historiquement, une accélération sur l'évolution des traitements optiques s'est effectuée dans les années 1930 (Fig. 1), due principalement aux progrès des systèmes de pompage pour l'évaporation sous vide. En parallèle, de nouveaux besoins ont été créés (évolution des objectifs pour les appareils photo, télescopes, binoculaires, différentes applications militaires) où les systèmes optiques deviennent de plus en plus complexes mettant en évidence le besoin de filtres antireflets. En 1936, Geffcken réalisait le premier filtre métallo-diélectrique [1].

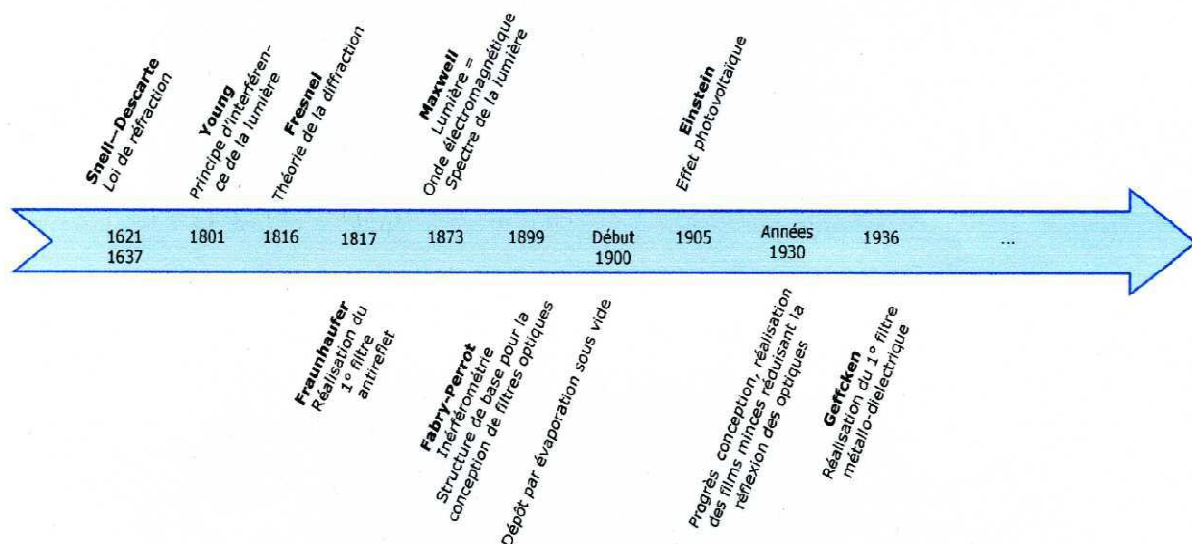


Figure 1 : Frise chronologique des progrès en optique et au niveau de la réalisation d'empilement de couches minces jusqu'à fin des années 30

Les traitements optiques de surface sont devenus incontournables dans de très nombreux domaines d'applications. Par exemple, les besoins ont fortement augmenté lors de la création des premiers lasers. Effectivement, la création de ceux-ci a nécessité des optiques à différentes longueurs d'onde. Un second progrès au niveau des couches minces s'est effectué en parallèle pour répondre aux besoins de la course à la miniaturisation lors des progrès de la microélectronique. Les couches minces sont donc une réponse à plusieurs domaines de recherche. Aussi, les progrès des techniques de caractérisation des matériaux ouvrent aux couches minces d'autres applications concernant différentes propriétés optiques, électroniques, de tenue aux flux laser, d'élasticité ...

2 Contexte de la thèse

La société Kerdry [2] est une société de services réalisant des filtres métallo-diélectriques. Les méthodes de dépôt utilisées sont physiques (pulvérisation cathodique, effet joule, canon à électrons avec et sans assistance ionique). Son parc de 12 machines et ses capacités à s'adapter à la géométrie des différentes pièces de production permet de réaliser des dépôts sur tout support, allant des fibres optiques de quelques μm jusqu'à la production de miroirs de 1,5 m de diamètre. La société possède également un service de photolithographie et des instruments de caractérisation comme des spectromètres pour le visible et l'infrarouge, un profilomètre mécanique, différents microscopes dont un microscope optique interférentiel. L'essentiel de l'activité de Kerdry est donc de réaliser des filtres à façon en s'adaptant à tout substrat (nature et géométrie). Par exemple, pour une nouvelle pièce ou échantillon, ceci se décline par la conception et réalisation du filtre afin de s'assurer de sa faisabilité, puis de la conception mécanique d'un porte-échantillons adapté, d'une mise en œuvre d'un nouveau procédé de nettoyage et d'un prototypage du dépôt. La maîtrise de toutes ces étapes valide le passage ou non à la production industrielle. Les filtres sont réalisés par exemple pour l'industrie du luxe, pour des applications spatiales, militaires et pour le domaine des télécommunications. D'autres dépôts sont réalisés pour la conception de capteurs. Les domaines d'applications sont donc très vastes. La société répond à un cahier des charges précis, défini par le client. Généralement, les pièces traitées correspondent à un composant d'un produit final. Ce produit est souvent inconnu pour des raisons de protection industrielle.

Au vu de l'évolution du marché, en rapport avec les avancées technologiques, la société souhaite élargir son domaine d'activité. Aussi, le développement des différentes applications exige de plus en plus de traitements ayant des caractéristiques extrêmes ou très spéciales. De plus, la société veut améliorer ses connaissances dans la compréhension de la croissance de couches lors de la réalisation des filtres. A ce titre, un contrat de recherche CIFRE a été signé avec l'université de Rennes 1. En effet, les différentes techniques de

caractérisation alors accessibles (Diffraction des rayons X, analyse en dispersion d'énergie microscopie électronique à balayage, ellipsométrie) vont permettre pour la première fois d'observer l'état de surface et la microstructure des monocouches et empilements réalisés par la société. Ces différentes études ont pour but de relier les propriétés optiques des couches à l'état de surface et de comprendre l'influence des conditions de dépôt sur les caractéristiques physiques et optiques des couches. Ces travaux permettront d'améliorer le réglage des paramètres de dépôt afin de réaliser des filtres de spécifications plus sévères ayant des marges d'erreur restreintes.

Ces recherches effectuées pour établir l'effet des paramètres de dépôt sur la microstructure et les propriétés optiques des monocouches et empilements s'articulent autour de deux projets, le projet « Filtres infrarouge » et le projet nommé « Filtres complexes ».

2.1 Projet « Filtres infrarouge »

En 2010, les filtres fabriqués par la société Kerdry étaient réalisés dans une gamme spectrale [300-2000] nm. Pour anticiper et répondre à la demande du marché s'ouvrant toujours sur de nouvelles applications, la société Kerdry a souhaité élargir sa gamme spectrale de filtres optiques et réaliser des filtres dans le domaine de l'infrarouge moyen [2-15] μm . En effet, la demande s'accroît autour de cette gamme pour la réalisation de différents systèmes optiques (capteurs de différents gaz par exemple) [3] [4]. Différents filtres optiques sont aussi nécessaires pour la création de caméras infrarouge dans le domaine militaire [5]. De plus, de nombreux lasers [6] [7] ont été mis au point à différentes longueurs d'onde dans l'infrarouge moyen (comme le laser CO_2 émettant à 10,6 μm [8]), entraînant la nécessité de nombreuses optiques dans les longueurs d'onde respectives à chaque gamme spectrale de chacun des lasers.

Une étude de matériaux transparents dans cette gamme, nouveaux pour la société, est nécessaire. Aussi, la société Kerdry souhaite n'utiliser que des matériaux très peu toxiques afin de devancer les nouvelles directives européennes (Projet RoHS) [9], ce qui en fait un projet innovant. Une recherche bibliographique sur l'étude de la toxicité et sur la conception des filtres a été effectuée au cours de mon stage de Master 2 (Nanosciences, Nanotechnologie, Université de Rennes 1) [10]. Cette étude a permis de sélectionner quatre matériaux (Ge, CaF_2 , YF_3 , BaF_2) susceptibles de répondre aux attentes des clients et aux contraintes de production que s'impose la société Kerdry. Au commencement de la thèse, les quatre matériaux sont totalement nouveaux pour la société. Leur comportement, les paramètres de dépôt et la faisabilité de ces filtres avec ces matériaux choisis pour leur faible toxicité sont inconnus. En fonction des contraintes de production de la société, deux machines de dépôt ont été consécutivement développées pour la réalisation de filtres dans l'infrarouge moyen. Ces matériaux ont été caractérisés en fonction des paramètres de dépôt testés (vitesse d'évaporation, température des substrats, épaisseurs des

monocouches) afin d'étudier leur type de croissance et de définir des réglages adaptés aux cahiers des charges des clients.

L'étude de chacun des matériaux est développée au chapitre 3. La réalisation des filtres dans cette gamme spectrale s'est dans un premier temps portée sur des filtres simples dans la gamme [2-8] μm . Ensuite l'étude a convergé vers la réalisation de filtres plus complexes (c'est-à-dire ayant un nombre de couches plus conséquent et contenant des couches d'épaisseurs variées) sur une gamme spectrale plus large [1-14] μm . Bien que ces filtres soient réalisés dans la gamme de l'infrarouge moyen et puissent être complexes, pour des soucis de clarté et afin de mieux discerner les deux projets, la totalité de ces filtres réalisés sont nommés « Filtres infrarouge ».

2.2 Second projet : Filtres complexes

L'avancée des applications entraîne également la réalisation de filtres complexes. La gamme spectrale de ce type de filtre étudié est de [300-1200] nm. Les spécificités sévères engendrent des difficultés de conception et de réalisation. Pour répondre aux exigences, les empilements sont constitués d'un nombre conséquent de couches (environ une centaine) dont les épaisseurs varient de 15 à 300 nm.

Les matériaux utilisés sont le SiO_2 et le TiO_2 . Ces matériaux sont bien connus par la société. De nombreux travaux sont également cités dans la littérature [11], bien que nos conditions de dépôt soient différentes [12] [13]. Ce projet est innovant et très difficile à plusieurs titres : premièrement à concevoir au vu des spécificités demandées, puis à réaliser car il nécessite une maîtrise des paramètres de dépôt pour chaque épaisseur des couches, une maîtrise sur l'arrêt de la croissance des couches et une connaissance des propriétés optiques en fonction du matériau et de l'épaisseur. L'étude des monocouches est présentée au chapitre 3 (Chap3 § 4), l'étude de ces filtres complexes au chapitre 4 (Chap. 4 § 2.2). Ces filtres sont donc naturellement nommés « Filtres complexes ».

Le but de ce projet est de s'assurer de la faisabilité de ces filtres, avec les moyens de la société. Une machine de dépôt a été acquise par la société pour la réalisation de ces filtres. Cette machine a des caractéristiques différentes des autres enceintes de dépôt du parc, par sa constitution et sa géométrie interne. Le développement de cette machine débute au départ de cette thèse. Les paramètres de dépôt doivent être définis et optimisés. La composition de l'enceinte est aussi révisée. Dans un premier temps, les réglages sont déterminés afin d'obtenir des monocouches stables, répétables et ayant des bonnes propriétés optiques. En définitive, le développement doit être adapté en fonction de la complexité du filtre à réaliser, par rapport, notamment, à la difficulté à réaliser et à caractériser des couches très fines (15 nm) (Chap. 3 § 4.2). L'évolution des résultats du filtre complexe en fonction des réglages de dépôt et des avancées des connaissances sur les propriétés optiques est présentée au chapitre 4 (Chap.4 § 2.2).

2.3 Objectif global

Les différentes études réalisées au cours de ces deux projets permettent de comprendre l'influence des conditions de dépôt sur la microstructure des couches réalisées. Relier chacun des paramètres de dépôt aux caractéristiques physiques elles-mêmes liées aux caractéristiques optiques permet d'optimiser le réglage des paramètres des autres enceintes de dépôt. Un projet global englobe donc les deux projets présentés ci-dessus. Aussi, le développement des machines d'évaporation doit être réfléchi en prenant en compte les contraintes de production. La finalité de ces travaux est de lancer la production de ces nouveaux produits. C'est pourquoi cette thèse s'est essentiellement déroulée au sein de l'entreprise (95% du temps). Cette thèse répond donc à un réel projet industriel.

3 Comportement de la lumière

En 1801, Thomas Young a montré le caractère ondulatoire de la lumière. A l'origine, l'expérience consistait à percer dans une feuille de bristol deux fentes (S1 et S2) de très faible largeur ($< 0,1\text{mm}$) et très rapprochées (distance $< 1\text{mm}$). En plaçant le bristol contre l'œil, Young regardait une source « ponctuelle » et monochromatique (Fig. 2). Un système d'anneaux (Fig. 3) sur lequel apparaissait une série de franges brillantes et sombres était observé sur l'écran.

L'arrivée des lasers qui sont des sources ponctuelles, à la fois monochromatiques et très intenses a considérablement facilité l'expérience.

Si l'une des fentes est masquée, nous observons sur l'écran l'image floutée de la fente. Lorsqu' aucune des deux fentes n'est masquée, le résultat escompté serait de voir la projection de ces deux fentes sur l'écran (qui indiquerait un caractère corpusculaire de la lumière) mais nous obtenons des raies qui sont les franges d'interférences, résultat typique de deux ondes qui se chevauchent.

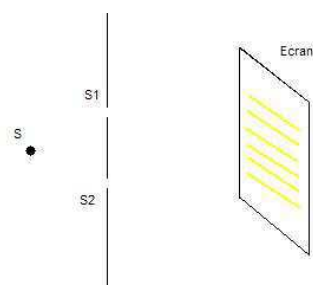


Figure 2 : Schéma de l'expérience des fentes de Young

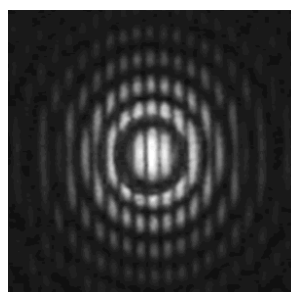


Figure 3 : Résultat de l'expérience des fentes de Young, nous observons des interférences constructives et destructives

L'expérience de Young a montré que deux rayons lumineux s'additionnent (franges brillantes, les ondes sont en phase) ou s'annulent (frange sombre, les ondes sont en déphasage) lorsqu'ils sont mis en relation, prouvant ainsi la nature ondulatoire de la lumière.

L'intensité d'interférence s'écrit :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (1)$$

I_1 et I_2 sont les intensités des sources ponctuelles (S_1 et S_2). φ_1 et φ_2 sont les déphasages des deux sources

- Lorsque l'intensité lumineuse est maximale (frange brillante), ($\varphi_1 - \varphi_2 = 2p\pi$), l'interférence est constructive : $I = I_1 + I_2 + \sqrt{I_1 I_2}$
- Lorsque l'intensité lumineuse est minimale (frange sombre), ($\varphi_1 - \varphi_2 = p\pi$) l'interférence est destructive : $I = I_1 + I_2 - \sqrt{I_1 I_2}$

Lorsque la source est incohérente, le déphasage est aléatoire.

Le chemin optique δ s'exprime par le déphasage :

$$\delta = \frac{\lambda(\varphi_1 - \varphi_2)}{2\pi} \quad (2)$$

λ , longueur d'onde du faisceau lumineux incident

La conception des empilements optiques établie en fonction de l'épaisseur de chacune des couches et du nombre de celles-ci est effectuée en utilisant ce phénomène d'interférences suivant les spécifications souhaitées.

En 1865, Maxwell formula une grande synthèse de tous les phénomènes électriques et magnétiques et proposa quatre équations (« les équations de Maxwell ») :

$$\text{div } \vec{E} = \rho / \varepsilon \quad (3)$$

$$\text{rot } \vec{E} = -d\vec{B}/dt \quad (4)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0 \quad (5)$$

$$\text{rot } \vec{B} = \mu \vec{j} + \mu \varepsilon d\vec{E}/dt \quad (6)$$

\vec{E} est le champ électrique, \vec{B} est le champ magnétique. ρ la densité de charge, \vec{j} la densité de courant de conduction. ε et μ sont la permittivité et perméabilité relative.

L'écriture de l'onde électromagnétique considère le ralentissement de l'onde dû à la présence de matière au sein du milieu de propagation avec :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (7)$$

$$\mu = \mu_r \mu_0 \quad (8)$$

ε_0 et μ_0 sont respectivement la permittivité et la perméabilité du vide, reliées par la relation :

$$\mu_0 \varepsilon_0 c^2 = 1 \quad (9)$$

ε_r et μ_r sont la permittivité et perméabilité propre au matériau, c est la célérité de la lumière dans le vide.

En combinant ces équations, il montre qu'une onde électromagnétique se déplace à la vitesse de la lumière et possède toutes les propriétés de la lumière. Cette dernière est donc une onde électromagnétique. Ainsi, une onde plane polarisée se propageant suivant la direction z à la vitesse v s'écrit :

$$\vec{E} = E \exp [i\omega(t - z/v)] \quad (10)$$

E est l'amplitude du champ électrique, ω est la fréquence angulaire de l'onde plane.

L'intensité lumineuse dépend alors de la composante du champ électrique et du matériau traversé d'indice de réfraction n (défini § 3.4) :

$$I = n |\vec{E}|^2 \quad (11)$$

En prouvant ceci, le spectre électromagnétique est établi, où la lumière visible n'est qu'une petite gamme (Fig. 4).

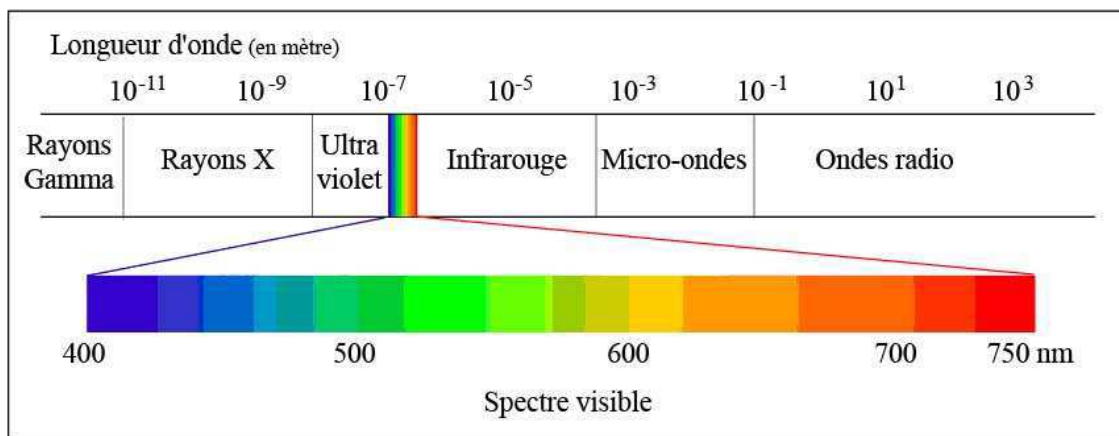


Figure 4 : Spectre électromagnétique

La polarisation de la lumière est une autre propriété souvent utilisée dans notre cas, pour calculer les propriétés optiques des couches minces. La

polarisation caractérise l'orientation du champ électrique dans le plan perpendiculaire à la propagation. La direction p est parallèle au plan d'incidence et la direction s est perpendiculaire au même plan d'incidence comme l'illustre la figure 5. La lumière polarisée peut être produite de diverses façons. Par exemple, elle peut être polarisée en envoyant un faisceau incident sur une surface réfléchie selon un certain angle [14].

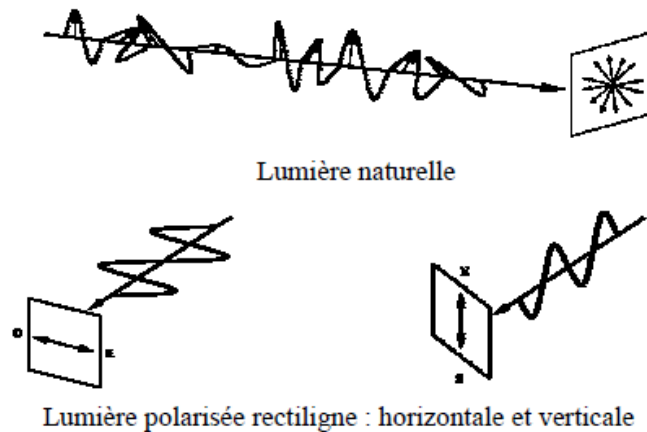


Figure 5 : Illustration de la polarisation de la lumière

3.1 Dioptr

La loi de Snell-Descartes décrit le phénomène de réfraction comme :

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad (12)$$

n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des milieux traversés. θ_i est l'angle entre la normale au plan et le faisceau lumineux incident. θ_t est l'angle du faisceau transmis avec la normale au plan (Fig. 6).

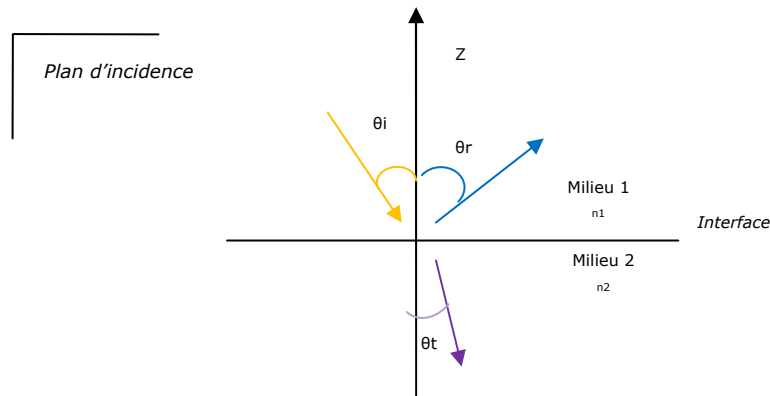


Figure 6 : Phénomène de réfraction lorsque la lumière traverse une interface entre deux milieux.

Le vecteur d'onde transmis n'a pas la même direction que le vecteur d'onde incident dû à la nature différente du milieu. C'est le phénomène de réfraction [15].

Les relations entre le facteur de réflexion d'une surface et l'indice du milieu ont été établies par Fresnel, pour désigner le phénomène de la réflexion sur un diélectrique.

Pour un faisceau incident sur l'interface entre deux milieux d'indices n_1 et n_2 , le facteur de réflexion dépend de la polarisation, p et s. Les facteurs de réflexion et transmission correspondants sont donnés par :

$$R = \frac{n_1 |\vec{E}_{\text{réfléchi}}|^2}{n_1 |\vec{E}_{\text{incident}}|^2} = rr^* \quad (13)$$

$$T = \frac{n_2 |\vec{E}_{\text{transmis}}|^2}{n_1 |\vec{E}_{\text{incident}}|^2} = \frac{n_2}{n_1} tt^* \quad (14)$$

$$r(p) = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \text{ et } t(p) = \frac{2n_2 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (15)$$

$$r(p) = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \text{ et } t(p) = \frac{2n_2 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (16)$$

Sous incidence normale, le facteur de réflexion et de transmission est identique pour les deux polarisations :

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (17)$$

$$T = \frac{4n_1 n_2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (18)$$

3.2 Monocouche

A la traversée des milieux, la réflexion subit un déphasage qui est lié au chemin optique parcouru (multiplié par 2 pour un aller-retour)

$$\varphi = \frac{4\pi n d \cos \theta_t}{\lambda} \quad (19)$$

Avec n l'indice de réfraction de la couche mince, d l'épaisseur de cette couche mince et θ se déduit de la relation de Snell-Descartes.

En prenant le modèle des lames à faces parallèles [16] (Fig. 7), nous devons prendre en compte les réflexions multiples décrites par la relation de Stokes (Eq. 20) :

$$r_{12}^2 + t_{21}t_{12} = 1 \text{ et } r_{21} = -r_{12} \quad (20)$$

Si les milieux ne sont pas absorbants, avec ce phénomène des réflexions multiples, la lumière réfléchie d'une lame à faces parallèles est la somme des amplitudes complexes de chaque onde réfléchie :

a_i est l'amplitude du faisceau incident. φ le déphasage de l'onde à travers la lame.

1° onde réfléchie : $a_i r_{12}$

2° onde réfléchie : $a_i r_{23} t_{12} t_{21} e^{-j\varphi}$

De la même façon, pour la transmission :

1° onde transmise : $a_i t_{12} t_{23}$

2° onde transmise : $a_i r_{21} r_{23} t_{12} t_{23} e^{-j\varphi}$

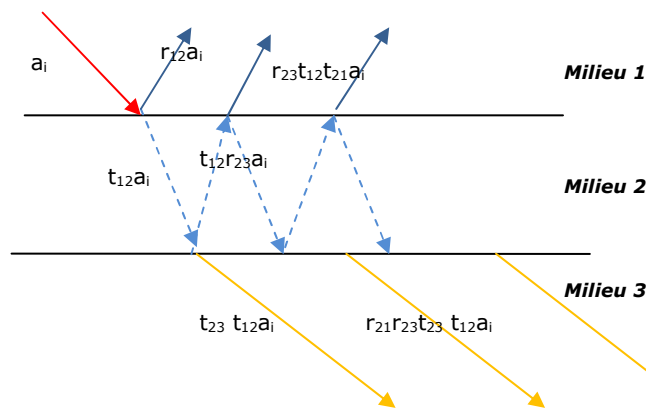


Figure 7 : Réflexions multiples à travers une lame à faces parallèles

En associant ces relations à la loi de Snell-Descartes (Eq. 12) les coefficients de Fresnel deviennent, en incidence normale pour un tel système à trois milieux (Fig. 8) :

$$r = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-2j\varphi}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-2j\varphi}} \quad \text{avec } r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (21)$$

$$t = \frac{t_{01} t_{12} e^{-2j\varphi}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-2j\varphi}} \quad \text{avec } t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad (22)$$

Avec les équations de Maxwell, en décrivant le faisceau par une onde électromagnétique :

$$r = \frac{E_0^-}{E_0^+} \quad (23)$$

$$t = \frac{E_2^+}{E_0^+} \quad (24)$$

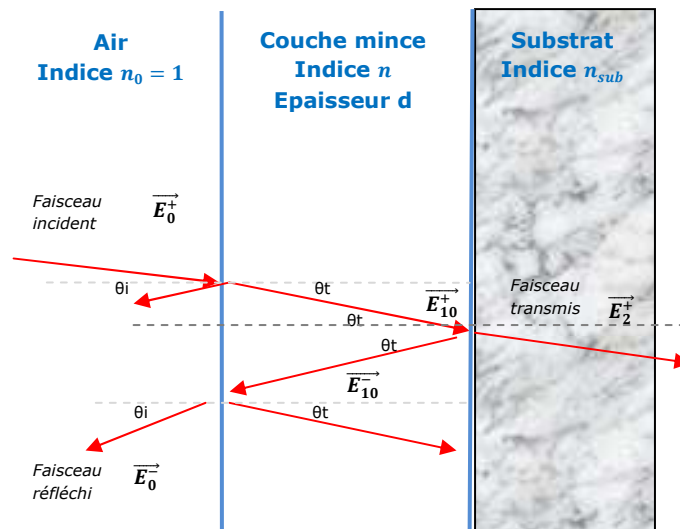


Figure 8 : Transmission et réflexion d'un faisceau à travers une monocouche

Un système matriciel peut être déterminé à chaque interface :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ n_0 \end{pmatrix} + r \begin{pmatrix} 1 \\ -n_0 \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ n_2 \end{pmatrix} \text{ avec } M = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \frac{1}{n_1} j \sin \varphi \\ j n_1 \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (25)$$

En associant la réflexion à travers une couche et le phénomène des interférences énoncées par Young, nous avons, pour un matériau non absorbant :

- Lorsque la couche est très fine, les deux réflexions sont presque en phase.
- Lorsque la couche est plus épaisse (épaisseur optique de $\lambda/4$), le déphasage devient proche de π entre r_1 et r_2 , ce qui donne une réflexion résiduelle minimum (interférence constructive).
- Si la couche croît encore, jusqu'à une épaisseur optique de $\lambda/2$ le déphasage est de 2π et la réflexion est équivalente à celle du substrat (interférence destructive).

C'est pourquoi, plus une couche est épaisse, plus le spectre en transmission ou réflexion aura des oscillations correspondant aux interférences. Ces propriétés interférentielles sont utilisées pour réaliser un filtre antireflet, ou au contraire un miroir. Ces deux propriétés peuvent être associées sur un même filtre suivant différentes longueurs d'onde, en influant sur le déphasage en fonction de l'épaisseur de chacune des couches.

3.3 Empilements

Avec le système matriciel [17], l'écriture de l'onde électromagnétique incidente réfléchiée et transmise se généralise :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \frac{1}{2n_0} \begin{pmatrix} n_0 & 1 \\ n_0 & -1 \end{pmatrix} M_1 M_2 \dots M_{N-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_N & -n_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_N^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (26)$$

$$\text{Avec } M_\alpha = \begin{pmatrix} \cos \varphi_\alpha & \frac{1}{n_\alpha} j \sin \varphi_\alpha \\ j n_\alpha \sin \varphi_\alpha & \cos \varphi_\alpha \end{pmatrix} \quad (27)$$

Où $\varphi_\alpha = \frac{2\pi n_\alpha e_\alpha}{\lambda}$, n_α et e_α l'indice de réfraction et l'épaisseur physique de la couche mince.

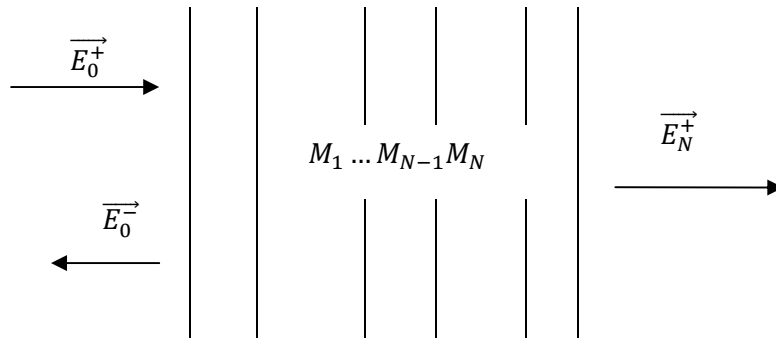


Figure 9 : Empilement schématisé par le système matriciel d'Abeles

3.4 Indice de réfraction

3.4.1 Définition

L'indice de réfraction est défini comme le rapport de la célérité de la lumière dans le vide (c) par rapport à la vitesse de la lumière (v) dans le milieu que traverse le faisceau lumineux.

L'indice complexe est noté :

$$N = c/v = n - ik \quad (28)$$

N est nommé l'indice de réfraction complexe, n l'indice de réfraction réel (ou simplement indice de réfraction) et k est le coefficient d'extinction. N varie en fonction de la longueur d'onde λ .

L'indice est relié aux caractéristiques du matériau par les relations :

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_r \mu_r \quad (29)$$

$$2nk = \frac{\mu_r \sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (30)$$

Où σ est la conductivité électrique du matériau.

La loi de Beer Lambert exprime l'absorption d'un faisceau lumineux dans un milieu absorbant :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \varphi} \quad (31)$$

T est la transmission, I l'intensité du faisceau transmis, I_0 l'intensité du faisceau incident, α le coefficient d'absorption et φ le chemin optique. Le coefficient d'extinction k est relié au coefficient d'absorption α par la relation :

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (32)$$

Avec le module du vecteur d'onde défini par $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$ et la définition de l'indice de réfraction, l'expression de l'onde électromagnétique définie par Maxwell devient :

$$\vec{E} = |\vec{E}| \exp [-(2\pi k/\lambda)z] \exp i[\omega t - (2\pi n/\lambda)z] \quad (33)$$

L'amplitude de l'onde diminue de $1/e$ au bout d'une distance de $\lambda/2\pi k$. Ainsi, plus le coefficient d'extinction sera grand, c'est-à-dire plus la couche sera absorbante, plus l'amplitude de l'onde diminuera en fonction de l'épaisseur de la couche. (Ce phénomène est observé avec un contrôle optique in situ (Chap. 2 § 1.3.3).)

Le changement de phase est dépendant de la distance optique nz , à savoir, de la nature du matériau et de l'épaisseur de la couche.

3.4.2 Extraction des propriétés optiques

Pour nos applications, dans la plupart des cas, nous nous intéressons aux propriétés optiques des matériaux dans leur gamme de transparence.

L'indice de réfraction n'est pas un paramètre ajustable lors de la conception des filtres optiques mais est une donnée fondamentale pour leur conception et réalisation. Cependant, comme nous le verrons au chapitre 2, l'indice de réfraction d'une couche dépend des conditions de dépôt. Il est nécessaire de pouvoir le déterminer dès qu'un paramètre de dépôt (pression, vitesse d'évaporation, préchauffage, puissance du canon à ions...) est changé. Il n'existe pas de méthode directe pour calculer les propriétés optiques d'un matériau. Il est impossible de déterminer une équation analytique simple exprimant l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et l'épaisseur de la couche à étudier en fonction des propriétés optiques du substrat (n_{sub} , k_{sub}) et

des spectres mesurés en transmission et réflexion. La difficulté est due à la variation des propriétés optiques en fonction de la longueur d'onde. Les constantes optiques stables doivent reproduire les résultats mesurés avec une précision satisfaisante mais aussi avoir un rôle de prédiction fiable, ceci assure le bon résultat des calculs par rapport au filtre à réaliser. La calibration des instruments de mesure est aussi une étape cruciale pour extraire correctement les constantes optiques. Des petites erreurs de mesures peuvent avoir de lourdes conséquences dans le calcul du coefficient d'extinction k . Les substrats eux-mêmes doivent être appropriés pour la qualité des mesures. Le substrat doit être transparent dans la même gamme que la monocouche à traiter et il est donc choisi en conséquence. Les données du substrat calculées au préalable doivent parfaitement correspondre à la mesure du substrat nu car une erreur sur le substrat provoquera une erreur dans le calcul des propriétés optiques de la couche mince [18]. Le modèle des lames à faces parallèles est utilisé en s'appuyant sur les mesures des spectres en transmission et en réflexion.

Pour extraire les constantes optiques du substrat, la fonction inverse est utilisée. n_{sub} et k_{sub} sont exprimés en fonction des spectres mesurés en transmission et réflexion et de l'épaisseur du substrat.

D'après les équations de Stokes et Fresnel :

$$n_{sub} = \left[\frac{1+r}{1-r} \right] \left\{ 1 - \left(\frac{1-r}{1+r} \right)^2 (1 + k_{sub}^2) \right\} \quad (34)$$

$$k_{sub} = -\frac{\lambda}{4\pi d_{sub}} \ln \left(\frac{R_{sub} - r}{r T_{sub}} \right) \quad (35)$$

$$r = \frac{(T_{sub}^2 + 2) - (R_{sub}^2 - 1)^2}{2(2 - R_{sub})} - \sqrt{\left(\frac{(T_{sub}^2 + 2) - (R_{sub}^2 - 1)^2}{2(2 - R_{sub})} \right)^2 - \frac{R_{sub}}{2 - R_{sub}}} \quad (36)$$

De plus, si nous travaillons dans la gamme de transparence du matériau et que le substrat est faiblement absorbant dans cette gamme :

$$R_{sub} + T_{sub} = 1 \quad (37)$$

$$n_{sub} = \frac{\sqrt{1 + T_{sub}} + \sqrt{R_{sub}}}{\sqrt{1 + T_{sub}} - \sqrt{R_{sub}}} \quad (38)$$

En ce qui concerne l'extraction des constantes optiques d'une monocouche, dans la plupart des méthodes utilisées, il est nécessaire d'établir un algorithme pour effectuer la fonction inverse. En effet, il est possible de définir le facteur de transmission et/ou le facteur de réflexion en fonction de l'indice de réfraction, mais l'inverse est difficile dû à la variation en fonction de la longueur d'onde.

Les méthodes pour déterminer les propriétés optiques les plus couramment utilisées sont l'ellipsométrie et la spectrométrie. L'ellipsométrie permet d'accéder aux propriétés de la monocouche (n , k , d) en utilisant les propriétés de polarisation de la lumière associée à un choix de lois de dispersion. Le modèle de calcul est déterminé en fonction de la nature du matériau, de la bande spectrale (si nous désirons connaître l'indice au bord du gap optique ou non). La vérification des calculs et le choix des modèles sont assistés par la méthode des moindres carrés. Par exemple, il existe de nombreux modèles basés sur le modèle de l'oscillateur comme celui de Tauc-Lorentz. Les modèles de Cauchy et de Sellmeier sont très connus pour calculer l'indice de réfraction des matériaux transparents dans la gamme du visible proche infrarouge [19] ([400-2000] nm).

Avec la diversité croissante des applications des couches minces, associées aux avancées techniques et technologiques, différents travaux de recherches ont été réalisés pour déterminer l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et l'épaisseur de la monocouche d , à partir des spectres en transmission et réflexion. Ces différentes méthodes montrent toutes la nécessité d'écrire un algorithme (souvent algorithme de Newton) pour avoir la fonction inverse car le facteur de transmission et de réflexion sont déterminés avec les relations de Fresnel en fonction de n , k et d .

Au milieu des années 1930, Goos [20] mesure le système en transmission, réflexion et également en réflexion face arrière permettant ainsi d'éliminer, dans les calculs, les réflexions multiples dans le substrat. Ensuite il calcule l'épaisseur de la monocouche en déterminant la masse de matière déposée par cm^2 . Cette méthode n'est pas très précise. Les constantes n et k sont déterminées en utilisant les relations de Fresnel en incidence normale.

P. Sharlandjiev et P. Gushterova [21] expriment les propriétés optiques de la monocouche avec le système matriciel d'Abeles en partant des spectres en transmission et réflexion. Les mesures sont également réalisées en incidence normale donc n'utilisent pas la polarisation de la lumière. Ils expriment ainsi le facteur de transmission et de réflexion du modèle à trois milieux (l'air comme milieu incident, la monocouche puis le substrat). Ils complètent ensuite leurs calculs en prenant en considération l'épaisseur du substrat, c'est-à-dire les réflexions multiples. L'indice de réfraction du substrat est connu et doit être très peu absorbant. Ainsi, ils peuvent simplifier les relations obtenues avec $k \ll 1$. Une loi de dispersion pour semi-conducteur amorphe type Cauchy est utilisée pour définir n et k . Ainsi, ils obtiennent les caractéristiques exactes de la matrice exprimant le facteur de transmission et de réflexion en fonction des constantes optiques n et k . Enfin, ils écrivent un algorithme pour obtenir la fonction inverse.

D'autres utilisent la polarisation de la lumière [22]. Les facteurs de transmission et de réflexion sont mesurés à différents angles. Une analyse inverse et la méthode des moindres carrés sont utilisées pour s'approcher du résultat. Avec les relations de Fresnel, le système monocouche seul est défini dans un premier temps. L'effet des interférences est représenté par une somme infinie d'amplitudes. Ensuite, sont ajoutées au modèle les interfaces

(air/monocouche), (substrat/monocouche) et (substrat/air) en sommant les champs électriques des réflexions multiples du faisceau. Les composantes perpendiculaires du facteur de réflexion et de transmission du système peuvent être obtenues en sommant l'intensité des réflexions multiples. Enfin, la méthode de l'inversion est employée afin d'obtenir n , k et l'épaisseur de la monocouche. L'intérêt de mesurer à différents angles permet d'éviter les solutions multiples.

3.4.3 Méthode utilisée

Nous utilisons la méthode de l'enveloppe avec le logiciel Essential Macleod, [23]. En l'absence de dispersion, si la monocouche est suffisamment épaisse, nous voyons sur le spectre en transmission ou réflexion des extrema qui correspondent à un nombre entier de quart d'onde (Fig. 10) [24]. Ces extrema correspondent aux interférences constructives et destructives. Lors d'une mesure en réflexion, les minima d'amplitude correspondent à la réflexion du substrat nu. Connaissant parfaitement les constantes optiques du substrat, la hauteur des maxima peut être utilisée pour calculer les valeurs de l'indice de la monocouche correspondant à ces longueurs d'onde [24].

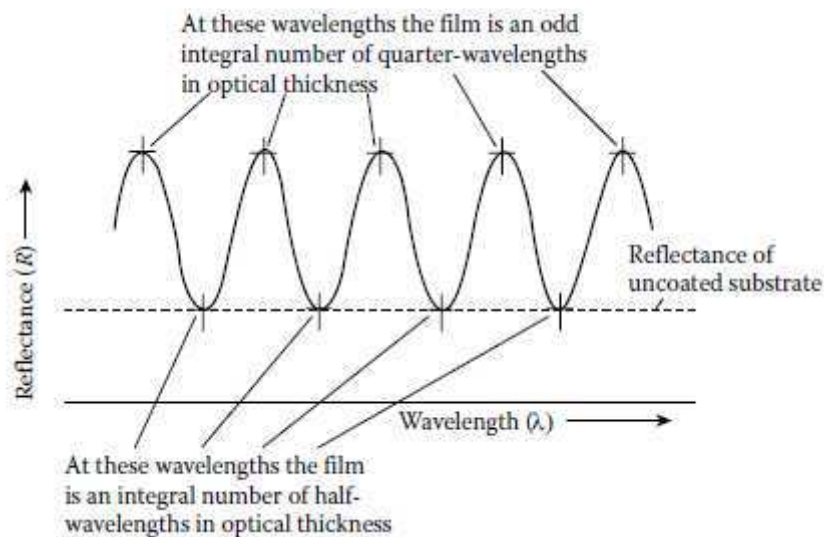


Figure 10 : Spectre en réflexion d'une monocouche idéale pour l'application de la méthode de l'enveloppe

En l'absence d'absorption, tous les maxima doivent être égaux ainsi que tous les minima qui correspondent alors à la réflexion du substrat non traité. Dans ce cas, les valeurs de R , T , $1/R$, et $1/T$ doivent coïncider. Nous obtenons donc l'indice de réfraction pour les longueurs d'onde correspondant à un quart d'onde.

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_m T_M} + \frac{n_s^2 + n_0^2}{2} \quad (39)$$

T_M est la transmission maximum, T_m la transmission minimum, n_s l'indice du substrat et n l'indice de réfraction de la couche à déterminer.

L'indice de réfraction n est donné par :

$$n = \left[N + (N^2 - n_0^2 n_{sub}^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (40)$$

Si le milieu incident est l'air, alors $n_0^2 = 1$ et nous obtenons :

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 n_s^2}} \quad (41)$$

Une fois l'indice de réfraction du film n déterminé, nous pouvons l'utiliser pour calculer α . L'épaisseur de la couche d est ensuite calculée depuis les longueurs d'onde correspondant aux différents extrema.

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2|\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1|} \quad (42)$$

λ_1 et λ_2 sont les longueurs d'onde correspondant à deux maxima ou deux minima successifs et n_1 et n_2 , les indices de réfraction de la couche correspondant à ces longueurs d'onde.

L'épaisseur fournit directement le coefficient d'extinction k par la relation suivante :

$$k = -\frac{\lambda}{4\pi d} \ln(x) \quad (43)$$

Avec $x = \frac{E_M - \sqrt{E_M^2 - (n^2 - 1)^2 (n^2 - n_s^2)}}{(n-1)^2 (n-n_s)^2}$ et $E_M = \frac{8n_s^2}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2)$

Pour extraire les constantes optiques de nos monocouches, nous utilisons cette méthode de l'enveloppe avec le logiciel Essential Macleod de la façon suivante :

Nous mesurons le spectre en transmission d'une couche déposée en fonction de la longueur d'onde. Cette monocouche doit être suffisamment épaisse afin d'obtenir assez d'oscillations (entre 300 et 500 nm pour le TiO_2 , 800 nm pour le SiO_2 car son indice de réfraction est plus faible et autour de 1 à 1,5 μm pour les matériaux utilisés dans les filtres infrarouge, car les longueurs d'onde dans cette gamme sont plus grandes ce qui nécessite une épaisseur plus importante ($(n \times e = x\lambda/4)$). Nous connaissons le substrat non traité. Nous définissons les extrema correspondant aux points quart d'onde et demi-onde. Le logiciel trace deux courbes enveloppes qui passent sur ces extrema. La base de cette technique est la supposition que ces courbes enveloppes peuvent être utilisées comme substitut des minima et maxima des facteurs de réflexion et transmission, quelle que soit la longueur d'onde. Pour cette méthode, l'épaisseur

de la couche n'est pas requise. La monocouche peut être modélisée simplement, intégrant une faible absorption définie par le coefficient k . Le meilleur avantage de cette technique est que les valeurs extraites des paramètres de la couche sont stables.

Nous extrapolons ces résultats en lissant avec la loi de Cauchy (Eq. 44).

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \text{ et } k = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4} \quad (44)$$

A , B , C , D , E , et F sont des constantes propres au matériau déposé

Quelles que soient les méthodes, des erreurs commises dans les mesures en transmission ou réflexion peuvent avoir des conséquences importantes pour extraire les constantes optiques. Parfois, il est impossible d'obtenir des résultats ayant une signification physique. L'utilisateur fournit au logiciel l'indice de réfraction attendu qui est ensuite utilisé par le programme pour modifier les résultats si un bon ajustement ne peut être obtenu autrement. Ceci permet également d'éliminer plusieurs solutions non physiques.

Le résultat est validé en comparant le spectre mesuré et celui calculé par le logiciel après le calcul d'indice.

4 Conception d'un filtre

4.1 Choix des matériaux

La gamme spectrale de transparence des matériaux doit être au moins égale à la gamme de transparence correspondant aux spécifications demandées. Ceci correspond à un coefficient d'extinction le plus faible possible pour le matériau dans cette gamme. Deux matériaux sont nécessaires, l'un d'indice fort et le second d'indice faible pour pouvoir constituer l'empilement. L'écart entre les indices doit être suffisant, sinon cela entraînerait un nombre de couches trop élevé. Le choix des matériaux s'effectue aussi en conséquence des exigences de vieillissement demandées comme la résistance à l'abrasion, l'exposition au froid, à la pluie ou au flux laser suivant les cas. L'adhérence entre les couches et avec le substrat nécessite souvent des ajustements dans la composition de l'empilement. Par exemple, dans l'entreprise Kerdry, la réalisation de « miroirs or » demande une couche d'accroche de chrome ou de titane entre le substrat et la couche d'or.

4.2 Conception

Un empilement de paires associant un matériau d'indice fort avec un matériau d'indice faible est nommé « bicouche ». Il n'existe pas de matériau d'indice idéal qui, en fonction de l'épaisseur physique d'une monocouche de ce matériau idéal, donnera la bonne réponse optique en transmission et réflexion quelle que soit la gamme spectrale souhaitée. L'association des deux matériaux d'indices différents est l'équivalent de ce matériau idéal pour la réalisation du filtre. La largeur de la gamme spectrale et la performance d'une fonction miroir dépendent du nombre de bicouches. Le résultat du spectre en transmission et réflexion est fonction de l'épaisseur de chacune des couches [25]. Différents spectres de filtres classiques sont présentés figure 11 [26]. La conception de miroirs et antireflets, qui sont la base de la création d'un empilement est expliqué dans le paragraphe suivant.

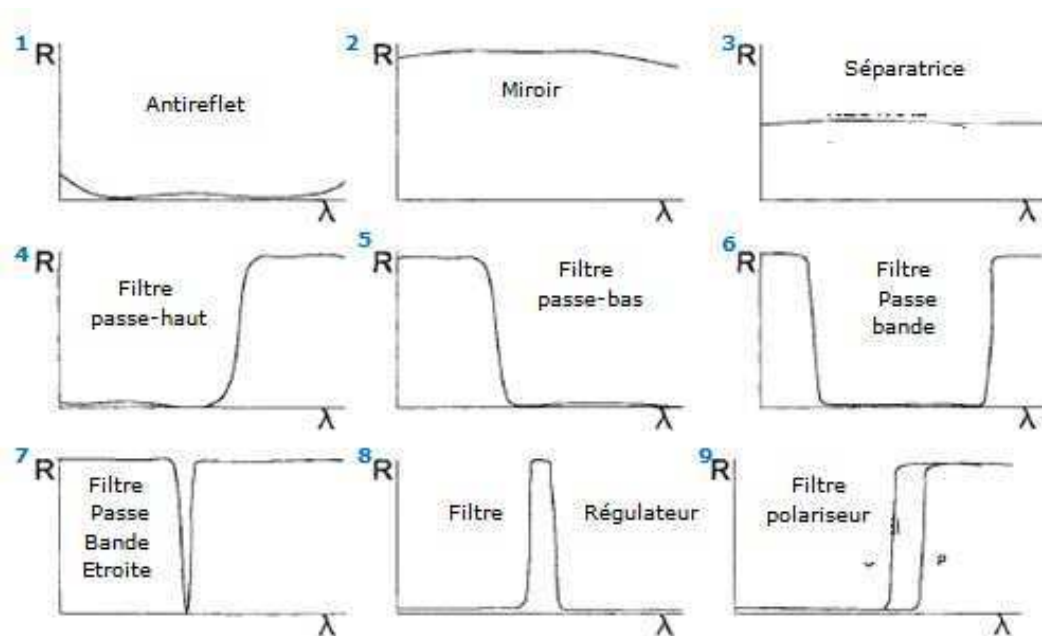


Figure 11 : Différents types de filtres réalisés avec des matériaux diélectriques (comme TiO_2/SiO_2)

4.2.1 Méthode de conception

Herpin [27] a montré qu'un système de couches est équivalent à une couche unique d'indice de réfraction n_e et d'épaisseur d_e . Thelen [28] utilise systématiquement ce concept pour construire des empilements constitués de couches équivalentes. Le raisonnement est analogue à celui d'un filtre antireflet monocouche exposé ensuite.

Le logiciel Essential Macleod utilise une méthode itérative. Partant d'un ensemble de couches, il calcule leurs propriétés, leurs dérivées par rapport aux épaisseurs puis modifie ces paramètres en cherchant à se rapprocher d'une

solution au problème posé puis recommence. Les indices sont fixes et correspondent aux indices de réfraction des monocouches déposées pour chaque machine d'évaporation et correspondant aux conditions d'évaporation utilisées pour la réalisation des filtres optiques. Les propriétés optiques des monocouches calculées doivent donc représenter au mieux les indices de réfraction réels. Cette méthode itérative est adoptée depuis l'évolution de la puissance de calcul des ordinateurs. Un « coefficient de mérite » représentant l'écart entre les propriétés optiques désirées et celles calculées à chaque itération, permet d'accéder à un résultat proche de la théorie. Dans ce coefficient de mérite sont introduites les tolérances admissibles pour la réponse spectrale du filtre recherchée. Le problème de cette méthode est que les solutions ne sont pas uniques.

4.2.2 Miroirs diélectriques

Pour obtenir un miroir, il faut augmenter la réflexion à la surface du substrat. Les bicouches sont empilées de façon à avoir des interférences constructives, un déphasage de $\pi/2$. L'épaisseur optique de la couche mince doit vérifier :

$$\frac{2\pi}{\lambda} n \times e = \frac{\pi}{2} \text{ donc : } n \times e = \frac{\lambda}{4}$$

Les miroirs de Bragg, par exemple, sont composés de cette façon et peuvent atteindre un pouvoir réflecteur supérieur à 99,99%. D'après les coefficients de Fresnel, nous voyons intuitivement que le pouvoir réflecteur de l'ensemble sera d'autant plus fort que l'écart d'indice entre les matériaux des bicouches sera élevé. (Eq. 17). Pour augmenter la largeur de bande du miroir, il est possible d'ajouter les empilements, le premier correspondant à une gamme spectrale spécifique et le suivant calculé pour une gamme spectrale voisine (Fig. 12) [29].

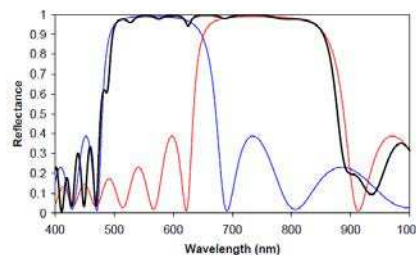
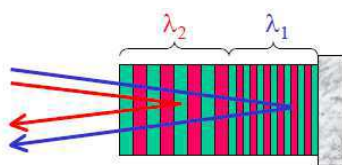


Figure 12 : Illustration de l'augmentation de la largeur spectrale du miroir en associant 2 empilements

4.2.3 Filtres antireflets

Les filtres antireflets ont de forts impacts pour les optiques techniques et aujourd'hui ce sont les filtres offrant le plus grand volume de production mondiale. La production d'antireflets a beaucoup augmenté avec le nombre croissant de lasers différents suivant une longueur d'onde donnée.

Le filtre antireflet a pour fonction de diminuer la réflexion de surface, et d'améliorer la transmission.

Pour obtenir un filtre de ce type, la réflexion doit être minimale. L'empilement est conçu de façon à obtenir des interférences destructives (déphasage de $\pi/4$).

Si le substrat est un matériau d'indice fort, il suffit de déposer une monocouche d'indice faible d'épaisseur adéquate pour l'obtention du déphasage $\pi/4$ en incidence normale.

Le modèle antireflet d'une couche est limité car il permet de donner une réflexion quasi-nulle seulement à une longueur d'onde donnée et une faible réflexion sur une zone étroite. Un empilement de plusieurs couches permet d'élargir la bande spectrale.

Réaliser un antireflet sur un substrat d'indice faible est plus compliqué dû à l'absence de matériau à évaporer en couche mince d'indice très bas. De plus, pour obtenir le bon déphasage, la couche doit être très fine. Une solution est d'ajouter une couche d'indice fort après le substrat ce qui permet de pouvoir augmenter l'épaisseur de la couche d'indice faible.

Ainsi, un empilement de deux couches diminue la réflexion. Un empilement de trois couches, toutes d'indice de réfraction différent, permet d'augmenter la gamme spectrale avec une réflexion très faible. Pour un empilement de quatre couches avec deux matériaux, la première bicouche remplace le matériau d'indice intermédiaire. La seconde bicouche renforce le déphasage pour l'obtention d'une très faible réflexion.

Ce type de filtre a été étudié lors du développement de la machine de dépôt dédiée aux filtres complexes (Chap. 4 § 2.1).

Afin de réaliser un antireflet multicouches, la méthode matricielle est utilisée. Une approche classique est de choisir l'épaisseur des couches qui sont un nombre entier de $\lambda/4$ et ensuite de déterminer les indices de réfraction des matériaux disponibles, qui pourraient être utilisés pour donner les performances désirées. La méthode la plus simple est de remplacer les couches par une combinaison équivalente impliquant seulement deux matériaux (indice fort et indice faible).

4.2.4 Filtres passe-bande

Il existe différents types de filtres passe-bande. Par exemple, il existe des passe-bande très fins (Fig. 11-7). Ces filtres sont développés pour les télécommunications optiques. Ils sont requis pour séparer les ondes qui traversent la fibre. Pour ce genre de filtre, il suffit d'une petite erreur sur l'épaisseur d'une couche pour faire apparaître un pic non désiré.

Autre exemple, les lasers comportent en général deux composants essentiels : un milieu amplificateur de lumière et une cavité. Les cavités les plus courantes sont les cavités de Fabry Perrot plans ou sphériques. Une cavité Fabry Perrot est constituée de deux miroirs plans parallèles séparés par une couche mince d'indice n . L'onde incidente effectue de nombreux aller-retours

entre les miroirs et interfère avec elle-même. Les ondes qui n'interfèrent pas constructivement sont éliminées de la cavité par interférences destructives.

Un filtre passe-bande Fabry Perrot est donc constitué d'un miroir de Bragg déposé sur le substrat, puis d'une couche épaisse et enfin d'un second miroir dichroïque.

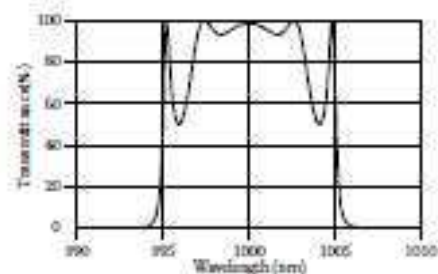


Figure 13 : Exemple d'apparition de pics près des fronts d'onde

Il existe aussi des filtres multicavités, où la conception ressemble à la réalisation de nos filtres complexes. Le principe est d'utiliser des périodes afin de diminuer l'amplitude des oscillations. Le problème typique lors de la réalisation de ce type de filtre est l'apparition de pics ou plutôt de rebonds près des fronts d'onde [30] et (Fig. 12). Ce problème est également rencontré lorsque les spécifications du filtre demandent des fronts d'onde abrupts.

L'augmentation du nombre de périodes aggrave le phénomène, tout comme l'augmentation du nombre de couches pour la réalisation des filtres complexes.

4.2.5 Calculs pour la conception d'un filtre

Lors de la création de l'empilement répondant aux spécifications souhaitées, nous sommes limités par le choix des matériaux. Suivant la largeur de la gamme spectrale à traiter, les solutions sont d'intervenir sur le nombre de couches et sur l'épaisseur de chacune d'entre elles. Les simulations sont plus efficaces quand elles sont conçues à partir d'un bon empilement de départ. Le logiciel établit les filtres par essai-erreur en fonction des spécifications entrées. (Il enregistre les arrangements qui accèdent à des performances acceptables et éliminent tous ceux qui ne le sont pas plutôt que de calculer les performances en détail).

Nous utilisons le logiciel Essential Macleod [31] pour concevoir les empilements. La méthode classique au niveau de l'algorithme est de se rapprocher le plus possible des spécifications demandées en calculant la somme de la racine carrée de la différence entre le spectre demandé et le spectre calculé.

Avec ce logiciel, lorsque nous voulons créer un empilement, nous commençons par sélectionner les matériaux adéquats en fonction de la gamme de transparence et des paramètres de dépôt qui doivent correspondre aux contraintes des pièces de production. Nous entrons ensuite les spécifications du filtre correspondant au cahier des charges. Pour cela, nous entrons les valeurs de transmission et/ou réflexion souhaitées suivant des gammes de longueurs d'onde avec le pas et la pondération appropriés. Si nous voulons réaliser un miroir, nous pouvons directement demander que les épaisseurs de chaque couche soit quart d'onde, et empilons les bicouches.

Le logiciel possède plusieurs fonctions. Nous utilisons la fonction « Optimac », capable de créer l'empilement à partir des spécifications entrées et des matériaux sélectionnés. Elle donne le nombre de couches et l'épaisseur idéale de chacune pour répondre aux spécifications. Cette fonction demande un temps de calcul long et les épaisseurs de chaque couche calculées doivent être vérifiées pour garantir leur réalisation.

Nous utilisons aussi la fonction « Simplex » qui est beaucoup plus rapide en temps de calcul. Le nombre de couches est fixé. Cette fonction calcule l'épaisseur de chacune des couches. Elle est utilisée après un calcul préalable réalisé par la première (« Optimac »), après avoir éliminé les couches trop fines dont l'épaisseur n'est pas réalisable (< 15 nm).

Les filtres sont toujours calculés en prenant en compte le substrat semi -infini et le milieu dans lequel nous voulons la réponse optique qui est souvent l'air.

Cependant, nous mesurons en réalité la réponse optique des filtres réalisés sur un substrat fini d'une certaine épaisseur. Pour comparer le spectre mesuré au filtre théorique, le logiciel Essential Macleod peut prendre en compte également les réflexions multiples du substrat entier dépendant de l'épaisseur. Ceci permet de tracer et de comparer le filtre dans les mêmes conditions que la mesure. Aussi, nous pouvons demander au logiciel d'effectuer un calcul afin de déterminer les épaisseurs exactes des couches que nous avons déposées. Pour ce faire, nous indiquons au logiciel que les spécifications sont le résultat du spectre mesuré. Les résultats nous permettent ainsi d'établir quelques corrections pour répondre au mieux aux spécifications demandées, ou encore permettent d'étudier l'homogénéité du dépôt sur le porte-échantillons (Chap. 2 § 3.8).

5 Réalisation d'un filtre

L'indice de réfraction d'un matériau est donc une donnée essentielle. Le fournisseur indique un indice théorique mais il dépend fortement des conditions d'évaporation. Aussi, les indices de réfraction des monocouches varient de quelques pourcents en fonction de paramètres difficilement contrôlables comme la variation de pression, la nature des gaz résiduels, la température de dépôt... Il est difficile de maîtriser l'épaisseur des couches avec une très grande précision. De plus, l'absorption, les irrégularités superficielles ne sont jamais strictement nulles. La réalisation du filtre peut donc s'écarter notablement du projet.

Pour que la réponse spectrale du filtre réalisé corresponde au spectre théorique calculé, il est nécessaire d'avoir les bonnes valeurs d'indice des monocouches déposées et de façon répétable.

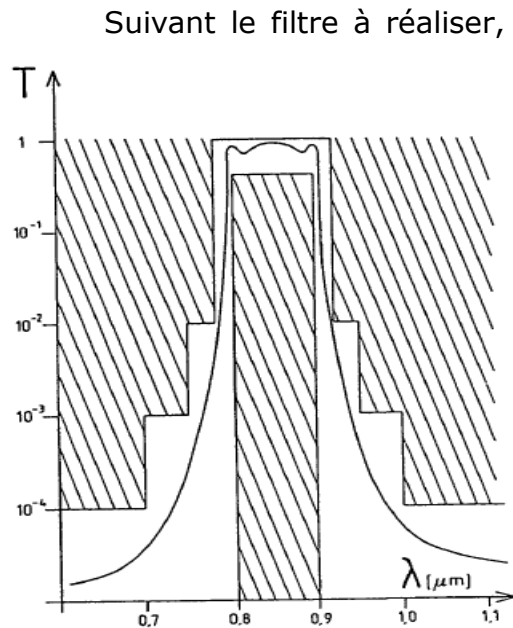


Figure 14 : Représentation des tolérances pour un filtre idéal

Suivant le filtre à réaliser, il convient de définir avec quelle précision les données établies par les calculs doivent être respectées et comment les écarts de réalisation influenceront-ils les résultats obtenus. Cette étape est la définition de la tolérance, souvent exigée par le cahier des charges. Les simulations ont fourni un profil ($T\% = f(\lambda)$ par exemple) ayant les caractéristiques spectrales précises du filtre désiré qui est la réponse optique idéale. Les tolérances sur le spectre encadrent le profil idéal. La réponse optique du filtre doit rester dans les limites prescrites (zone non hachurée) (Fig. 14) [32].

Devant une mauvaise réponse optique du filtre réalisé par rapport au filtre théorique, le premier réflexe est de déceler la ou les couches qui ont engendré ce mauvais résultat. L'étude de ces couches est ensuite plus approfondie. Nous vérifions l'indice de réfraction de celles-ci. Nous examinons si une évolution des conditions de dépôt pendant l'évaporation de ces couches a été anormale, pouvant engendrer un ajustement des paramètres de dépôt comme le débit de gaz injecté ou le mode de préchauffage du matériau.

Souvent, pour les dépôts réalisés avec la balance à quartz (Chap. 2 § 1.3.2), c'est chacune des couches de l'empilement qui est affectée par des erreurs d'arrêt des couches. Le logiciel Essential Macleod calcule l'épaisseur physique de chaque couche déposée en fonction du spectre mesuré en transmission ou réflexion. (L'épaisseur physique est nommée « épaisseur » dans la suite du manuscrit). Le calcul d'un coefficient correctif sur l'épaisseur entrée dans l'automate de chacune des couches permet d'améliorer grandement le résultat (Chap.4 § 2.1). Cependant, le mauvais résultat du filtre réalisé dépend d'erreurs sur l'épaisseur optique ($n\lambda e$) de la couche. L'indice de réfraction n et l'épaisseur e ne peuvent être considérés indépendants. Ces erreurs proviennent de l'incertitude sur le repérage du critère d'arrêt qui va conditionner la précision. La couche est ainsi arrêtée à une épaisseur plus ou moins différente de celle désirée et ceci dépend de la sensibilité de la technique de contrôle. Les épaisseurs optiques et donc les erreurs sur les couches sont liées les unes aux autres et la relation qui définit les liens dépend entièrement de la technique de contrôle utilisée.

Contrairement aux études en laboratoire, les seuls paramètres sur lesquels nous pouvons influencer sont les réglages des paramètres de dépôt et la configuration de la chambre à vide utilisée, tout en prenant en considération les contraintes de production (maintenance, simplicité des mises en œuvre, contraintes de temps et de coûts).

6 Conclusion

Ce chapitre définit ce qu'est un empilement optique et établit les principes de base pour la conception de ceux-ci à travers les lois optiques.

Le but de cette thèse est défini c'est-à-dire qu'il répond à un projet industriel pour la société Kerdry qui souhaite élargir son domaine d'activité tout en approfondissant ses connaissances sur les modes de croissance des couches et particulièrement pour lier les paramètres de dépôt aux constantes optiques à travers l'étude de la microstructure. Cette thèse s'articule autour de deux projets :

- Réalisation de filtres infrarouge
 - Gamme spectrale [2-15] μm
 - Etude de matériaux nouveaux pour la société et non toxiques (Ge, CaF_2 , YF_3 , BaF_2)
 - Recherche des conditions de dépôt adéquates pour ces matériaux
 - Vérification de la faisabilité de filtres optiques dans cette gamme

- Réalisation de filtres complexes
 - Gamme spectrale : [300-1200] nm, matériaux : SiO_2 , TiO_2
 - Développement d'une machine de dépôt
 - Lien de la microstructure des monocouches aux constantes optiques
 - Lien des paramètres de dépôt aux constantes optiques
 - Etudes conduisant à l'optimisation des paramètres de dépôt des autres machines pour certains filtres

Les différents moyens de caractérisation mis à la disposition pour ces travaux sont un spectromètre visible et spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, un microscope interférentiel au sein de la société. Un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système d'analyse en dispersion d'énergie (EDS), un microscope à force atomique (AFM), un ellipsomètre visible proche infrarouge et un diffractomètre à rayons X accessibles à l'université de Rennes 1.

Ce chapitre expose également la conception des filtres optiques. Nous utilisons le logiciel Essential Macleod qui, associé au spectre en transmission et/ou réflexion, permet de :

- Calculer les constantes optiques des substrats
- Calculer les constantes optiques n et k de monocouches épaisses (300 à 500 nm pour le TiO_2 , 800nm pour le SiO_2 et autour de 1 μm pour les matériaux utilisés dans les filtres infrarouge)
- Calculer les filtres optiques théoriques
- Comparer le filtre optique réalisé et mesuré au filtre théorique en prenant en compte l'épaisseur du substrat

- Calculer les épaisseurs (physiques) réellement déposées

Et enfin, pour résumer, la conception et réalisation d'un filtre optique menant à la production s'effectue en plusieurs étapes :

- Choisir les matériaux adéquats en fonction de la gamme de transparence du filtre désiré et des contraintes du cahier des charges
 - Définir les bonnes conditions de dépôt pour l'obtention de filtres stables
 - Connaître parfaitement l'indice de réfraction des couches déposées
 - Vérifier la répétabilité de l'indice des couches d'un dépôt à l'autre
 - Vérifier que la réponse optique du filtre réalisé soit dans les tolérances du cahier des charges
 - Obtenir une uniformité des dépôts sur le porte-échantillons

Chapitre 2
Réalisation
De
Couches minces

Dans le cadre de cette thèse, les bâtis d'évaporation ont été développés en fonction des conditions d'évaporation caractéristiques des matériaux utilisés et en fonction des constantes optiques des monocouches souhaitées. Les outils de caractérisations comme l'analyse EDS, la microscopie électronique à balayage (MEB) et le contrôle optique permettent également de mieux comprendre les effets de chacun des paramètres de dépôt sur la microstructure de la monocouche. A travers ces études, le but est aussi, selon les besoins futurs de la société, d'optimiser les réglages et mises au point d'autres machines ou d'autres procédés.

Ce chapitre est dédié à l'évaporation des matériaux et aux développements des procédés correspondant aux deux projets (réalisation de filtres dans le moyen-infrarouge et réalisation de filtres complexes dans la gamme du visible proche-infrarouge).

Dans un premier temps, le principe de fonctionnement d'une machine réalisant des dépôts par évaporation à canon à électrons avec assistance ionique est expliqué. Ensuite les essais de mise au point sur la machine de dépôt dédiée à la réalisation des filtres infrarouge sont présentés. Enfin, l'enceinte dédiée aux filtres complexes a dû être adaptée à nos besoins. Son développement ainsi que les effets des paramètres de dépôt sur la microstructure des couches sont exposés dans la troisième partie.

1 Equipement typique pour la méthode de dépôt utilisée

La méthode de dépôt utilisée est l'évaporation par canon à électrons avec assistance ionique. C'est une méthode de dépôt physique à froid. L'avantage est de pouvoir traiter des optiques fragiles ne supportant pas la chaleur (« matières plastiques » par exemple) ou de pouvoir réaliser des dépôts associés à la photolithographie lift-off, les résines utilisées supportant mal la chaleur (< 120°C). L'équipement général nécessaire à cette méthode d'évaporation est présenté dans ce chapitre. Ensuite, le système de pompage est détaillé. Enfin, les éléments de la machine de dépôt sont présentés avec l'explication de leur fonction.

1.1 Equipement général

L'enceinte doit être sous vide. Usuellement, dans tous les procédés, la pression est inférieure à 5.10^{-6} mbar avant de commencer le dépôt. Le substrat qui doit recevoir l'empilement est positionné au-dessus de la source (Fig. 15). Le matériau est porté à une température suffisante pour pouvoir s'évaporer et provoquer un flux de matière. Les atomes du matériau sont irradiés de la source pour se condenser sur le substrat. Les atomes dans le vide traversent la chambre en ligne droite car il reste très peu de molécules de gaz non pompées et donc peu de collisions. Par exemple, pour une pression de 1.10^{-4} mbar, une molécule peut parcourir un mètre en 10^{-2} secondes sans collision [33].

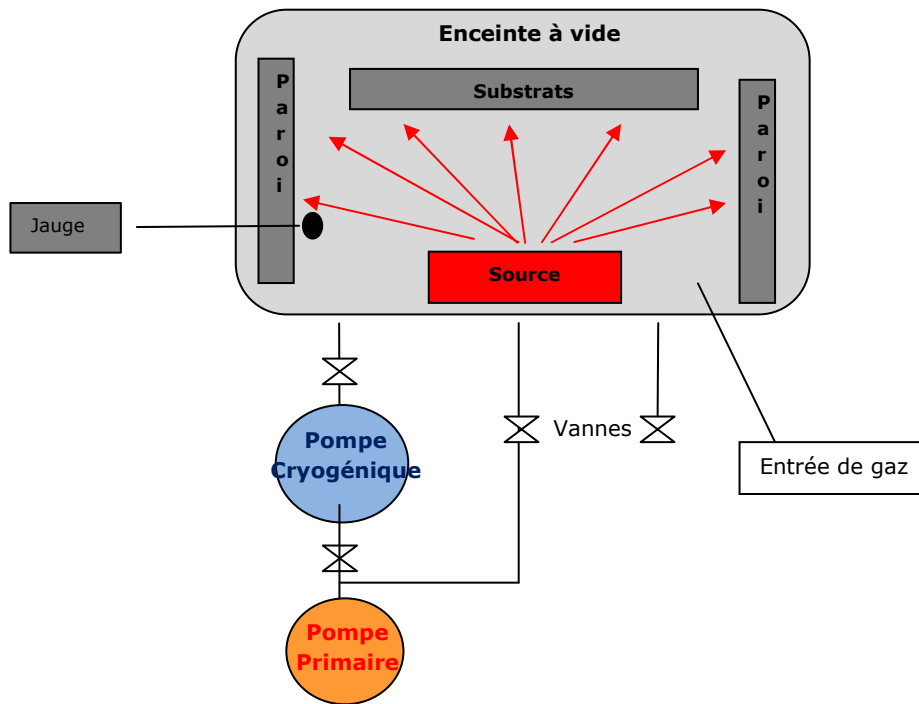


Figure 15 : Principe global d'un bâti d'évaporation

1.2 Principe du pompage

Le système de pompage des machines de dépôt utilisées s'effectue premièrement par un pompage primaire (atteignant quelque 10^{-2} mbar). Le pompage secondaire est réalisé par une pompe cryogénique (pouvant atteindre un vide jusqu'à quelques 10^{-7} mbar). La pression se lit sur des jauges manométriques. Des régulateurs à débit massique servent à injecter une quantité constante de gaz pur (argon ou oxygène) pour la création d'un plasma lors des dépôts avec assistance ionique, ou pour évaporer les matériaux dans une atmosphère réactive (évaporation du TiO_2 par exemple). Les commandes de pompage se font par l'action de différentes vannes. Le principe de fonctionnement des pompes équipant les machines de dépôt utilisées est expliqué dans l'annexe 1.

Les cycles de pompage et la pression varient considérablement avec la taille, la nature et la propreté de la chambre, des pompes, et suivant le chauffage ou non des substrats.

La pression est un paramètre de dépôt important. Si une petite quantité de gaz reste dans la chambre, les molécules évaporées atteignent le substrat même si elles entrent en collision avec ces atomes résiduels. Si une forte quantité de gaz est dans la chambre, les molécules perdent une grande partie de leur énergie par les multiples collisions et se condensent sur les particules solides avant d'arriver sur la surface du substrat. Le libre parcours moyen dépend du nombre de molécules restant dans l'enceinte [34].

Il s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{x}{LPM}\right) \quad (44)$$

N est le nombre de molécules au départ, N_0 , le nombre de molécules qui ne sont pas entrées en collision après une distance x et LPM est le libre parcours moyen.

Evaporer à une pression trop haute produit des films poudreux incluant des poussières issues des parois de la chambre, c'est pourquoi l'évaporation se réalise sous vide [35].

1.2.1 Pompage primaire

Le pompage primaire est une phase de pompage volumétrique. Environ 99,9% des gaz et vapeurs présents dans l'enceinte sont pompés. Les espèces chimiques évacuées sont celles de l'air ambiant introduit dans la chambre (azote, oxygène et vapeur d'eau). Il reste encore néanmoins beaucoup de molécules présentes. La nature de ces molécules est source de mauvaise qualité, elles seront traitées lors du processus de pompage secondaire.

Le pompage primaire est réalisé par des pompes à palettes pouvant être assistées d'une pompe roots.

La pompe à palette évacue le gaz de la chambre pour atteindre la consigne de 8.10^{-2} mbar [35]. Par rapport à la taille de l'enceinte, ajouter une pompe roots permet d'augmenter les performances de la pompe primaire car dans ce domaine de pression (8.10^{-1} à 8.10^{-2} mbar), le débit de la pompe primaire décroît rapidement. Lorsque la consigne est atteinte le pompage secondaire prend le relai.

1.2.2 Pompage secondaire

Les pompes à vide ne peuvent pomper que les molécules qui se trouvent en phase gazeuse. Or à partir de 1.10^{-2} mbar, les molécules de gaz sont plus nombreuses sur la surface des parois fixées par adsorption que dans le volume de l'enceinte. Les molécules restantes, dont le libre parcours moyen est devenu grand, viennent se piéger dans la pompe. Le but est d'empêcher que ces molécules, après fixation sur les parois (temps de séjour) et réémission, ne retournent dans l'enceinte.

Dans la phase de vide secondaire, il reste dans l'atmosphère gazeuse un nombre très important d'espèces chimiques. La plus importante est la vapeur d'eau. Ces molécules se combinent avec les éléments présents sur les surfaces des parois de tous les objets de l'enceinte pour former des oxydes, des hydroxydes, des hydrures [36]. Entre 0,1 et 1.10^{-5} mbar, l'atmosphère gazeuse est constituée de 60 à 80% d'eau provenant des monocouches adsorbées sur les parois lors des dépôts réalisés précédemment. Les autres espèces chimiques sont celles émanant des matériaux et produits de l'enceinte.

Les trois machines de dépôt utilisées sont équipées de pompe cryogénique. Ce type de pompe est basé sur la condensation des gaz. Sur l'enceinte de grande dimension, la pompe est assistée d'un générateur cryo Polycold®. Ce processus de réfrigération cryogénique fonctionne sur le principe de piégeage Meissner. Des canalisations sont positionnées autour des parois de l'enceinte. Ces bobines sont refroidies par le groupe froid du Polycold®. Ainsi les molécules, notamment la vapeur d'eau, sont adsorbées sur les parois froides des bobines. Ceci permet de diminuer le temps de pompage secondaire.

1.2.3 Manomètres

La sensibilité des manomètres peut varier dans le temps en fonction des composants électroniques, de la pollution des éléments actifs et de l'environnement. Le vide, ou plutôt la pression, dans les enceintes utilisées est mesurée par des jauges « Pirani » et « Penning ».

1.2.3.1 Jauge « Pirani »

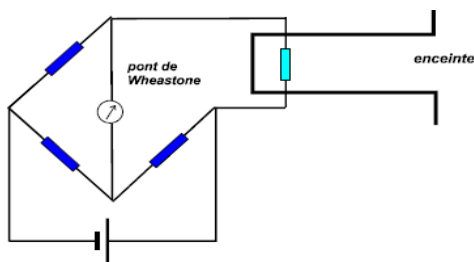


Figure 16 : principe de fonctionnement d'une jauge « pirani »

Un filament chauffant possède une résistance électrique dont la valeur dépend de la température. Un pont de Wheatstone mesure cette résistance (Fig. 16). Le pont est déséquilibré par la variation de température du filament, due aux variations de pression. L'indication dépend de la nature du gaz. La gamme de pression est de 100 à 10^{-3} mbar [37].

1.2.3.2 Jauge « penning »

C'est une jauge à cathode froide. Des électrons sont générés par un très haut voltage. L'action du champ magnétique produit par l'aimant dirige les électrons de la cathode vers l'anode sur des trajectoires en spirale. Le gaz s'ionise et devient conducteur. Le nombre de molécules ionisées (donc le courant) est proportionnel au nombre de molécules, donc à la pression. La gamme de mesure est de 0,01 à 10^{-8} mbar.

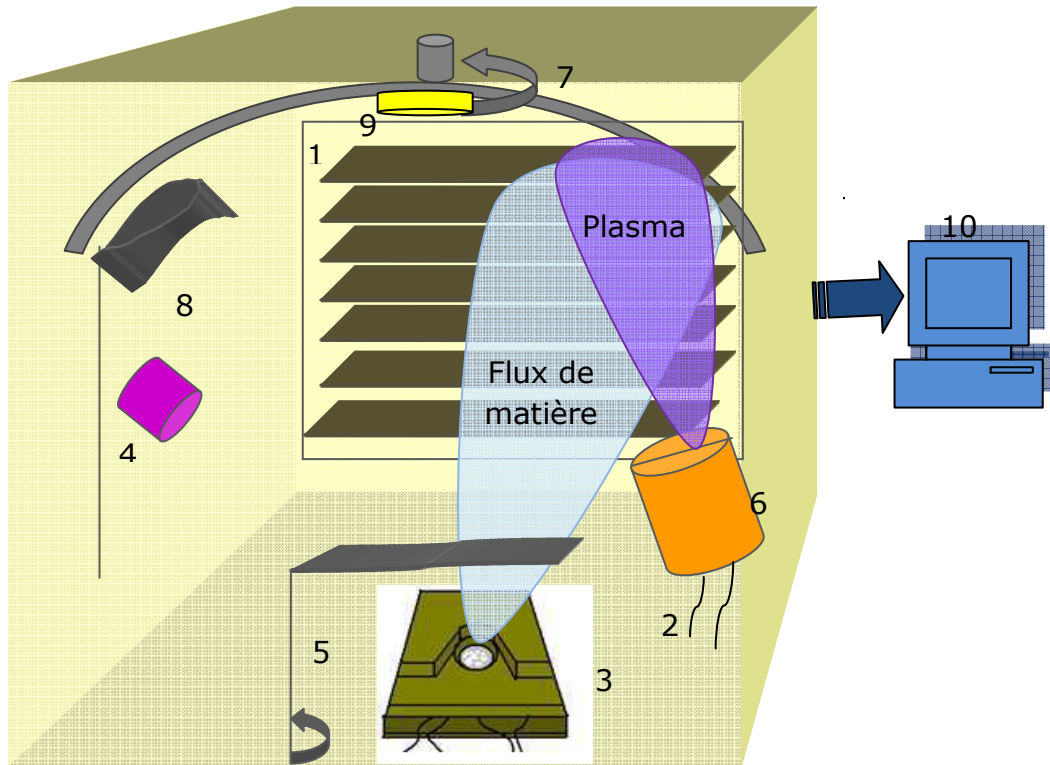
1.2.4 Régulateur de débit massique

Pour les dépôts réalisés avec assistance ionique, il est nécessaire d'injecter du gaz pur (argon) pour que le canon crée un plasma (§1.3.5). Le débit du gaz est contrôlé par un régulateur de débit massique. Il mesure et contrôle l'écoulement du gaz injecté. Il est calibré pour commander un type particulier de

gaz dans une gamme particulière de débit. Tous les contrôleurs ont un orifice d'entrée, un orifice de sortie, un capteur de débit massique et une vanne de commande proportionnelle. Il est aussi équipé d'un système de commande en boucle fermée. Il compare la valeur du capteur de débit massique par rapport à celle entrée et règle la vanne proportionnelle en conséquence pour obtenir le débit voulu [38].

1.3 Evaporation

La méthode de dépôt utilisée pour réaliser les filtres optiques est l'évaporation par canon à électrons avec assistance ionique. La matière est évaporée par le canon à électrons puis se condense sur le substrat (Fig. 17). La vitesse d'évaporation est lue et régulée par une balance à quartz qui arrête la croissance de la couche à l'épaisseur physique souhaitée en actionnant la fermeture du cache. Le canon à ions accélère des ions argon et/ou oxygène en créant un plasma. Ces ions bombardent le substrat et interagissent avec le faisceau de matière évaporée. Ces collisions structurent la couche pendant sa croissance et ainsi engendrent des filtres denses, stables et de bonne qualité optique.



1. Persienne : Protection de la vanne secondaire et la pompe cryogénique de la matière déposée
2. Arrivée des gaz par le canon à ions : Création du plasma Gaz : Ar et/ou O_2
3. Canon à électrons : Evaporation des matériaux
4. Balance à quartz : Régulation de la vitesse d'évaporation et lecture de l'épaisseur déposée
5. Cache : Protection des substrats pendant le préchauffage du matériau
6. Canon à ions : Compactage des couches pendant leur croissance
7. Porte échantillon rotatif: En forme de dôme pour optimiser la quantité de substrats traités et en rotation pour être homogène en indice et en épaisseur le long du diamètre.
8. Feuille d'homogénéité : Amélioration de l'homogénéité en épaisseur suivant la position des pièces sur le dôme.
9. Contrôle optique in-situ : Arrêt des couches à l'épaisseur optique
10. Automate : Entrée des valeurs à définir (épaisseur, densité des matériaux, puissance de préchauffage...)
Lecture des données (vitesse d'évaporation, épaisseur de la couche, fréquence du quartz, pression...)
Commandes : commande de pompage commandes diverses pour le processus du dépôt (allumage de la haute tension pour le canon à électrons, commandes du canons à ions, commande des puissances...)

Figure 17 : Principe de l'évaporation par canon à électrons avec assistance ionique

1.3.1 Canon à électrons

Le canon à électrons est capable de concentrer une forte puissance sur une petite surface indépendamment du type de matériau à chauffer. Un autre facteur majeur est que le matériau à évaporer fournit sa propre barrière aux réactions/interactions chimiques avec le creuset.

Le canon à électrons est constitué d'une anode, d'une cathode (filament de tungstène) et de bobines magnétiques (Fig. 18) [39]. Il est branché sur une alimentation haute tension de 10 kV.

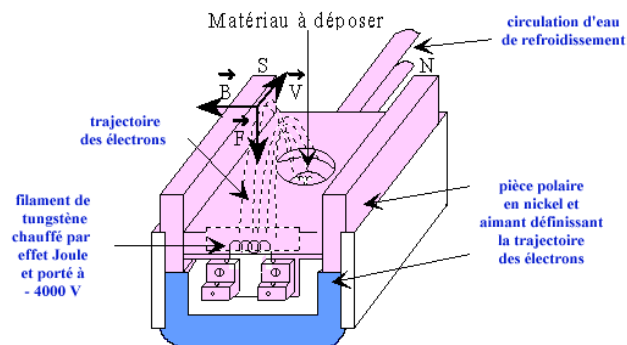


Figure 18 : Principe du canon à électrons

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset et bombardé par un faisceau d'électrons d'une dizaine de kilo-électronvolts (keV). L'énergie cinétique des électrons est convertie en énergie thermique qui chauffe puis évapore le matériau. Le filament en tungstène chauffé à haute température émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce aux bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset. Un circuit d'eau froide est ajouté sous le porte-creuset pour éviter la conduction de la chaleur entre le porte-creuset et le matériau fondu. Le canon à électrons et creuset(s) sont en cuivre. Dans certains cas, il est préférable d'utiliser des inserts en molybdène (pour évaporer des oxydes comme le TiO_2) qui sont placés dans les creusets [40]. La conductivité est réduite, le matériau retient plus de chaleur et la température est plus uniforme.

1.3.2 Principe de la balance à quartz

La balance à quartz est un résonateur qui en fonction de la densité du matériau mesure la quantité de matière déposée [41]. Un courant oscillatoire mettant en vibration le quartz circule entre deux électrodes en or ou en argent, déposées sur chacune de ses faces. La balance mesure alors la variation de la fréquence de résonance du quartz. La fréquence d'oscillation diminue lorsque

l'épaisseur de matériau qui le recouvre augmente. Selon l'équation de G. Sauerbrey [42]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 n \Delta m}{S \sqrt{\mu \rho}} = -K \Delta m \quad (45)$$

Où f_0 est la fréquence fondamentale (5 MHz ou 6MHz), n est l'ordre harmonique, S la surface active du quartz, μ le module de cisaillement du quartz, ρ la masse volumique du quartz, K une constante ($K = 4,17 \cdot 10^7 \text{ Hz} \cdot \text{g}^{-1}$).

En connaissant la masse volumique théorique du matériau déposé, l'épaisseur de la couche lors de la croissance est déduite par :

$$m = \rho_m \cdot S \cdot e \text{ d'où } e = \frac{m}{\rho_m \cdot S} \quad (46)$$

Où m est la masse réelle déposée sur le quartz, ρ_m est la densité du matériau déposé et S la surface active du quartz.

Grâce à un système d'asservissement, la vitesse d'évaporation est calculée et contrôlée par la balance à quartz directement au cours du dépôt. Afin d'obtenir une vitesse constante, le système régule la puissance du canon à électrons [43].

1.3.3 Contrôle optique

Pour réaliser des filtres de spécifications sévères, les dépôts devant être fortement reproductibles, il est parfois nécessaire d'ajouter un contrôle optique in-situ au bâti d'évaporation. L'appareil présenté est celui qui a été intégré lors du développement de la machine de dépôt dédiée à la faisabilité des filtres complexes.

1.3.3.1 Contrôle optique versus balance à quartz

Contrairement à la balance à quartz qui mesure l'épaisseur physique, le contrôle optique mesure en direct l'épaisseur optique de la couche ($n \times e$).

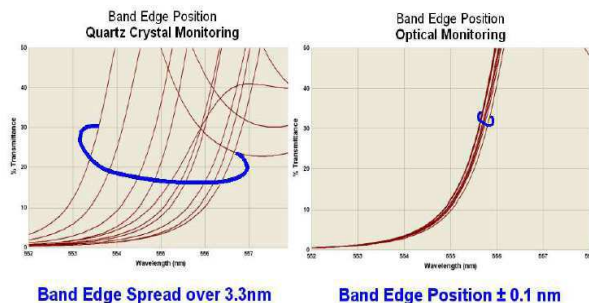


Figure 19 : Comparaison de la répétabilité des filtres réalisés au quartz et au contrôle optique pour un empilement d'une dizaine de couches.

L'erreur du quartz sur l'épaisseur est de quelques pourcents. Cette technique est idéale pour la réalisation de filtres de structure simple (une vingtaine de couches d'épaisseur similaire (entre 50 et 250 nm) et une marge d'erreur possible sur les fronts d'onde (Fig. 19)

[44].

Pour des filtres plus complexes (contenant des couches d'épaisseur variant de 15 à 300 nm) avec une très faible marge d'erreur, le contrôle de la balance à quartz devient insuffisant. Le

contrôle optique permet d'augmenter la qualité du filtre par l'effet appelé « la compensation optique ». En effet, cette technique compense d'une couche à l'autre les légères fluctuations d'indice de réfraction liées aux variations de la vitesse d'évaporation et aux variations du cône d'évaporation du flux de matière. La répétabilité et la précision des filtres optiques sont alors accrues par rapport à la technique de la balance à quartz.

1.3.3.2 Principe optique

La notion d'épaisseur optique peut se comprendre en étudiant la structure d'un miroir de Bragg.

Pour avoir réflexion des ondes incidentes, les ondes réfléchies sur la surface doivent interférer constructivement entre elles (Chap.1 §4.2.2).

D'après la relation de Bragg:

$$ne \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{2} \text{ d'où } ne = \frac{\lambda}{4} \quad (47)$$

Plus généralement, nous voyons que l'épaisseur optique s'exprime par (x étant un réel):

$$ne = x \lambda / 4 \quad (48)$$

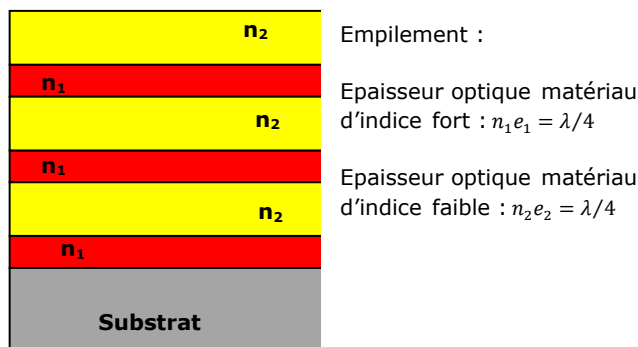


Figure 20 : Miroir de Bragg

Ainsi, un miroir de Bragg est constitué d'une alternance de couches de deux matériaux, l'un d'indice fort et le second d'indice faible (Fig. 20). Cette paire est répétée N fois. Les épaisseurs optiques répondent à la loi de Bragg c'est-à-dire que toutes les couches sont de même épaisseur optique $ne = \lambda/4$, λ étant la longueur d'onde centrale du miroir.

Pour résumer, le signal optique dépend de l'indice de réfraction du matériau (n), de l'épaisseur de la couche (e) et de la longueur d'onde (λ) (Fig. 21). Chaque extrémum du signal optique correspond donc à une interférence constructive ou destructive.

1.3.3.3 Protocole : Réalisation d'un empilement avec contrôle optique

1.3.3.3.1 Les logiciels

Les différents logiciels utilisés pour simuler, lire et contrôler l'empilement en fonction du signal optique ont été développés par la société Intellimetrics. Le protocole est schématisé figure 22. Premièrement, l'empilement est calculé par le logiciel Essential Macleod qui fournit le filtre optique à déposer, c'est-à-dire le nombre de couches et l'épaisseur de chacune d'entre elles en fonction des spécifications demandées (Chap. 1 §4.2.5). Ces données sont entrées dans le logiciel « FilmMaker », ajoutées à d'autres données comme l'indice de réfraction de chacun des matériaux, la vitesse d'évaporation, le nombre de points par mesure pour chacune des couches, le mode d'arrêt (possibilité de couper la couche par le contrôle optique ou par la balance à quartz)... Le signal optique de la couche dépend de la longueur d'onde mais aussi du substrat et des couches précédentes. Les longueurs d'onde de contrôle sont choisies pour chaque couche à l'aide du programme « FilmEditor » (Fig. 21). Ce programme simule le signal optique de la couche à réaliser suivant la longueur d'onde et les couches antérieures de l'empilement. La longueur d'onde se choisit en fonction de l'amplitude du signal qui doit s'arrêter juste après un extremum.

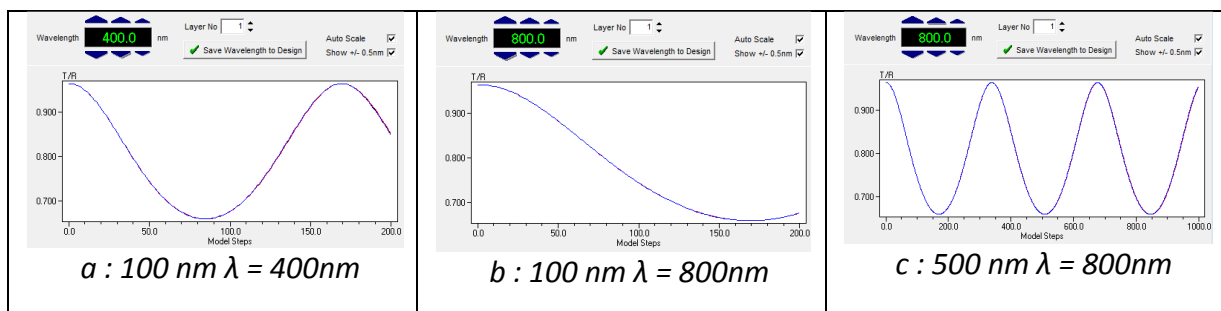


Figure 21 : Illustration de la variation du signal optique en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche

Le programme « FilmSimulator » permet de corriger et d'enlever le bruit électrique et optique de la machine de dépôt en calculant un coefficient de correction sur le nombre de $x \times \lambda/4$ (Eq. 48). Cet algorithme donne un fort niveau de répétabilité pour l'arrêt de la couche même en présence de bruit significatif. La chambre de dépôt a un environnement très bruité électriquement et optiquement. Les sources des bruits optiques proviennent du canon à électrons, du plasma créé par le canon à ions, ... Ce coefficient correctif ajoute de la précision à la compensation optique. Le signal optique est lu en direct au cours du dépôt grâce au logiciel « FilmDirector ».

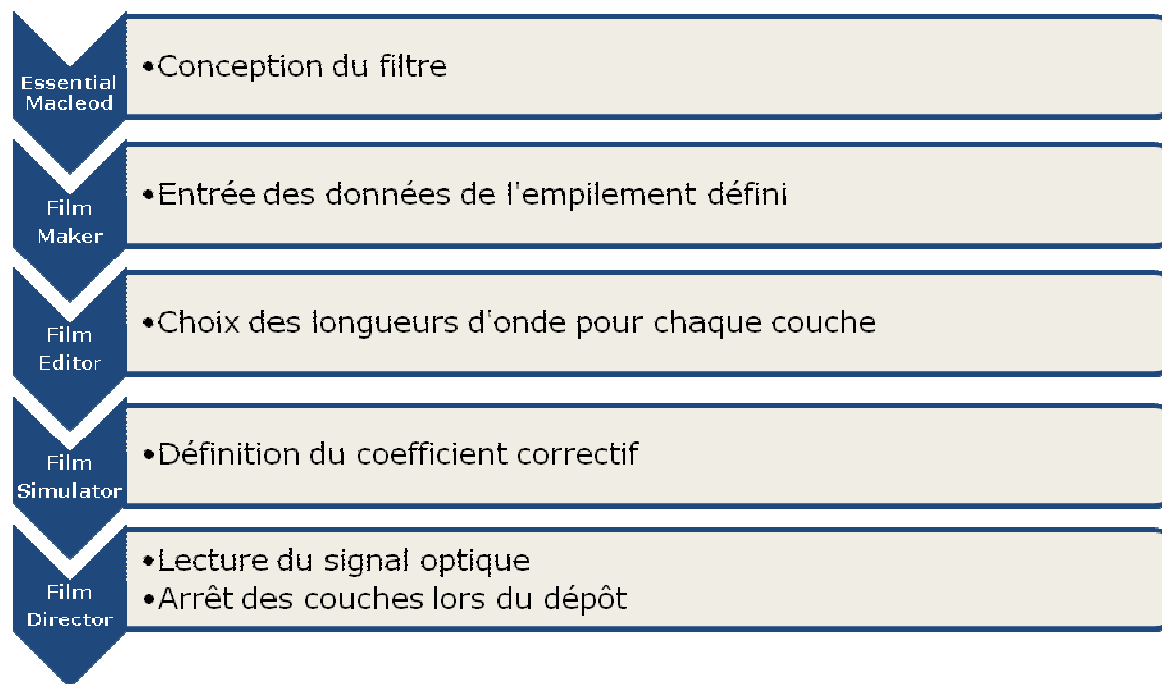


Figure 22 : Schéma du processus de conception-réalisation d'un filtre avec le contrôle optique

1.3.3.3.2 Système optique

Le contrôle optique in-situ est adapté à la configuration interne de la machine de dépôt. Il stoppe automatiquement la croissance de la couche grâce à l'épaisseur optique préprogrammée. Le processus est répété pour toutes les couches requises jusqu'à l'empilement complet.

Le signal optique est défini par une source lumineuse et un détecteur. La

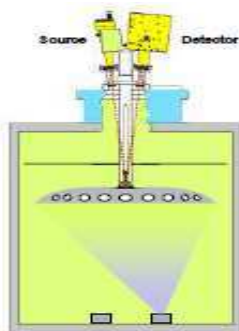


Figure 23 : Montage du contrôle optique en réflexion face arrière

La source lumineuse est une lampe halogène de gamme spectrale [300-2400] nm. Le signal optique de la couche est détecté au moyen d'une photodiode en silicium de gamme spectrale [400-1100] nm puis amplifié et numérisé. La source illumine la couche lors de sa croissance et le détecteur analyse le signal collecté en mode réflexion ou transmission. La source envoie aussi son signal (référence) directement au détecteur par une fibre optique. Nous avons choisi le mode en réflexion face arrière (Fig. 23) [45]. L'appareil est constitué d'un carrousel pouvant contenir huit verres témoins (borosilicates de 19 mm de diamètre) permettant un changement de verre pendant le dépôt. Ce carrousel est situé au centre du porte-échantillon. La position fixe du verre témoin permet d'accroître la précision de l'arrêt de la couche en augmentant le rapport signal sur bruit. Lors du choix des longueurs d'onde, il est parfois préférable de changer de verre témoin pour continuer le dépôt. Par exemple, si l'amplitude du signal prévu par «FilmEditor» est inférieure à 0,5%, continuer sur un nouveau verre

témoin permet d'obtenir des amplitudes plus importantes et ainsi d'améliorer la précision de l'arrêt de la croissance de la couche.

1.3.3.4 Contrôle optique : technique de caractérisation

La lecture du signal optique au cours du dépôt apporte de nombreuses informations. Par exemple, cette technique permet d'observer en direct si la couche est absorbante ou non. Si la couche n'est pas absorbante, la valeur des maxima (ou minima) correspondant à un nombre de $\lambda/4$ est identique. Si au contraire, nous constatons une différence en amplitude, alors la couche est de mauvaise qualité optique (Fig. 24). Nous pouvons aussi vérifier la répétabilité de l'indice optique d'une couche à l'autre. En gardant la même longueur d'onde de contrôle lors des dépôts, les amplitudes doivent être identiques.

Cette technique permet également de caractériser la structure des couches. En effet, si le signal optique de la monocouche évolue après le dépôt et lors de l'ouverture de l'enceinte, alors la couche n'est pas stable. Cette instabilité peut être la conséquence d'une structure pas assez dense (Fig. 25). Cette porosité constatée n'est pas toujours visible sur les clichés MEB (§ 3.7).

Il existe aussi une autre méthode pour caractériser la stabilité des couches. Le logiciel Essentiel Macleod peut simuler le signal à la longueur d'onde de contrôle dans la même condition de mesure que le contrôle optique (réflexion en face arrière). Ainsi la comparaison de l'amplitude calculée et mesurée nous renseigne sur une éventuelle évolution de l'indice de réfraction. Lors de nos essais, nous avons observé sur certaines monocouches de TiO_2 que l'indice de réfraction mesuré à l'intérieur de l'enceinte est différent de celui de cette même monocouche mesuré à l'extérieur.

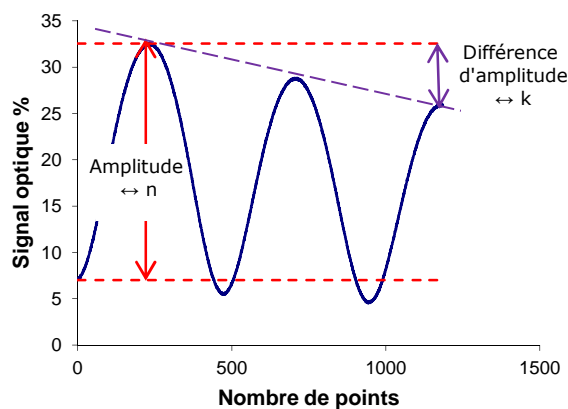


Figure 24 : Interprétation de l'indice de réfraction (n) et du coefficient (k) sur la lecture du signal optique

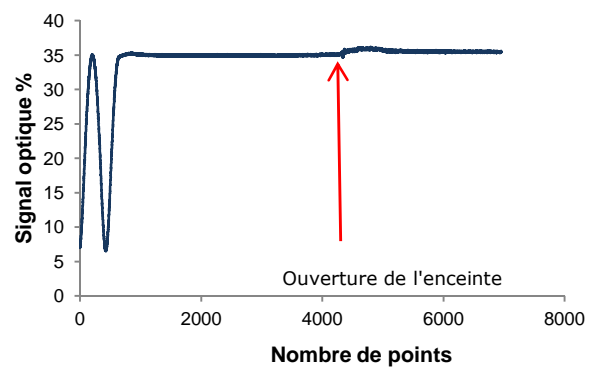


Figure 25 : Instabilité de la couche optique en suivant le signal lors de l'ouverture de l'enceinte

1.3.4 Le cache

Le cache au-dessus de la source du matériau protège les substrats du flux de matière évaporée pendant le préchauffage du matériau.

Un protocole est à définir pour préchauffer correctement chaque matériau. Les puissances et temps de préchauffage sont déterminés de manière à ce que le matériau soit fondu de façon homogène. La puissance est définie aussi en fonction de la vitesse d'évaporation souhaitée. Le nombre de rampes et de paliers dépend de l'automate propre à la machine de dépôt. Si le préchauffage est bien réglé, à l'ouverture du cache, la bouffée de matière est moins importante. Le quartz est alors très rapide pour réguler la vitesse d'évaporation. Si au contraire, la puissance d'évaporation à l'ouverture du cache est trop forte ou trop faible, l'asservissement est plus long. De plus, les indices de réfraction dépendent de la vitesse d'évaporation donc la qualité des dépôts optiques dépend d'une bonne régulation dès l'ouverture du cache.

1.3.5 Canon à ions

Les canons à ions sont employés pour différentes applications [33]. Par exemple, ils sont utilisés à faible puissance pour effectuer un nettoyage des pièces avant dépôt. Ils peuvent être aussi utilisés pour réaliser des dépôts par pulvérisation appelés IBS pour "Ion Beam Sputtering" [46]. C'est une technique de dépôt où le faisceau d'ions à très forte énergie bombarde une cible de matériau, lui arrache de la matière qui sous le choc, est pulvérisée pour se déposer sur le substrat. Les canons à ions sont aussi destinés, comme dans notre cas, pour des dépôts par évaporation avec assistance ionique (IAD pour « Ion Assisted Deposition ») [47] [48]. Le plasma créé aide à mieux organiser les atomes de la matière qui se dépose sur le substrat afin de produire des couches ayant une structure plus dense.

1.3.5.1 Principe du canon à ions

La fonction du canon à ions est de produire et d'accélérer des ions qui sont éjectés de la source avec une très grande vitesse. Le faisceau d'ions traverse ensuite les grilles. Ce flux de matière est neutralisé par l'envoi d'électrons afin d'équilibrer le nombre d'ions positifs sortant des grilles. La source du canon à ions est constituée de trois éléments principaux qui sont la chambre de décharge liée à la source d'électrons, les grilles et le neutraliseur comme le montre la figure 26 [33].

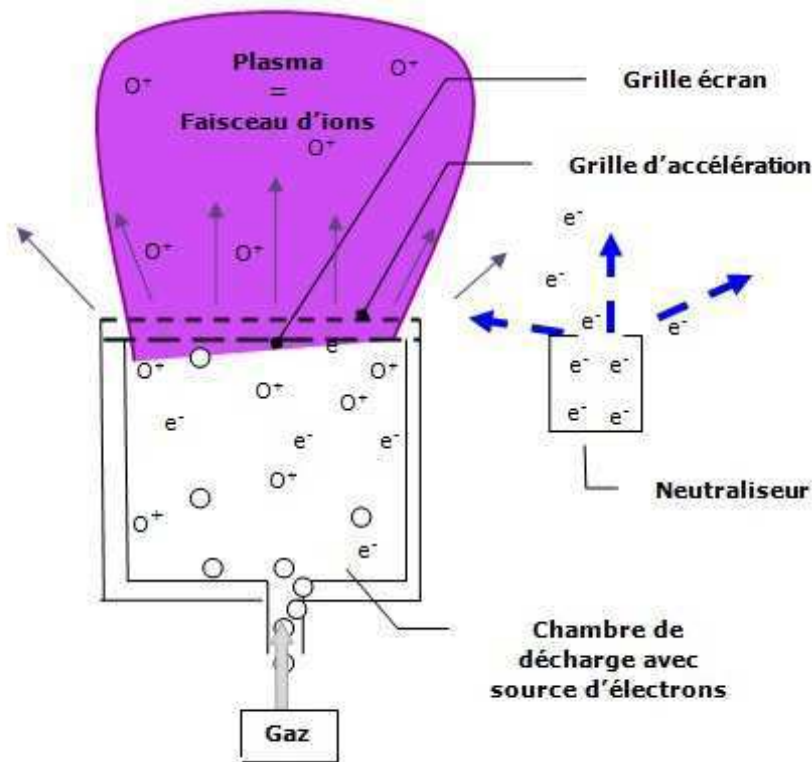


Figure 26 : Principe de fonctionnement du canon à ions

1.3.5.1.1 La chambre de décharge

Le gaz est introduit dans la chambre de décharge. La source d'électrons ionise le gaz pour établir un plasma. Un plasma est un gaz conducteur électrique où les densités d'ions et d'électrons sont approximativement égales. Afin d'accélérer les ions, la chambre de décharge est portée à un potentiel V_{beam} . Les ions quittent la source vers les grilles avec une énergie limitée qui est sélectionnée par la tension du faisceau, ce qui assurera que tout ion simplement chargé quittant la chambre de décharge atteindra une surface reliée à la masse avec une énergie $e \times V_{\text{beam}}$ (eV). La mesure du courant du faisceau est une indication sur le nombre d'ions quittant la source et sur la densité du flux.

1.3.5.1.2 Les grilles

Les ions accélérés quittent la chambre de décharge et les électrons sont collectés sur l'écran de la grille de surface. Les grilles sont des électrodes séparées chacune de quelques millimètres. La première grille fermant la chambre de décharge est la grille écran. La suivante est la grille d'accélération. Les ions de la chambre de décharge sont extraits en appliquant des tensions spécifiques entre chaque grille. La fonction de la grille écran est d'éviter la pulvérisation de la grille d'accélération. La grille d'accélération extrait les ions et empêche le passage des électrons du neutraliseur vers la chambre de décharge. Sans cette

grille, le contre-flux d'électrons serait comptabilisé comme un flux de cations et fournirait des valeurs erronées du courant ionique.

1.3.5.1.3 Le neutraliseur

Un neutraliseur est placé proche de la source. Il émet des électrons pour équilibrer le nombre d'ions positifs sortant des grilles. Typiquement, plus d'électrons sont émis du neutraliseur que d'ions émis de la source. Ceci a pour but de minimiser les effets de charges à la surface. Cette neutralisation évite également que les surfaces isolantes atteintes par le faisceau ne se chargent et génèrent des arcs électriques néfastes au bon fonctionnement du procédé.

Il existe deux types de canon à ions, le canon à courant direct (celui adopté pour les filtres infrarouge est de type Kaufman) et le canon radiofréquence (destiné pour les filtres complexes).

1.3.5.2 Principe du canon radiofréquence (RF)

La chambre de décharge des canons radiofréquence est constituée d'un matériel diélectrique perméable au champ RF produit par une antenne (Fig. 27) [49]. Ce champ RF ionise le gaz introduit. Ce canon est constitué de trois grilles : La grille écran, la grille d'accélération et la grille de décélération. Les ions de la chambre de décharge sont extraits en appliquant des tensions spécifiques entre chaque grille. Le neutraliseur de ce canon à ions RF consiste en une petite chambre de décharge avec une bobine RF. Ce neutraliseur utilise un collecteur et un réservoir d'électrons émis.

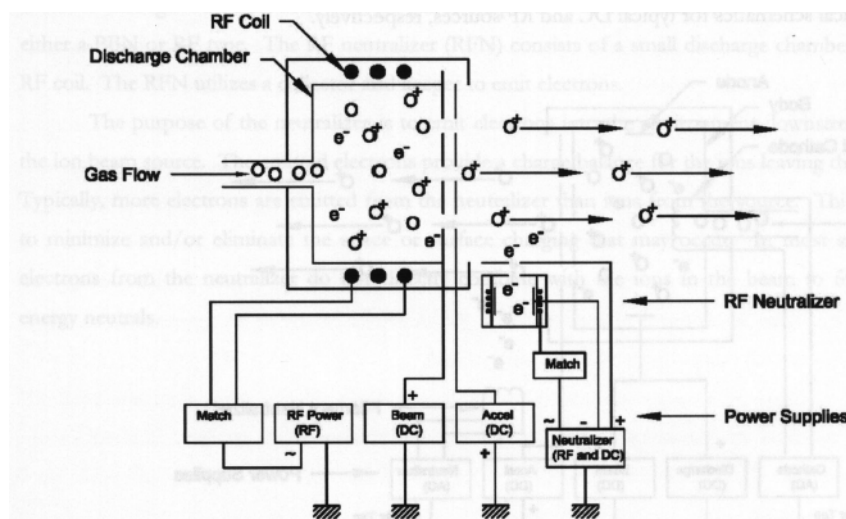


Figure 27 : Schéma électrique du principe du canon à ions RF

1.3.5.3 Principe du canon à ions type Kaufman

La chambre de décharge des canons de type Kaufman contient une cathode qui émet des électrons par effet thermoélectronique (Fig. 28) [50]. Le gaz est ionisé dans la chambre de décharge. Une différence de potentiel entre la cathode et l'anode associée aux électrons émis par la cathode ionisent les atomes ou les molécules neutres du gaz. Des aimants permanents situés sur la paroi de la source d'ions ont pour rôle de confiner la trajectoire des électrons et d'augmenter la probabilité de collisions, donc d'ionisation des atomes de gaz. Les ions provenant de ce bombardement sont extraits et accélérés à l'extérieur de la chambre de décharge, sous forme d'un faisceau homogène, par jeu de grilles. La première grille (écran) est laissée au potentiel flottant. La grille d'accélération est portée à un potentiel fortement négatif [51]. Le neutraliseur est un filament de tungstène placé après la chambre de décharge où le processus restitue le gaz inerte après son passage à travers les grilles.

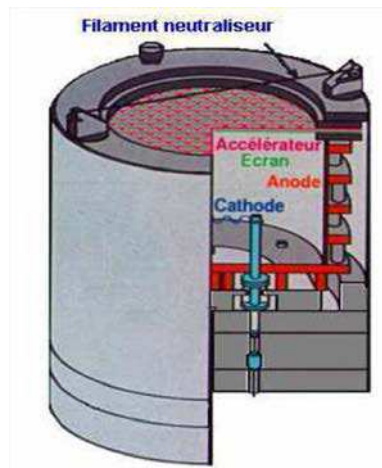


Figure 28 : Schéma du canon à ions de type Kaufman

1.3.6 Porte-échantillons et homogénéité

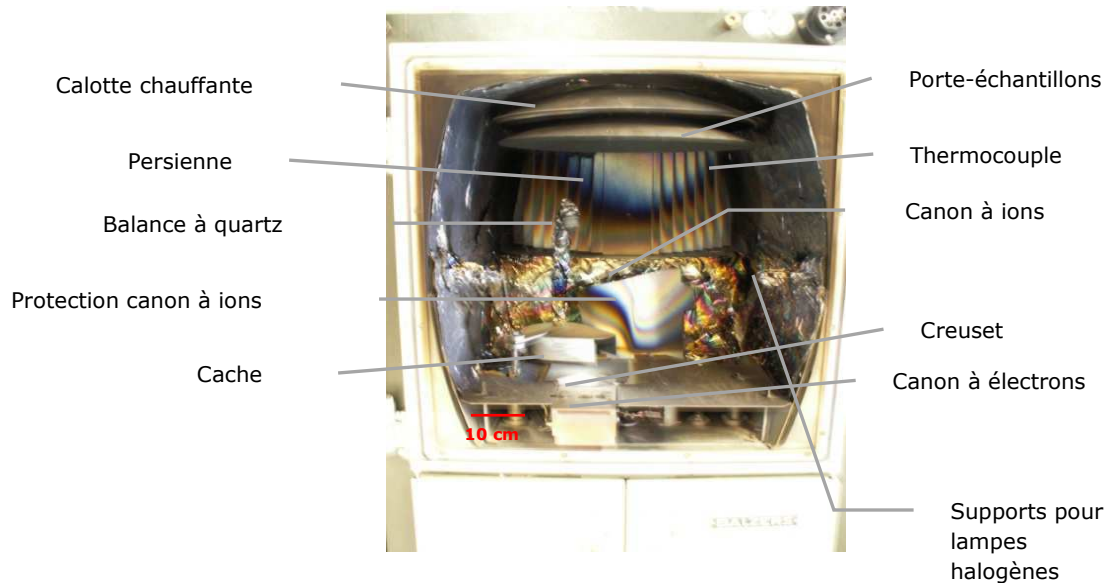
Pour des raisons industrielles évidentes, l'homogénéité en indice et en épaisseur sur le porte-échantillons est essentielle. La géométrie du porte-échantillons (en forme de dôme) et l'ajout d'une feuille d'homogénéité sont nécessaires pour obtenir des couches d'épaisseurs identiques quelle que soit la position de la pièce à traiter sur le porte-substrat. Une feuille d'homogénéité est en général une feuille métallique qui masque une certaine partie du flux de matière par rapport à la position des pièces sur le porte-échantillons. L'homogénéité en indice de réfraction est obtenue par les réglages et l'inclinaison du canon à ions.

2 Machine de dépôt pour les filtres infrarouge

Une étude préalable a permis de définir les matériaux transparents à utiliser dans la gamme du moyen infrarouge ([2-15] μm) [10]. Les matériaux choisis pour la réalisation de filtres dans cette gamme spectrale sont les fluorures CaF_2 , YF_3 , BaF_2 pour les indices faibles et le germanium pour l'indice fort [53]. Ces matériaux sont nouveaux pour la société Kerdry. Au cours de cette thèse, afin d'éviter toute pollution, un premier bâti d'évaporation (Balzers, Bak 640) a été exclusivement dédié à la faisabilité des filtres infrarouge avec ces matériaux. Pour des raisons de production industrielle, l'étude et le développement ont été repris, dans une seconde machine de dépôt (Balzers, Bak 600). Ces deux machines de dépôt ont des configurations similaires. Le développement du procédé (effectué continuellement avec les deux machines) pour ces matériaux est traité dans ce paragraphe. La seconde machine de dépôt est au préalable présentée. Les réglages nécessaires des paramètres de dépôt propres à ces matériaux utilisés sont ensuite détaillés. Enfin un bilan résume les conditions d'évaporation trouvées pour la réalisation de filtres optiques dans cette gamme spectrale.

2.1 Présentation

Le développement des machines de dépôt est résumé sur la figure suivante (Fig. 29). Le pompage est constitué d'une pompe primaire à palette et d'une pompe cryogénique. Le canon à électrons contient quatre creusets ce qui permet d'avoir plusieurs sources de matériaux différents. Chaque source est définie et sélectionnée par l'automate. Les dépôts sont contrôlés par balance à quartz. Le canon à ions utilisé est un canon de type Kaufman.



2.2 Système de chauffage

Les fluorures sont des matériaux connus pour être absorbants et non stables en présence d'humidité. Pour éviter ce phénomène, les dépôts sont réalisés à chaud, avec assistance ionique. Au début de l'étude, les substrats sont chauffés à 210°C par deux lampes halogènes. La température du substrat a pu être augmentée à 300°C en ajoutant une troisième lampe halogène. Les substrats, par cette méthode, sont donc chauffés par rayonnement.

Au cours de cette thèse, nous avons dû remplacer le système de chauffage par une calotte chauffante composée de résistances électriques et placée à l'arrière du porte-échantillons. Ce système chauffe le substrat de manière plus uniforme et permet de conserver les propriétés optiques de certaines pièces de production. Dans les deux cas, la température est régulée par un automate. Un thermocouple est positionné à l'intérieur de l'enceinte pour mesurer la température. Un étalonnage en température a été réalisé pour connaître la température réelle sur les pièces. Cette température est définie à $\pm 5^\circ\text{C}$. Néanmoins, la reproductibilité de la température sur les substrats est vérifiée par la mesure au thermomètre mécanique (indiquée par la dilatation d'un ressort métallique), et par la réalisation de filtres réalisés dans les mêmes conditions de dépôt et offrant les mêmes réponses optiques. Les caractéristiques de monocouches et des filtres optiques réalisés à différentes températures (210°C et 300°C) sont présentées au chapitre 3 (Chap.3 § 3.3 et 3.4) et chapitre 4 (Chap.4 §1.2 et 1.3).

2.3 Canon à ions

Des essais ont été réalisés en variant la puissance du bombardement. Ces essais ne montrent aucune différence sur les propriétés optiques des monocouches (BaF_2 et germanium). Cependant, nous avons pu remarquer des états de surface dégradés lorsqu'un mauvais fonctionnement du neutraliseur apparaît lors du dépôt.

Des analyses futures nous amèneront peut-être à étudier l'influence de l'intensité du faisceau d'ions sur l'état de surface et les propriétés optiques des monocouches.

2.4 Homogénéité

L'homogénéité dépend de la courbure du dôme. Le porte-échantillons utilisé pour nos études est un dôme plein. D'autres dômes devront être dessinés et fabriqués en fonction de la géométrie des pièces à produire. L'outillage de ces porte-échantillons adéquat pour la production est en attente. L'homogénéité des dépôts sera vérifiée, ce qui amènera à la création ou non d'une feuille d'homogénéité.

2.5 Bilan

Différentes conditions de dépôt ont été définies. Les puissances d'évaporation et le réglage du balayage du faisceau qui forme le cône d'évaporation du flux de matière sont déterminés pour chacun des matériaux. Les premières études ont conduit à la faisabilité d'empilements d'une dizaine de couches (par exemple, antireflet à $10,6 \mu\text{m}$, et antireflet sur la gamme $[4-8] \mu\text{m}$) (Chap. 4 § 1.2). Les filtres simples peuvent être déposés sur des substrats chauffés à 210°C ou 300°C . Une température de substrat à 210°C est adoptée pour des filtres de spécificité plus complexes contenant entre 20 et 45 couches (Chap.4 § 1.3).

3 Machine de dépôt pour les filtres complexes

La réalisation de filtres complexes constitués d'un empilement d'une centaine de couches demande une quantité de matériau à évaporer beaucoup plus importante que les filtres réalisés usuellement par la société Kerdry (classiquement des empilements de 4 à 30 couches). Ces filtres sont des empilements de bicouches de TiO_2 associé au SiO_2 . L'installation d'une nouvelle machine de dépôt, de configuration différente à celles existantes dans

l'entreprise, a été développée au cours de cette thèse. En effet, les autres machines de dépôt de la société sont limitées en matériau et ne peuvent déposer plus d'une quinzaine de couches sans casser le vide, ce qui est très contraignant pour les délais et l'organisation de la production. Les solutions pour la mise au point doivent répondre aux contraintes du matériau utilisé et aussi aux contraintes (temps et matériel) de production. Pour répondre à ces conditions, les réglages des principaux paramètres de dépôt tels que les puissances du canon à électrons, du canon à ions, de la pression... sont difficiles à déterminer car ces paramètres influent entre eux. Toutefois, en parallèle, le développement de cette machine aide à comprendre l'effet de chacun des paramètres sur la croissance, la microstructure et les propriétés optiques des couches déposées. Ces recherches permettront également d'améliorer les connaissances pour l'affinement parfois nécessaire des réglages sur les autres machines de dépôt suivant le filtre à réaliser.

Dans ce paragraphe, les conditions particulières de dépôt des deux matériaux utilisés pour les filtres sont en premier lieu reportées. La configuration de départ de l'enceinte est ensuite présentée suivi des étapes de l'évolution du bâti d'évaporation. L'incidence des paramètres sur les propriétés optiques des monocouches est expliquée. Tout d'abord, nous traitons l'effet des paramètres des canons à électrons. Nous verrons pourquoi régler correctement le préchauffage du matériau avant l'évaporation est important. L'effet de la pression est ensuite illustré, basé sur les différents réglages de gaz injecté. L'influence de l'assistance ionique, appuyée par différentes techniques de caractérisation est étudiée. L'homogénéité dans l'enceinte est ensuite traitée. Enfin, un bilan résume le développement de la machine de dépôt et décrit les conditions de dépôt élaborées.

3.1 Conditions d'évaporation particulières des matériaux utilisés :

Nous appelons « source » (de matériaux) la matière première évaporée puis refroidie dans le creuset. Lorsque la source atteint un niveau limite dans le creuset, il nous suffit ensuite d'ajouter une petite quantité de matière première pour réaliser un filtre d'un dépôt à l'autre. Le matériau provenant directement du fournisseur est appelé « matière première ».

3.1.1 SiO₂

La matière première utilisée est constituée de granulés de SiO₂ entre 1,5 et 3,5 mm, d'une pureté de 99,99% (fournie par Umicore Leybold Optics). Les analyses par diffraction des rayons X montrent que la matière première tout comme la source sont amorphes. La vitesse d'évaporation est fixée à 6 Å.s⁻¹. Le fournisseur indique une vitesse d'évaporation inférieure (2 Å.s⁻¹) [54]. Antérieurement, des essais effectués par la société ont montré de bons résultats

lors de la réalisation de filtres optiques avec cette vitesse de $6 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Les réglages sont plus faciles à effectuer, de plus cela apporte un gain de temps non négligeable pour la production. Ce matériau est connu pour avoir des propriétés optiques stables et similaires suivant différentes conditions de dépôt comme la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte ou la puissance de l'assistance ionique [55] [56] [57]. Nous démontrerons, cependant, qu'une pression de dépôt trop élevée engendre des mauvaises propriétés optiques et microstructurales.

3.1.2 TiO₂

La matière première utilisée pour l'évaporation est constituée de granulés de TiO₂ entre 0,7 et 3,5 mm (fournie par Umicore Leybold Optics).

La matière première a été analysée par diffraction des rayons X.

Le diffractogramme (Fig. 30) montre qu'elle est essentiellement constituée de la phase rutile. Nous remarquons également certains pics que nous ne sommes pas parvenus à attribuer. Ces pics correspondent certainement à des phases de Magnéli [58]. Aussi, la matière première utilisée pour créer la source est de couleur noire (alors que des cibles de TiO₂ pures sont blanches). Les analyses EDS n'ont pas détecté d'autres éléments que le titane et oxygène. Cependant le rapport est sous-stœchiométrique. En effet, 53,5% d'oxygène sont présents pour 46,5% de titane (en pourcentage atomique). La marge d'erreur est de 1% atomique.

Cette matière première est habituellement utilisée par la société pour tous les filtres réalisés avec du TiO₂. Il n'est pas envisageable de changer de matière première au cours de la thèse.

Les diffractogrammes de différents essais, issus de plusieurs enceintes d'évaporation indiquent que la source est un mélange de TiO₂ rutile et anatase et présentent également des pics de diffraction non déterminés.

La vitesse d'évaporation est fixée à $3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Le fournisseur conseille une vitesse d'évaporation entre $3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ et $5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ [59]. Les études antérieures effectuées par la société indiquent qu'une vitesse d'évaporation de $6 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ est acceptable pour des filtres où la gamme spectrale débute à 400 nm, et acceptant une marge d'erreur au niveau des fronts d'onde supérieure à 10 nm pour une longueur d'onde de $\lambda = 600 \text{ nm}$. Ces études ont montré que les monocouches de TiO₂ évaporées à une vitesse d'évaporation plus faible, à $3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$, sont moins absorbantes à partir de 400 nm. Aussi, déposées à cette vitesse, la répétabilité des filtres optiques d'un dépôt à l'autre est améliorée. Contrairement au SiO₂, le TiO₂ est très sensible aux conditions de dépôt. Évaporé uniquement par canon à électrons, il croit de façon colonnaire [60]. Le bombardement du canon à ions densifie la monocouche. Le réglage de l'assistance ionique est donc crucial. La pression et la quantité d'oxygène injectée sont aussi des paramètres très importants à maîtriser pour diminuer l'absorption de ces couches. C'est pourquoi, lors du développement de cette machine de dépôt, nos travaux se sont essentiellement portés sur les monocouches de TiO₂.

Le but est de trouver les conditions de dépôt adéquates afin d'obtenir une couche de structure dense et la moins absorbante possible (le coefficient d'extinction (k) doit être inférieur à 1.10^{-3}).

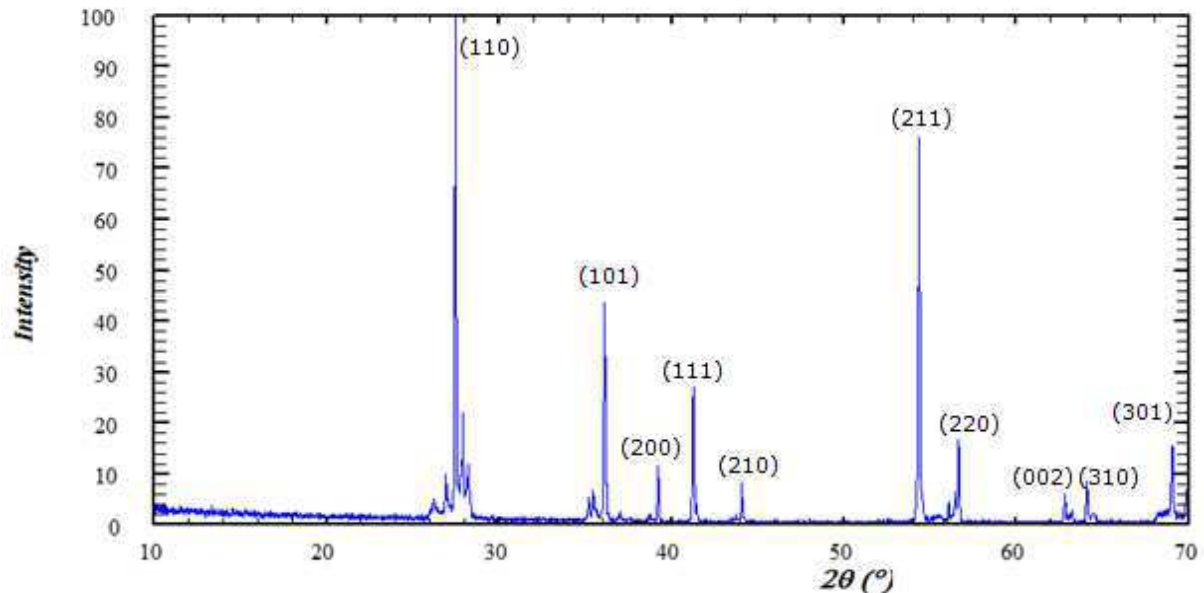


Figure 30 : Diffractogramme de la matière première de TiO_2 vendue par le fournisseur. Les pics indexés correspondent à la phase rutile

3.2 Présentation des conditions de départ

L'enceinte à vide (Leybold LH1100) est l'une des plus grandes de la société en capacité et mesure 1.10 m de diamètre. La figure 31 montre la constitution de départ de l'enceinte. Le système de pompage est composé d'une pompe primaire à palette assistée d'une pompe roots pour le pompage primaire. Un Polycold® est associé à la pompe cryogénique pour le pompage secondaire. Afin d'avoir assez de matériau pour réaliser ces empilements, sans casser le vide, le bâti d'évaporation est constitué de deux canons à électrons l'un exclusif au TiO_2 et le second exclusif au SiO_2 . La puissance de ces canons est réglée chacun par leur propre balance à quartz. La particularité de ces deux canons, comparée à ceux des autres machines de la société Kerdry, est leur creuset. En effet, les creusets sont très larges, de volume 425 cm^3 alors que la capacité des creusets des autres machines est de 25 cm^3 . Ils tournent sur eux-mêmes au cours de l'évaporation. Le filtre complexe que nous devons réaliser demande une épaisseur totale en TiO_2 de $2,5\text{ }\mu\text{m}$ et en SiO_2 de $4,2\text{ }\mu\text{m}$. Les filtres réalisés habituellement par la société demandent une épaisseur totale jusqu'à $1,5\text{ }\mu\text{m}$ pour chaque matériau. Un canon à ions radiofréquence a été ajouté.

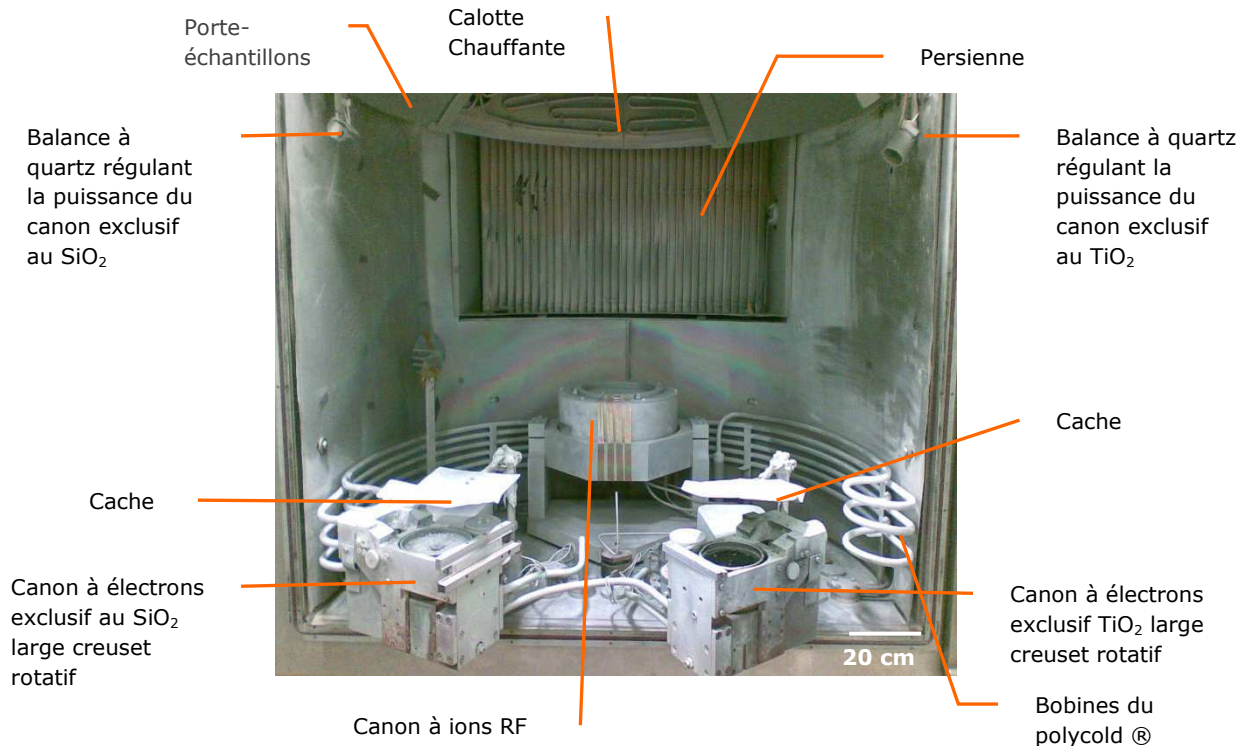


Figure 31 : Configuration de départ de la machine de dépôt dédiée à la réalisation des filtres complexes

3.3 Etapes chronologiques du développement

Les paramètres de dépôt sont liés entre eux. Un réglage d'un paramètre se fait en fonction des points de fonctionnement fixés par les autres paramètres de dépôt. Par exemple, si l'assistance ionique est réglée et que la pression de dépôt ou le mode de préchauffage est modifié, le réglage de l'assistance ionique doit être ajusté de nouveau. Lorsqu'un point de fonctionnement paraît correct, pour s'assurer du bon résultat (monocouche non absorbante par exemple) la répétabilité est vérifiée. A savoir, nous contrôlons si l'indice optique des monocouches déposées du même matériau est identique d'une monocouche à l'autre. Puis nous confirmons les réglages en réalisant un filtre optique simple. La répétabilité de l'empilement est aussi vérifiée (le spectre en transmission ou réflexion doit être identique d'un dépôt à l'autre). Si la réponse spectrale de l'empilement est trop éloignée de la théorie, alors, il est nécessaire de lancer une nouvelle campagne pour ajuster les paramètres de dépôt. De plus, les contraintes exigées par la réalisation du filtre complexe demandent une optimisation plus poussée par rapport aux autres bâtis d'évaporation. Afin de comprendre la complexité des réglages des paramètres de dépôt, les étapes chronologiques du développement de la machine sont énumérées et schématisées (Fig. 32). La durée des différentes mises au point de chacun des paramètres est illustrée figure 33.

1° étape

La première étape a été de réaliser des monocouches de TiO_2 non absorbantes avec un indice de réfraction satisfaisant (> 2 pour $\lambda \geq 400\text{nm}$). Les premiers résultats nous ont conduits à modifier la configuration du canon à électrons. Le large creuset empêchait une fusion homogène du matériau. Il est remplacé par six petits creusets sélectionnables au cours du dépôt. La taille du faisceau et les puissances ont été ajustées. Après avoir déterminé la quantité d'oxygène nécessaire à la réalisation de monocouches de TiO_2 non absorbantes, nous avons trouvé des paramètres de l'assistance ionique adéquats (intensité, tension du faisceau, et tension d'accélération) dans ces conditions.

2° étape

La réalisation des filtres complexes demande une très faible erreur sur les épaisseurs des couches déposées. Afin de répondre à ces contraintes, nous avons décidé d'acquérir un contrôle optique in-situ adapté à la configuration de cette enceinte. Ainsi, l'arrêt des couches a été plus précis par rapport à l'arrêt par la balance à quartz (Fig. 19).

3° étape

Nous avons réalisé pour la première fois le filtre complexe en entier. Les résultats sont montrés au chapitre 4 (Chap. 4 § 2.2). Bien que le résultat optique soit mauvais, l'adhérence de l'empilement sur le substrat et entre les couches est correcte.

4° étape

C'est à cette étape que nous avons découvert et décidé d'utiliser le contrôle optique comme méthode de caractérisation. En effet, nous nous sommes aperçus que l'indice de réfraction était différent à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte. Cette différence d'indice indiquait que les monocouches n'étaient pas stables. Les réglages des paramètres de dépôt ont alors été révisés. De plus, nous avons observé une inhomogénéité en indice sur le porte-échantillons. Une solution testée a été de changer la position et l'inclinaison du canon à ions (dans la mesure du possible), et de trouver d'autres réglages pour l'assistance ionique. Aussi, nous avons remarqué lors d'un même dépôt, comme sur les autres enceintes d'évaporation, que la première monocouche de TiO_2 de l'empilement avait un indice de réfraction différent des suivantes.

5° étape

Au cours de ces tests, nous soupçonnions que ces variations d'indice soient aussi dues à un problème de pression de dépôt. Nous avons alors conduit une étude sur le préchauffage de la source de TiO_2 afin de stabiliser la pression d'une couche à l'autre. Les paramètres de l'assistance ionique et du préchauffage ont été optimisés. Néanmoins, les filtres optiques réalisés ne donnaient toujours pas de bons résultats par rapport à la théorie. Même si ces ajustements ont permis

une stabilité des constantes optiques d'une couche à l'autre, l'indice de réfraction du TiO_2 était toujours différent à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte.

6° étape

A nouveau, nous avons recherché la quantité d'oxygène adéquate en réalisant, cette fois, des dépôts sans assistance ionique. Le but était de minimiser la quantité de gaz injecté dans la chambre. Lorsque nous avons repris la réalisation des dépôts avec l'assistance ionique, les résultats n'étaient toujours pas probants.

7°étape

Dans le même temps, nous étudions précisément les monocouches de SiO_2 qui avaient un indice très faible (1,33) par rapport à la théorie (1,42). Différents essais ont été menés (comme la variation de la vitesse d'évaporation, la suppression de l'assistance ionique...) et nous ont révélé que ce mauvais indice était dû à la pression de dépôt trop élevée.

8° étape

Nous avons cherché des fuites éventuelles dans l'enceinte, changé les régulateurs de débit massique, nettoyé tous les joints et vérifié aussi les vannes. Ces recherches nous ont permis de diminuer le vide limite de $3 \cdot 10^{-6}$ à $1,7 \cdot 10^{-6}$ mbar. Nous avons décidé dans le même temps de diminuer au maximum la quantité d'argon injecté dans le canon à ions (la quantité d'oxygène ayant été déjà réglée au minimum pour l'obtention de monocouches de TiO_2 non absorbantes) pour obtenir une pression d'évaporation de $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Nous essayions à ce moment, des conditions similaires aux autres pressions de travail des autres machines de dépôt de la société. Cette pression est aussi courante et connue pour ceux qui réalisent des dépôts de TiO_2 dans une atmosphère réactive en oxygène [61]. Nous avons dû alors effectuer une nouvelle campagne pour trouver d'autres réglages des paramètres de l'assistance ionique. Cette nouvelle quantité de gaz injectée a aussi engendré un nouveau réglage des puissances de préchauffage nécessaire car les interactions entre le plasma et le flux de matière interféraient différemment.

Nous avons constaté dans ces conditions que nous étions limités dans nos essais. En effet, à ce stade, il aurait fallu diminuer la pression pour pouvoir augmenter l'indice de réfraction et obtenir des couches plus stables et plus denses mais en même temps, nous devons augmenter la quantité d'oxygène pour être moins absorbant.

9° étape

Nous avons effectué des tests en injectant l'oxygène proche de la source de TiO_2 plutôt que dans la source du canon à ions (entraînant à nouveau un réglage des paramètres de l'assistance ionique et du préchauffage du matériau). Les résultats n'ont pas été concluants et la pression d'évaporation était toujours trop élevée ($2,8 \cdot 10^{-4}$ mbar).

10° étape

Nous étudions le système de pompage. La pompe cryogénique a été remise à neuf (changement des charbons actifs ...). Les tôles de protection autour des parois ont été nettoyées, ainsi que l'enceinte entière. L'objectif était de démonter progressivement chaque élément afin de déterminer l'origine du problème.

11° étape

Il s'est avéré que la géométrie de la persienne était l'origine du problème. En effet, les lattes étaient trop proches les unes des autres ce qui diminuait la vitesse de pompage lors du dépôt (mais la chambre atteignait un vide limite correct). Nous avons dessiné et créé alors une nouvelle persienne avec des lattes plus espacées, tout en protégeant la vanne secondaire et la pompe cryogénique (Fig. 31).

12 ° étape

S'en est découlé à nouveau une nouvelle série de réglages. L'oxygène est alors de nouveau injecté dans la source du canon à ions. Nous avons défini en même temps la quantité de gaz à injecter ainsi que les paramètres de l'assistance ionique. Le réglage des puissances pour le préchauffage a été également revu. La pression de travail est alors de $2 \cdot 10^{-4}$ mbar.

13° étape

Avec cette nouvelle pression de dépôt, nous avons obtenu des monocouches de TiO_2 de 300 à 500 nm d'épaisseur ayant de meilleures propriétés optiques par rapport aux précédentes et de plus, stables à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte.

14° étape

Comme les résultats paraissaient prometteurs, et dans l'objectif de pouvoir lancer assez rapidement des petites séries de filtres plus simples en production, nous nous sommes intéressés à l'homogénéité sur le porte-échantillons. Nous avons remarqué que l'inhomogénéité sur le dôme était différente suivant le canon à électrons utilisé. Il était possible d'exploiter plusieurs pistes. Réaliser une feuille pour chaque canon à électrons paraissait le plus simple mais le système d'attache était compliqué à réaliser. Nous avons plutôt opté pour réaliser une feuille commune aux deux canons, et nous les avons positionnés, dans la mesure du possible, de manière symétrique l'un par rapport à l'autre en fonction du centre du dôme. Après plusieurs essais, nous avons constaté que cette fixation ne permettait pas à la feuille d'épouser la courbure du dôme. Pour simplification et rapidité, nous avons décidé de ne travailler qu'avec un seul canon (celui du TiO_2) et de réserver deux ou trois creusets pour l'évaporation du SiO_2 . Avec la création d'une nouvelle attache de la feuille (ayant la même courbure que celle du porte-échantillons), les dimensions et la forme de la feuille ont pu être trouvées rapidement. Cependant, nous remarquons que nous avons

une faible inhomogénéité en indice mais encore trop importante pour la réalisation des filtres complexes. Après vérification, nous avons remarqué que ceci était dû à la largeur et à la direction du faisceau d'ions. Nous avons donc augmenté la tension d'accélération (qui influe sur la divergence du faisceau) et nous avons été obligés d'ajuster la position et l'inclinaison du canon à ions (dans la mesure du possible).

15° étape

En parallèle, nous avons pu reprendre les essais pour la faisabilité des filtres complexes. Nous avons testé différentes longueurs d'onde de contrôle pour le contrôle optique et plusieurs façons de déposer avec les différents paramètres des logiciels du contrôle optique.

16° étape

A ce moment, nous constatons qu'il était très difficile de réaliser correctement des filtres contenant des fines couches de TiO_2 et SiO_2 , au quartz et au contrôle optique. Les essais se sont portés sur la réalisation d'un filtre antireflet quatre couches composé d'une paire de couches fines (15 et 20 nm) et d'une paire de couches plus épaisses (120 nm environ). Cet empilement est caractéristique des difficultés rencontrées lors de la réalisation du filtre complexe. Nous avons encore travaillé sur le préchauffage du TiO_2 afin d'obtenir une stabilisation de la vitesse d'évaporation plus rapide. En réalité, nous avons obtenu une stabilisation de la vitesse d'évaporation au bout de 8 nm. Ces réglages étaient parfaits pour évaporer une couche de 50 nm et plus mais insuffisants pour évaporer une couche de 15 nm d'épaisseur. L'affinement des réglages a permis une stabilisation de 3 nm. Pour les mêmes raisons, ces couches fines étaient évaporées (avec un préchauffage adéquat) à $1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ mais les résultats sur les filtres antireflets n'étaient pas concluants.

17° étape

Nous avons alors décidé de réaliser une étude poussée sur les propriétés optiques et structurales des monocouches de TiO_2 en fonction de leur épaisseur (Chap. 4 §). Cette étude a montré que l'indice de réfraction évolue en fonction de l'épaisseur, dans ces conditions de dépôt optimisées.

18° étape

Après recalcul de l'empilement du filtre complexe, en prenant en compte la variation de l'indice suivant l'épaisseur, en entrant également les bons indices pour chaque couche au contrôle optique et en ajustant au mieux les paramètres des logiciels de celui-ci, les premiers résultats ont été probants. Nous avons cependant remarqué, malgré les nettes améliorations lors du développement de ce bâti d'évaporation, que les couches très fines de SiO_2 (< 20 nm) étaient difficiles à évaporer. Des études sont en cours pour pallier le problème de la régulation de la vitesse de dépôt lié à la faible puissance nécessaire demandée.

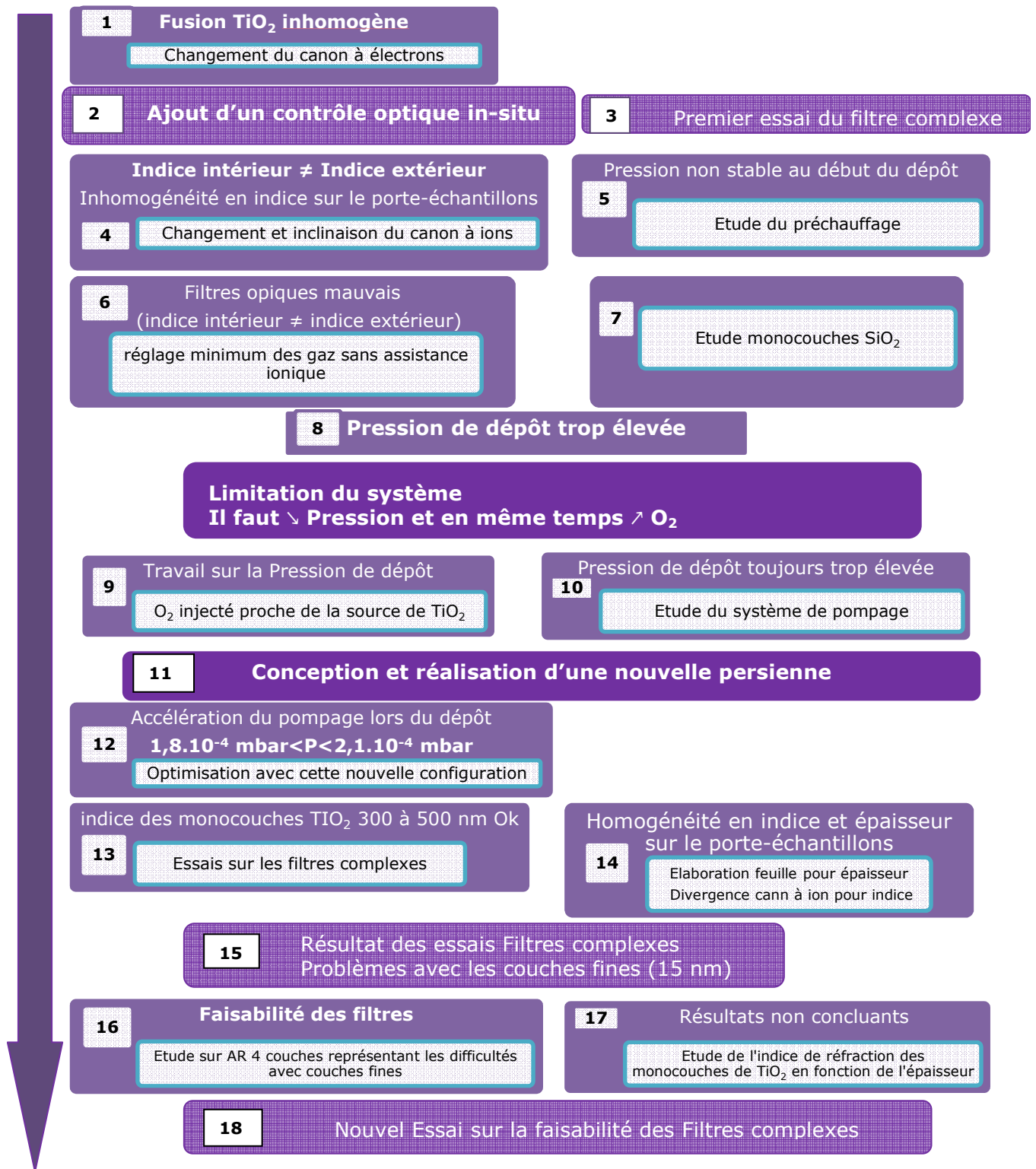


Figure 32 : Etapes chronologiques importantes lors du développement de la machine de dépôt pour les filtres complexes

Mois	2010				2011												2012					2013										
	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2		
Préchauffage TiO ₂	█						█						█					█														
Préchauffage SiO ₂							█												█													
Réglages Canon à ions	█						█						█						█													
Réglages quantité d'O ₂ injecté							█												█													
Homogénéité								█											█													
Evènements importants N° étape					1												2														18	

Figure 33 : Durées des mises au point de chacun des paramètres lors du développement de l'enceinte d'évaporation pour les filtres complexes

3.4 Canons à électrons

3.4.1 SiO₂

Le canon à électrons exclusif au SiO₂ est constitué d'un large creuset de diamètre 8,5 cm en cuivre. La figure 34 montre les principaux éléments qui le constituent. Un moteur permet au creuset de tourner sur lui-même au cours du dépôt.

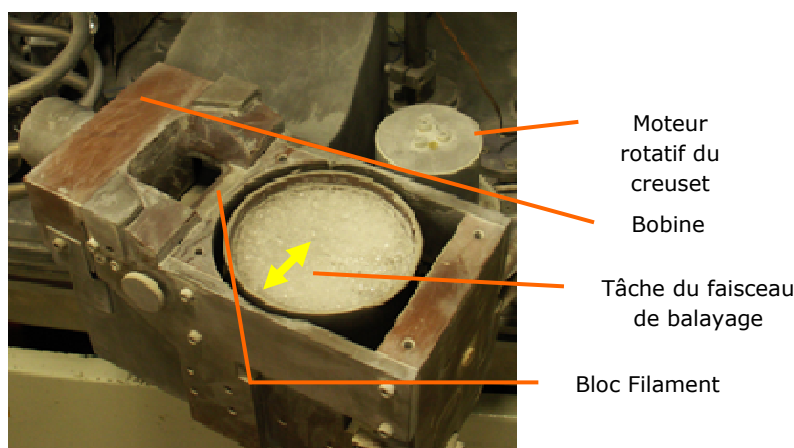


Figure 34 : Canon à électrons exclusif au SiO₂

3.4.2 TiO₂

Au départ, le canon à électrons contenant la source de matériau TiO₂ est semblable au canon exclusif au SiO₂ (Fig. 34). Nous avons vite constaté qu'avec un tel creuset, il est très difficile d'obtenir une fusion du TiO₂ homogène. Plusieurs essais se sont concentrés sur le réglage de la forme du faisceau, la puissance du canon à électrons, la vitesse de rotation du creuset et le débit du

circuit d'eau de refroidissement. Le comportement de la source lors de son évaporation est schématisé figure 35. La conception du creuset est telle que la source se refroidit trop par en dessous, ce qui provoque deux états de fusion de la matière différents. De plus, étant limité physiquement par la largeur du faisceau et malgré différents réglages de la vitesse de rotation du creuset, une partie de la source du TiO_2 a le temps de se refroidir ce qui après un certain temps provoque un craquage ou un trou dans la source.

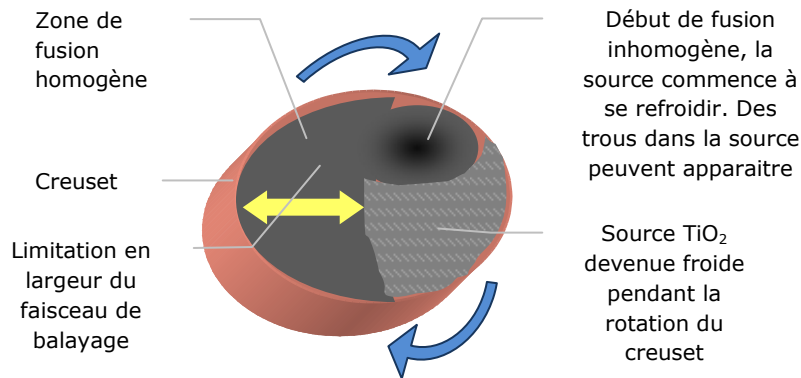


Figure 35 : Schéma de la fusion inhomogène pour le TiO_2 évaporé dans un large creuset

Aussi, fondre une telle quantité de matière demande beaucoup de puissance et nous sommes limités par la capacité de l'alimentation haute tension. Une solution serait de faire fabriquer un creuset en molybdène [35]. Cela éviterait un refroidissement trop important de la source au niveau du circuit d'eau froide. Cependant, faire fabriquer un creuset de cette taille a un coût et le résultat n'est pas garanti. Une autre piste est de diminuer la taille du creuset. Une fusion où le matériau reste statique sera plus facilement homogène. Le problème majeur est de pouvoir réaliser des filtres d'une centaine de couches sans avoir besoin de casser le vide pour recharger en matériau. Trouver un système avec un support de plusieurs petits creusets qui s'adapte au système de refroidissement et à l'alimentation électrique de cette machine semble être une solution adéquate.

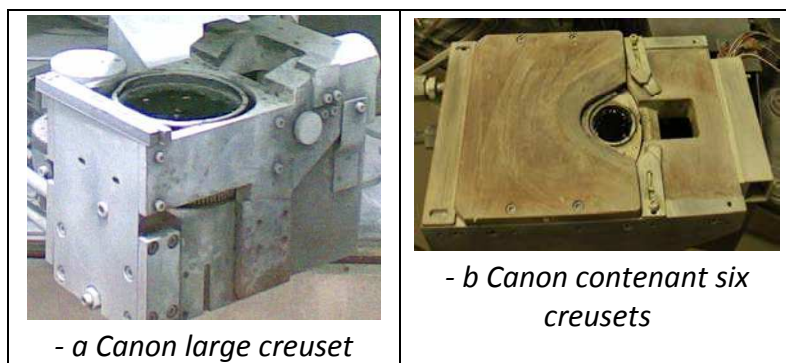


Tableau 1 : Photo des deux canons à électrons développés pour l'évaporation du TiO_2

Le nouveau système comporte six creusets en cuivre dans lesquels on peut mettre le matériau dans un insert en molybdène (15 ou 25 cm^3) (Tabl. 1-b). Quand le niveau d'une source est bas, le dépôt peut se poursuivre en évaporant sur le creuset suivant. Ainsi, la capacité en

matériau reste suffisante. Des creusets en molybdène de cette taille sont courants, ils ont donc été ajoutés au socle en cuivre pour la bonne fusion du

matériau. De plus, cette configuration est semblable à l'évaporation du TiO_2 réalisée dans les autres machines de dépôt de la société. Ainsi, nous bénéficions d'éléments de comparaison pour affiner les réglages de puissance et de la quantité d'oxygène à injecter.

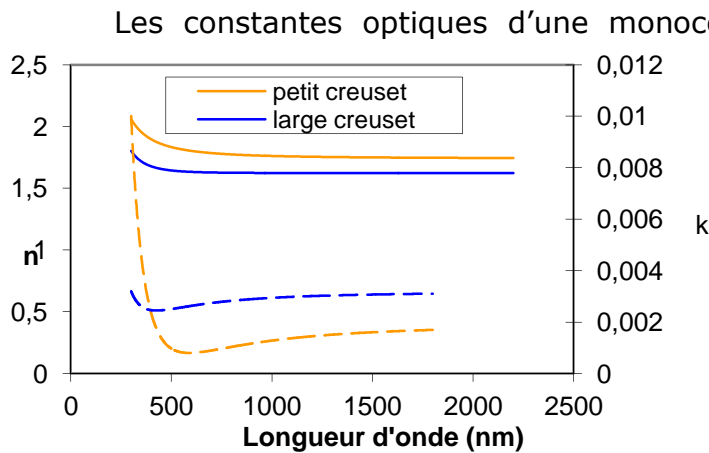


Figure 36 : Comparaison des monocouches de TiO_2 évaporées du large creuset et du petit creuset, dans les mêmes conditions d'évaporation

— Indice n - - - - Coefficient d'extinction k

coefficients d'extinction (k)). De plus l'indice de réfraction, lié à la microstructure de la couche est plus élevé. Nous pouvons en déduire que la fusion de la source du matériau à évaporer joue un rôle fondamental sur la structure de la monocouche et les propriétés optiques.

3.5 Réglage du préchauffage des matériaux

Par rapport aux filtres commercialisés couramment par la société, les études pour la réalisation des filtres complexes nous ont amenés à travailler de manière plus approfondie sur le réglage de la puissance d'évaporation. En effet, ce paramètre conditionne la fusion de la source. Si avant l'ouverture du cache, la puissance est trop forte, la vitesse d'évaporation à l'ouverture du cache sera trop importante et sa régulation par la balance à quartz sera plus difficile. Or, l'indice de réfraction varie en fonction de la vitesse d'évaporation. Ainsi, un mauvais réglage donnera une couche de mauvaise qualité optique. Au contraire, si la puissance à l'ouverture du cache est trop faible, la vitesse d'évaporation sera trop faible, la balance à quartz augmentera très fortement la puissance ce qui peut provoquer des explosions de la source et induire des défauts structuraux dans la couche.

3.5.1 SiO₂

Le SiO₂ est un matériau qui, lorsqu'il est chauffé, se durcit. Obtenir une source homogène lors de son évaporation est très difficile. Après un dépôt (la matière première a été chauffée puis refroidie), la source de ce matériau ressemble à un frittage des granulés entre eux. Ce frittage serait différent d'une couche à l'autre suivant la quantité de matière évaporée correspondant à l'épaisseur déposée souhaitée. Ainsi, nous constatons lors du dépôt, des variations de puissance du canon à électrons suivant les couches à déposer. D'après nos différents essais, le problème se résume à trouver les bons réglages afin d'obtenir une source dont la morphologie de la surface doit être la plus uniforme possible. La machine développée est une machine destinée à la production, et nous n'avons pas de technique de caractérisation adaptée pour étudier in situ et de manière plus approfondie les phénomènes. De plus une étude complète n'est pas envisageable dans le temps imparti. Pour obtenir une vitesse d'évaporation stable au cours du dépôt, les premiers essais se sont portés sur le réglage de la vitesse de rotation du creuset et la forme du faisceau d'électrons. Dans un premier temps, la vitesse de rotation a été fixée à 2tours/mn avec une puissance d'évaporation de 4% à 7% par rapport à la puissance maximale que l'alimentation haute tension peut fournir. Cette mise au point convient parfaitement pour des filtres standards de 15 à 20 couches avec des épaisseurs de SiO₂ de 40 nm et plus. Pour la réalisation des filtres complexes, avec certaines épaisseurs de SiO₂ plus faibles (environ 20 nm) cette instabilité pose problème. Les essais ont conduit à élargir la tâche du faisceau d'électrons en amplitude (Fig. 34). L'élargissement en longueur n'est pas satisfaisant car il induit un trou au milieu du creuset. La vitesse de rotation du creuset est diminuée pour réduire le gradient de chaleur. La source est stable pendant 400 nm puis se creuse. Le réservoir en quantité de matière à évaporer devient alors trop faible. L'épaisseur totale de SiO₂ demandée est d'environ 5 µm pour les filtres complexes. Nous avons testé un système d'évaporation similaire à ceux utilisés dans les autres bâtis d'évaporation sans modifier la configuration du canon ni du creuset. Un minuteur est ajouté au moteur de rotation de ce creuset. La solution optimum est de garder le creuset fixe pendant le dépôt de la couche de SiO₂ et d'actionner la rotation un certain temps entre deux couches de SiO₂. Cette configuration garantit un réservoir suffisant en quantité de matière. Ainsi, après de nouveaux réglages de la forme du faisceau du canon à électrons, évaporer sur une zone fixe évite les variations de puissance suivant la dureté de la couche. Pour la couche suivante, le creuset tourne d'un certain angle, la configuration et l'état de surface de la source restent semblables d'une couche à l'autre. Quand un tour complet du creuset est terminé, pour continuer le filtre, les puissances avant ouverture du cache seront plus importantes car la matière après refroidissement est devenue plus difficile à évaporer par rapport au début du dépôt.

(A ce stade du développement, pour des questions d'homogénéité, le SiO₂ est évaporé dans trois creusets du canon à électrons destinés à l'évaporation du TiO₂ mais les conditions sont trouvées pour évaporer correctement le SiO₂ avec ce canon à électrons au creuset à large diamètre.)

3.5.2 TiO₂

Nous remarquons ici que le développement de cette machine est un fil conducteur pour l'optimisation des paramètres de dépôt pour les autres bâtis d'évaporation. Nous observons, comme sur les autres machines du parc de Kerdry que l'indice de réfraction de la première couche de TiO₂ déposée est différent de celui des couches suivantes issues de la même source au cours du

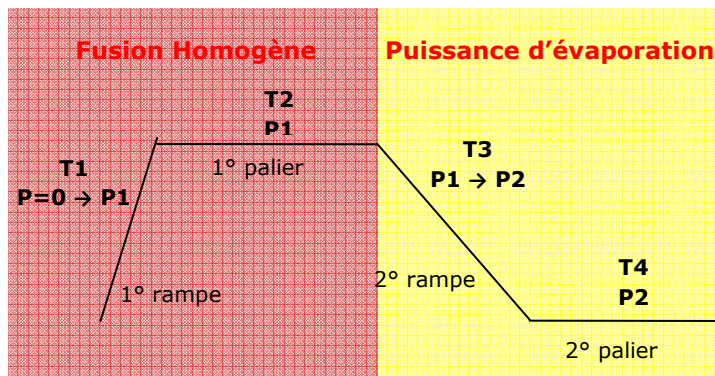


Figure 37 : Mode de préchauffage de l'automate branché sur l'enceinte Leybold LH1100, dédiée aux filtres complexes

La conséquence de cette différence d'indice serait due à la différence de pression entre la première couche et les couches suivantes. Un travail est effectué sur la stabilisation de la pression au cours du dépôt. Sur cet automate, le préchauffage se réalise en quatre étapes (Fig. 37). La rampe (T1) atteignant une puissance (P1) et le palier (T2) sont à déterminer pour la fusion du matériau. Puis une seconde rampe (T3) atteignant une autre puissance (P2, supérieure ou inférieure à P1) et un dernier palier (T4) amènent le matériau à la température d'évaporation. Ces temps et puissances sont définis par l'expérimentateur.

Nous observons que la pression d'évaporation se stabilise au bout d'une à deux couches déposées. Le but est d'obtenir une pression stable pendant le dépôt et d'un dépôt à l'autre dès la première couche. Comme nous l'avons vu, le réglage des puissances et des temps de palier dépend des conditions de dépôt et de la configuration du bâti d'évaporation.

Les résultats sont résumés au tableau 2. Cette étude montre les effets du procédé de préchauffage sur la structure, l'absorption de la couche et sur la répétabilité de l'indice optique. Différents modes de préchauffage ont été testés avec ou sans gaz. La quantité de gaz injectée est de 14,5 sccm (cm³/mn) d'oxygène et 8,5 sccm d'argon qui est la pression partielle adéquate pour obtenir une monocouche de TiO₂ non absorbante pour la configuration et les réglages établis à cet instant. Ces essais sont réalisés avec les différentes sources des petits creusets. La puissance du canon à électrons est entre 14% et 16% de la puissance maximale que peut fournir l'alimentation haute tension, c'est-à-dire un courant d'émission entre 76 mA et 93 mA (et une haute tension de 9 kV). L'assistance ionique est paramétrée pour l'intensité du faisceau d'ions à

$I = 140 \text{ mA}$, la tension du faisceau $U_{\text{beam}} = 160 \text{ V}$ et la tension d'accélération $U_{\text{acc}} = 110 \text{ V}$. Les constantes optiques sont extraites avec la méthode de l'enveloppe par le logiciel Essential Macleod puis lissées par la loi de Cauchy. Nous avons prélevé un échantillon de la source après le procédé testé du préchauffage et les deux ou trois monocouches déposées. Les analyses EDS (protocole de mesure Chap. 3 § 1.5) ne détectent pas d'autres éléments que le titane et l'oxygène. Quelquefois, des traces de molybdène sont présentes, elles sont issues du creuset lors du prélèvement. L'erreur de l'analyse est de 1% atomique. Nous remarquons que la stœchiométrie est très différente suivant le mode de préchauffage. Nous n'avons pas à l'heure actuelle d'explications sur ces variations. Nous observons également que les puissances et les temps de palier influent beaucoup sur la pression et sa stabilisation au cours des dépôts des deux ou trois monocouches suivant le préchauffage. Nous retrouvons ces variations en étudiant l'indice optique et le coefficient d'extinction de chaque couche issue de la même source. Nous avons vu que la stœchiométrie du matériau neuf utilisé pour créer la source est de 46,5% atomique de titane et 53,5% d'oxygène (soit 1,15 Oxygène pour 1 Titane). Nous comprenons alors aisément l'importance d'évaporer dans une atmosphère réactive d'oxygène et le rôle de ce dernier.

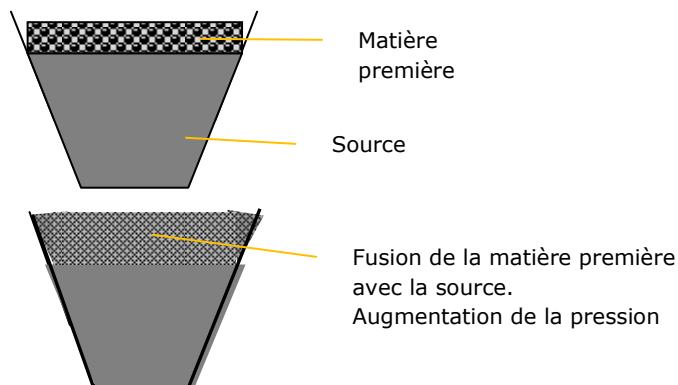


Figure 38 : Schéma de l'état de fusion de la matière première avec la source

Les réactions chimiques dans une enceinte lors de l'évaporation sont très complexes à définir. Pour simplifier, lorsque nous rechargeons en matériau après un dépôt, nous avons la source déjà utilisée qui à sa propre stœchiométrie, et cette matière première ajoutée pauvre en oxygène. Successivement à la fonte de cette matière première, ces deux « états » fusionnent

ensemble. Ces étapes expliquent la variation de pression au cours du préchauffage et pendant les deux premières couches déposées (Fig. 38). C'est le temps pour que la source soit parfaitement homogène et garde toujours la même stœchiométrie.

Afin d'obtenir une répétabilité en indice d'une couche à l'autre et aussi d'un empilement à un autre, il est primordial de garder une source de stœchiométrie semblable. Une solution pour avoir une source de TiO_2 toujours identique, qui paraîtrait assez simple serait de peser et d'ajouter exactement la même quantité de matériau neuf. Ceci n'est pas adaptable pour les conditions de production. En effet, suivant les besoins, la machine réalisera des filtres avec des épaisseurs de matière à déposer différentes. Le niveau de la source à la fin de la réalisation d'un filtre est donc différent d'un dépôt à l'autre. Ce niveau détermine la forme du cône d'évaporation et influe sur l'homogénéité (Fig. 39). De plus, si les creusets ne sont pas assez remplis, ils sont trop refroidis. Ainsi, le matériau

s'évapore de manière moins homogène, ce qui peut entraîner une variation de l'indice dans les couches. Ou encore, si la quantité de matériau neuf est plus importante qu'habituellement, les temps de préchauffage (T1 et T2) doivent être augmentés. Cette solution engendrerait donc une non répétabilité du procédé. Par conséquent, garder un même niveau de source et déterminer le niveau minimum au cours du dépôt assurent une bonne fusion homogène de la source, affirmant une bonne régulation de la vitesse d'évaporation.

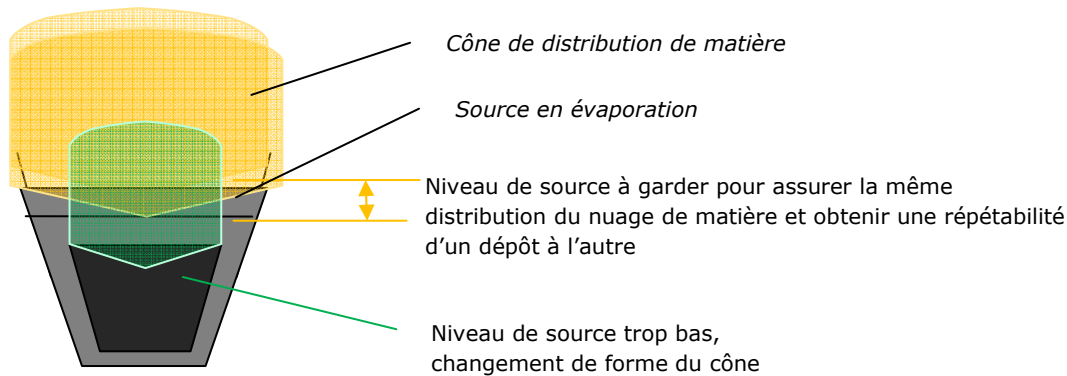


Figure 39 : Schéma du remplissage de la source afin de conserver une homogénéité du flux de matière

Le premier essai de cette série a été de préchauffer le matériau sans injecter de gaz, avec les puissances et temps réglés de façon à ce que le matériau neuf ajouté soit fondu. Nous constatons une très forte variation de la pression qui influe sur l'indice optique des monocouches déposées. Le coefficient d'extinction k de la première monocouche est élevé et produit une monocouche absorbante ($k > 0,001$). Nous avons aussi détecté beaucoup d'oxygène (76,4%) par rapport au titane (23,6%), comme si le temps de préchauffage était trop court pour que les réactions chimiques donnent du TiO_2 proche de la stœchiométrie théorique (33% de titane pour 67% d'oxygène).

Le deuxième essai a été d'augmenter les puissances et d'effectuer le même préchauffage deux fois avant l'évaporation dans le but d'obtenir une fusion plus homogène entre la matière première ajoutée et la source. Nous remarquons également une forte variation de la pression pendant le préchauffage et aussi pendant le dépôt de la première couche. Le coefficient d'extinction de cette dernière est également trop élevé.

Le troisième essai s'est porté sur l'injection des gaz pendant le second préchauffage. Si optiquement, il n'y a pas de différence par rapport aux essais précédents (coefficient d'extinction (k) de la première couche déposée élevé), la pression d'évaporation est cependant beaucoup plus stable d'une couche à l'autre.

Le quatrième essai nous prouve que la puissance d'évaporation joue sur la stabilité de la pression et des constantes optiques. Elle influe aussi sur la

stœchiométrie du matériau mais la source présente toujours une quantité d'oxygène trop importante.

Enfin les trois derniers essais exposent l'affinement des réglages (pour ces conditions d'évaporation). La solution adéquate est de réaliser deux préchauffages avec les gaz, gardant les mêmes proportions argon/oxygène que les conditions de dépôt.

En général, le premier préchauffage est utile pour faire fondre la matière première ajoutée. La puissance est aussi légèrement supérieure afin de fondre entièrement la source de façon homogène. Le deuxième préchauffage, avec la puissance adéquate, correspond à l'évaporation de la première couche non stable des premiers essais. Il sert à stabiliser la pression et à atteindre une stœchiométrie proche de la théorie (32,2 % de titane et 67,8% d'oxygène). Ainsi, l'indice est reproductible, le coefficient d'extinction est proche de zéro dès la première couche déposée. Dans ces conditions, les résultats sont reproductibles.

Chapitre 2 : Réalisation de couches minces

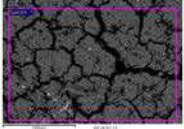
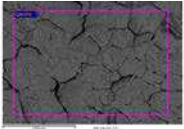
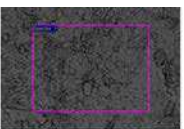
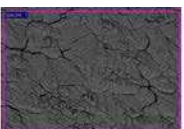
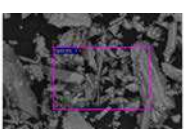

Préchauffage	Analyse EDS	Pression (mbar)	Indices optiques des monocouches
Sans gaz T1=2mn P1=23% T2=1mn T3=1mn P2=20% T4=3mn	Ti: 23,6% O: 76,4% 	Préch. : $P = 1,1 \cdot 10^{-3} \setminus 0,9 \cdot 10^{-4}$ 1°couche : $P = 3,7 \cdot 10^{-4} \setminus 3,1 \cdot 10^{-4}$ 2° et 3°couches $P = 3,1 \cdot 10^{-4} \setminus 2,9 \cdot 10^{-4}$	
Sans gaz Préch. 2X identique T1= 2.30mn P1=28% T2=15s T3=1mn P2=25% T4=1mn	Ti:29,2% O:70,8% 	1°préch. : $P = 9 \cdot 10^{-4} \setminus 1,7 \cdot 10^{-5}$ 2°préch. : $P = 9 \cdot 10^{-4} \setminus 5,5 \cdot 10^{-5}$ 1°couche : $P = 3,6 \cdot 10^{-4} \setminus 2,9 \cdot 10^{-4}$ 2°couche : $P = 2,8 \cdot 10^{-4}$	
1° Sans gaz 2° Avec Gaz T1= 2.30mn P1=28% T2=15s T3=1mn P2=25% T4=1mn	Ti:24,7% O:75,3% 	1°préch. : $P = 9,1 \cdot 10^{-4} \setminus 7,2 \cdot 10^{-5}$ 2°préch. : $P = 3,9 \cdot 10^{-4} \setminus 3,4 \cdot 10^{-4}$ 1°couche : $P = 2,9 \cdot 10^{-4}$ 2°couche : $P = 2,8 \cdot 10^{-4}$	
Avec Gaz 1° T1=2.30mn P1=30% T2=5mn P2, T3, T4=0 2° T1=2mn P1=25% T2=5mn P2, T3, T4=0	Ti:21,9% O:78,1% 	1°préch. : $P = 7,2 \cdot 10^{-4} \setminus 3,8 \cdot 10^{-4}$ 2°préch. : $P = 3,2 \cdot 10^{-4} \setminus 3,3 \cdot 10^{-4}$ 1°couche : $P = 2,9 \cdot 10^{-4}$ 2°couche : $P = 3 \cdot 10^{-4}$	
Avec Gaz T1=2,30mn P1=28% T2=2mn T3=15s P2=16% T4=10mn		1°préch. : $P = 1,2 \cdot 10^{-3} \setminus 3,3 \cdot 10^{-4}$ 1°couche : $P = 3,1 \cdot 10^{-4} \setminus 3 \cdot 10^{-4}$ 2°couche : $P = 2,8 \cdot 10^{-4} \setminus 2,9 \cdot 10^{-4}$	
Avec gaz 1° T1=2.30mn P1=28% T2=2mn T3=15s P2=25%T4=1.30mn 2° T1=2.30mn P1=25% T2=1mn T3=10s P2=16% T4=10mn	Ti : 34,9% O : 65,1% 	1°préch. : $P = 1,3 \cdot 10^{-3} \setminus 3,7 \cdot 10^{-4}$ 2°préch. : $P = 3,2 \cdot 10^{-4} \setminus 3,4 \cdot 10^{-4} \setminus 3,2 \cdot 10^{-4}$ 1°couche : $P = 3,3 \cdot 10^{-4} \setminus 2,9 \cdot 10^{-4}$ 2°couche : $P = 2,8 \cdot 10^{-4}$	
Avec gaz 1° T1=2.30mn P1=28% T2=2mn T3=15s P2=25%T4=1.30mn 2° T1=2.30mn P1=25% T2=1mn T3=10s P2=16% T4=5mn	Ti : 32,2% O : 67,8% 	1°préch. : $P = 4,7 \cdot 10^{-4} \setminus 3,7 \cdot 10^{-4}$ 2°préch. : $P = 3,2 \cdot 10^{-4} \setminus 3,4 \cdot 10^{-4}$ 1°couche : $P = 2,9 \cdot 10^{-4}$ 2°couche : $P = 2,9 \cdot 10^{-4}$ 3°couche : $P = 2,9 \cdot 10^{-4}$	

Tableau 2 : Caractérisation de plusieurs essais de préchauffage

3.6 Pression

La pression est un paramètre très important sur la qualité optique et structurale des couches [35]. Les différentes études et mises au point effectuées au cours de cette thèse montrent que la pression globale influe sur la structure, et par conséquent sur l'indice de réfraction des monocouches des deux matériaux utilisés.

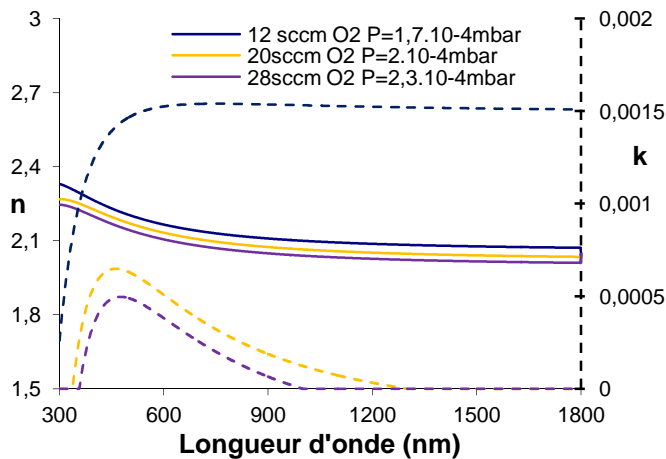


Figure 40 : Réglage de la quantité d'oxygène à injecter sans assistance ionique (pas d'argon injecté)

— n indice de réfraction
 --- k coefficient d'extinction

La pression est fonction de la quantité d'argon nécessaire au bon fonctionnement du canon à ions et de la détermination de la quantité d'oxygène à injecter nécessaire à l'évaporation du TiO_2 . En effet, ajouter de l'oxygène provoque des réactions chimiques avec le flux de matière évaporée comme nous l'avons vu lors des réglages du préchauffage.

Ne pas injecter assez d'oxygène contribue à des couches absorbantes car la stœchiométrie du matériau est déséquilibrée. Cependant ajouter trop d'oxygène ou déposer avec une pression trop

importante conduit à des couches qui ne sont pas assez denses. Pour déterminer la quantité d'oxygène nécessaire, nous avons réalisé plusieurs essais en ne changeant que ce paramètre, comme le montre un exemple sur la figure 40. Si la quantité d'oxygène insérée est trop faible (12 sccm pour notre exemple) nous remarquons que la monocouche de TiO_2 est absorbante (coefficient d'extinction (k) élevé). Si au contraire, nous ajoutons beaucoup d'oxygène (28 sccm pour notre exemple), la pression est plus élevée ($2,3 \cdot 10^{-4}$ mbar) et l'indice de réfraction est plus faible.

Nous distinguons également sur différents clichés MEB (Fig. 41) que la pression d'évaporation influe sur la structure de la couche observée. Lorsque la pression est plus basse ($2,2 \cdot 10^{-4}$ mbar), l'état de surface paraît plus dense ou plus compact. Si au contraire, la pression est plus élevée ($3 \cdot 10^{-4}$ mbar), nous observons comme des aspérités sur l'état de surface. Ceci explique la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la pression.

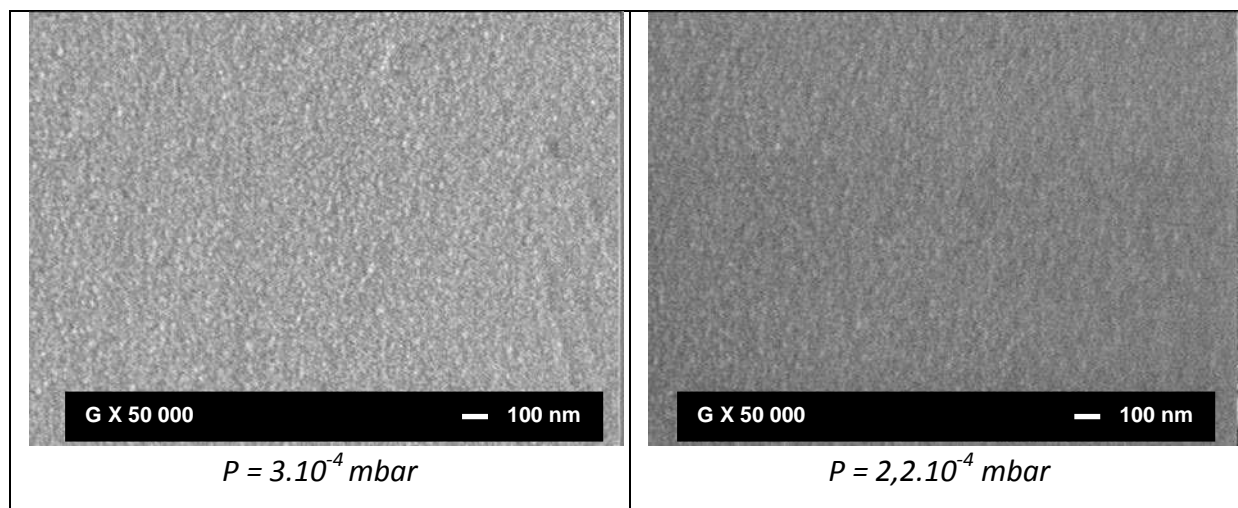


Figure 41 : Images MEB de monocouches de TiO_2 évaporées à des pressions différentes.
Assistance ionique : $I = 140 \text{ mA}$ $U_{beam} = 160 \text{ V}$ $U_{acc} = 110 \text{ V}$

L'optimisation des différents réglages (préchauffage, assistance ionique...) nous a conduits à étudier la pression dans l'enceinte. Effectivement, les résultats montrent qu'il faut diminuer la pression pour augmenter l'indice de réfraction des monocouches de TiO_2 mais dans le même temps il faudrait aussi augmenter la quantité d'oxygène pour diminuer le coefficient d'extinction. De plus, l'indice du SiO_2 à cette pression est très faible ($n = 1,33$) par rapport à la théorie ($n = 1,48$). Les résultats sont plus cohérents avec la théorie lorsque nous diminuons la quantité des gaz injectés c'est-à-dire la pression.

De plus, en comparant avec les autres machines de dépôt de la société, le débit de gaz que nous injectons est plus faible alors que la pression dans le bâti d'évaporation est plus haute. Les conditions de pompage sont donc mauvaises. En effet, les autres enceintes à vide travaillent à une pression d'évaporation de $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ alors que le débit de gaz injecté est double.

L'étude de la configuration de l'enceinte pour repérer la cause d'une pression d'évaporation trop élevée s'est effectuée en mesurant la vitesse de pompage sans Polycold® (Fig. 42).

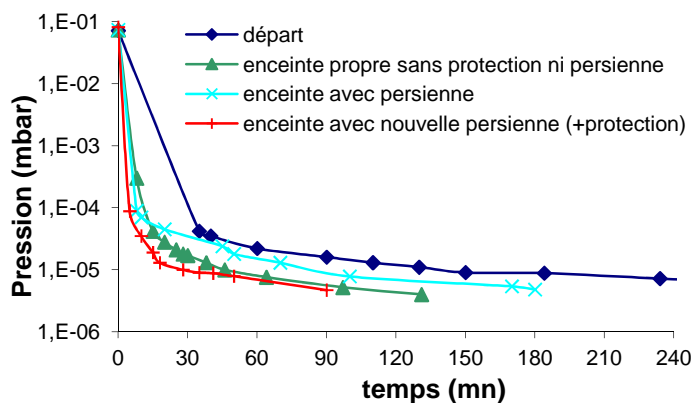


Figure 42 : Etude de la vitesse de pompage en fonction de la configuration de l'enceinte

Nous remarquons que la propreté du bâti influe seulement sur la vitesse du pompage primaire. Essentiellement, le changement de persienne augmente la vitesse de pompage. La configuration de la nouvelle persienne est telle que le pompage s'effectue comme si elle n'était pas présente. Cette nouvelle

persienne est dessinée et fabriquée avec un espacement entre les lamelles plus important que la précédente (Fig. 43). L'inclinaison des lamelles est réglée de façon à protéger du dépôt la vanne secondaire et la pompe cryogénique. Le changement de la persienne a permis d'obtenir un indice de SiO_2 semblable à la théorie sans autre changement.



Figure 43 : Configuration des deux persiennes

Les effets sont aussi visibles avec le contrôle optique in-situ (Tabl. 3). L'indice de réfraction visualisé par le signal optique au cours du dépôt d'une couche à l'autre n'est pas répétable lorsque la pression est trop élevée ($2,9 \cdot 10^{-4}$ mbar) (Fig. 44). Aussi, l'écart d'indice à l'intérieur et extérieur de l'enceinte est important. Lors du changement de persienne, la pression d'évaporation est de $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Les propriétés optiques des monocouches sont nettement améliorées. Les amplitudes du signal optique sont plus importantes (Fig.45) ce qui implique un indice de réfraction plus élevé et donc une structure plus dense (environ 6% d'écart au maximum du signal optique entre les deux conditions). L'évolution d'indice entre l'intérieur et l'extérieur de la chambre a fortement diminué (de 3% à 4% pour une pression de dépôt élevée, contrairement à un écart de seulement 1,3% à 1,7% pour deux couches déposées consécutivement). Nous supposons que cette légère variation est due à la différence de température lors de l'évaporation et lors de la mesure à l'air. En effet, bien que l'évaporation des monocouches soit faite « à froid », la température des pièces atteint 80°C lors du dépôt. Le substrat est chauffé par les seuls rayonnements du faisceau d'ions et du flux de matière.

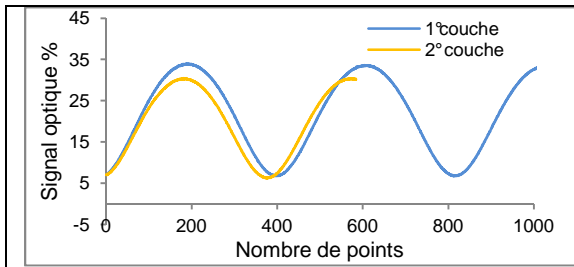


Figure 44 : Répétabilité du signal optique de monocouches de TiO_2 avec la première persienne.

Pression de dépôt : $P = 2,9 \cdot 10^{-4}$ mbar

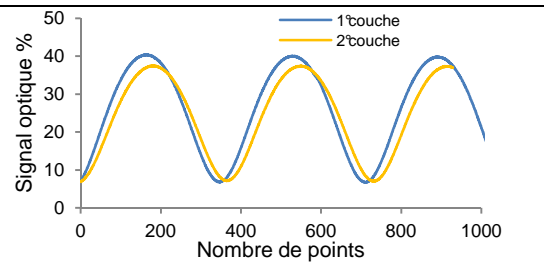


Figure 45 : Répétabilité du signal optique de monocouches de TiO_2 avec la nouvelle persienne.

Pression de dépôt : $P = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar

	1°couche	2°couche
Maximum extérieur de l'enceinte	36,52%	34,27%
Maximum intérieur de l'enceinte	33,6%	30,3%
Ecart en amplitude	2,92%	3,97%

	1°couche	2°couche
Maximum extérieur de l'enceinte	39,01%	38,52%
Maximum intérieur de l'enceinte	39,81%	37,35%
Ecart en amplitude	1,29%	1,66%

Tableau 3 : Comparatif du signal optique en fonction de la pression suite au changement de la persienne.

3.7 Développement du canon à ions

Comme nous l'avons vu (Chap. 1.3.5), l'assistance ionique permet de densifier les couches. Un réglage inapproprié entraîne une densification insuffisante comme nous pouvons le remarquer sur la figure 46-a, ou au contraire une gravure de la couche. Un bon réglage permettra d'obtenir une couche plus compacte et ayant moins de défauts (Fig. 46-b). Les réglages influent donc sur la microstructure de la couche.

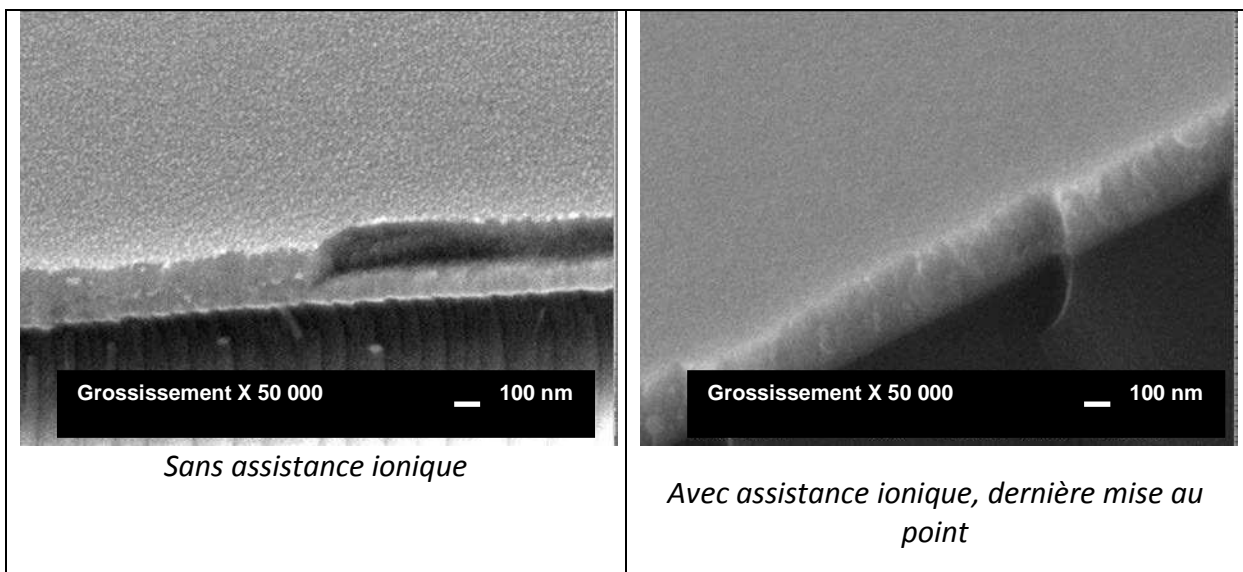


Figure 46 : Influence de l'assistance ionique sur des monocouches de TiO_2 (300 nm)

Les trois paramètres à régler de l'assistance ionique (intensité du faisceau d'ions (I), tension du faisceau d'ions (U_{beam}), et tension d'accélération (U_{acc})) influent sur la microstructure entraînant ou non de l'absorption optique de la monocouche. Il est très difficile d'isoler l'un de ces paramètres. De plus, le réglage est limité par les conditions de fonctionnement du canon. Par exemple si nous augmentons l'intensité, la tension du faisceau doit être nécessairement augmentée afin d'obtenir un plasma stable. Aussi, il est préférable que la tension d'accélération soit inférieure à la tension du faisceau [62]. C'est pourquoi il est très difficile d'observer les effets sur la structure des couches en fonction d'un seul de ces paramètres. Toutefois, les différentes études montrent que plusieurs réglages du canon à ions sont possibles. Le rôle du neutraliseur n'est pas explicite sur les études de caractérisation si ce n'est que ses constantes doivent être stables pour le bon fonctionnement du canon à ions. La stabilité de l'intensité du faisceau est très importante pour obtenir les mêmes constantes optiques d'un dépôt à l'autre. Nous avons réglé ces paramètres en réalisant plusieurs essais, changeant les valeurs de ceux-ci. Pour déterminer les meilleurs réglages suivant la configuration de l'enceinte, nous nous appuyons sur les clichés MEB, le contrôle optique in-situ et le calcul des constantes optiques pour chaque monocouche. Les paramètres adaptés sont ceux qui correspondent au meilleur résultat, c'est-à-dire un compromis entre un coefficient d'extinction (k) le plus faible possible et l'indice de réfraction (n) stable et le plus élevé.

Comme nous l'avons vu, les nombreux réglages et modifications de la géométrie dans le bâti d'évaporation amènent à ce que le point de fonctionnement du canon à ions trouvé ne soit plus en phase avec la nouvelle configuration. De plus, les essais révèlent que baisser la pression d'évaporation permet d'obtenir des couches encore moins absorbantes.

L'influence des réglages de l'assistance ionique sur la structure de la couche est caractérisée en observant l'état de surface par MEB. Les monocouches déposées dans les différentes conditions ont été triées en fonction de la taille des défauts rencontrés et de la densité de défauts. Cette dernière est calculée en comptant le nombre de défauts sur différents clichés à grossissement $\times 2000$, sur $30 \mu\text{m}^2$ de surface. La pression de dépôt de cette étude présentée figure 47 était de $2,9 \cdot 10^{-4}$ mbar. Les constantes optiques n et k sont extraites par la méthode de l'enveloppe puis lissée par la loi de Cauchy (Chap. 1 § 3.4.3).

Nous constatons qu'un réglage avec une forte puissance [$I = 350 \text{ mA}$, $U_{\text{beam}} = 400 \text{ V}$, $U_{\text{acc}} = 250 \text{ V}$] entraîne une couche absorbante : l'amplitude du signal optique diminue au cours du dépôt (Fig. 47-e) et le coefficient d'extinction k est très élevé ($k = 0,13$ à $\lambda = 1500 \text{ nm}$). Les clichés MEB montrent la présence de gros défauts (Fig. 47-a) avec une densité importante (16 agrégats soit $0,53 / \mu\text{m}^2$).

Baisser la puissance du faisceau avec un réglage de [$I = 120 \text{ mA}$, $U_{\text{beam}} = 140 \text{ V}$, $U_{\text{acc}} = 110 \text{ V}$] entraîne un mauvais résultat optique. En effet, l'amplitude du signal est faible comparée à d'autres monocouches (Fig. 47-e) et le coefficient d'extinction est assez élevé ($k = 0,009$ à $\lambda = 1500 \text{ nm}$). Pourtant, les clichés MEB correspondant à cette monocouche montrent des défauts de taille

plus petite (Fig. 47-c) et une densité de défauts nettement moins importante (6 agrégats de tailles différentes soit $0,2 / \mu\text{m}^2$).

Régler l'assistance ionique à [$I = 140 \text{ mA}$, $U_{\text{beam}} = 200 \text{ V}$, $U_{\text{acc}} = 110 \text{ V}$] a permis d'augmenter la valeur de l'indice (Fig. 47-f et augmentation de l'amplitude du signal Fig. 47-e) et un coefficient d'extinction admissible ($k = 0,001$ à $\lambda = 1500 \text{ nm}$). Cependant, les clichés MEB montrent un état de surface ayant une densité de défauts importante (une vingtaine de défauts de petite taille soit $0,66 / \mu\text{m}^2$).

Enfin, le meilleur résultat optique (pour cette configuration et cette pression) est le réglage [$I = 140 \text{ mA}$, $U_{\text{beam}} = 160 \text{ V}$, $U_{\text{acc}} = 110 \text{ V}$]. La couche n'est pas absorbante et l'indice est plus élevé, ce qui est confirmé par une structure plus dense que les autres monocouches et un aspect de surface lisse (Fig. 47-d) avec une faible densité de défaut (un seul agrégat soit $0,03 / \mu\text{m}^2$). Ces études montrent que nous ne pouvons déterminer le rôle de chacun des paramètres du canon à ions sur les propriétés optiques et de microstructure des monocouches. Cependant, l'assistance ionique influe vraiment sur l'aspect de surface (compactage lors de l'évaporation) et la densité de défauts. Nous pouvons aussi déduire que la microstructure de la monocouche doit être dense et que la formation d'agrégats n'est pas un paramètre important pour l'obtention de monocouches de bonne qualité optique.

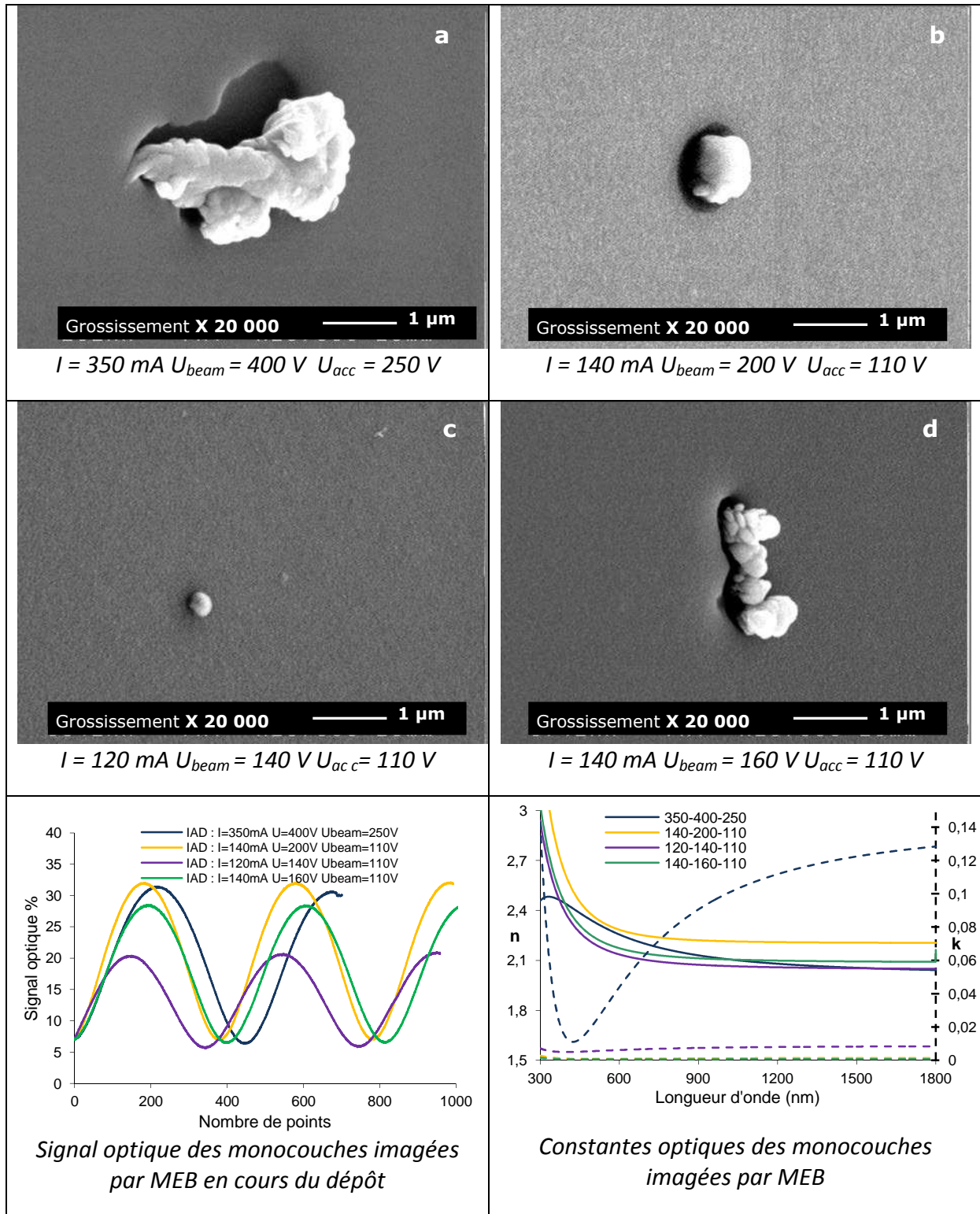


Figure 47 : Une étude pour le réglage des paramètres de l'assistance ionique Pression d'évaporation $P = 3.10^{-4} \text{ mbar}$

— n indice de réfraction - - - k coefficient d'extinction

3.8 Homogénéité

Afin de pouvoir lancer une production dans cette machine de dépôt, les filtres optiques doivent être identiques quelle que soit la position de la pièce sur le porte-échantillons. Nous cherchons alors à ce que les monocouches déposées aient la même épaisseur et le même indice de réfraction le long du dôme. Le but est d'obtenir un très faible décalage au bas du dôme (jusqu'à 10 cm de l'extrémité). Le diamètre le plus large est au bas du porte-échantillons donc les pièces qui recevront les filtres difficiles à réaliser et demandant une grande précision seront positionnées sur cette partie. Le décalage en longueur d'onde doit être de 15 nm pour une longueur d'onde de 600 nm. Lorsque les demandes sont moins rigoureuses, nous pouvons tolérer un écart plus important ($\Delta\lambda = 30 \text{ nm à } 600 \text{ nm}$).

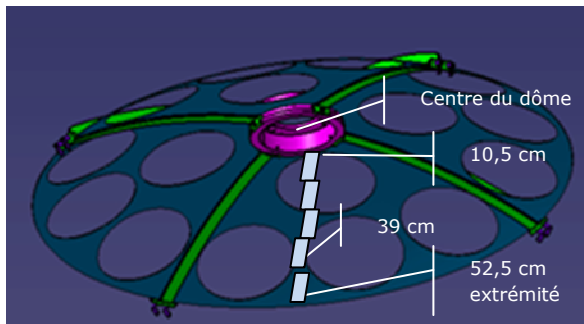


Figure 48 : Positionnement des lames de verre sur le dôme pour mesurer l'homogénéité

Pour élaborer une feuille d'homogénéité, des lames de verre sont positionnées suivant la longueur d'un rayon du dôme (rotatif) (Fig. 48). Nous déposons une monocouche d'une certaine épaisseur ou réalisons un filtre. Le cône de matière d'un matériau à l'autre n'est pas identique, donc la réalisation et la mesure d'un filtre permettent l'ajustement de la forme de la feuille d'homogénéité. Après le dépôt, nous mesurons l'épaisseur sur toutes les lames avec un profilomètre mécanique

ou nous la calculons avec le logiciel Essential Macleod (Chap.1 § 3.4.3). Nous pouvons aussi mesurer le décalage en épaisseur optique en le repérant suivant un front d'onde si c'est un filtre comme illustré sur la figure 49, ou suivant un extremum sur une oscillation si c'est une monocouche. Nous relierons ensuite ce décalage en longueur d'onde avec la correction en millimètre à dessiner sur la feuille.

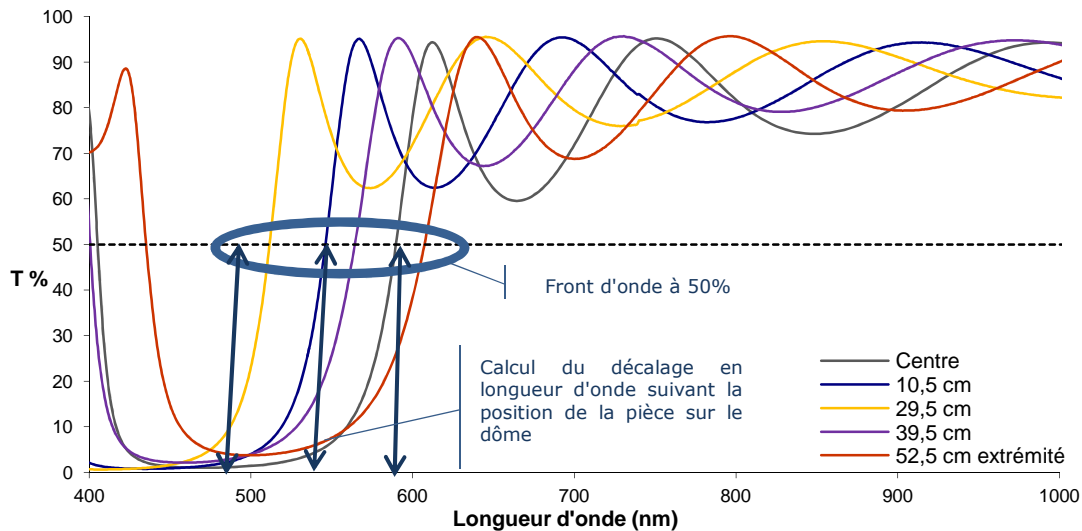


Figure 49 : Calcul du décalage en longueur d'onde suivant la position de la pièce sur le dôme

L'emplacement de la feuille n'est pas anodin, le système d'attache ne doit cacher ni le quartz, ni le flux de matière ou le plasma, il ne doit pas non plus ombrer les pièces. Après différents essais, la solution est d'attacher la feuille sur le socle du canon à électrons du TiO_2 . Pour des questions de rapidité et simplicité, le SiO_2 est évaporé dans trois creusets de ce canon à électrons. Au préalable, ces canons ont été déplacés de façon plus symétrique par rapport au centre du porte-échantillons, dans la mesure du possible.

L'inhomogénéité reste cependant différente d'un canon à l'autre (Fig. 50).

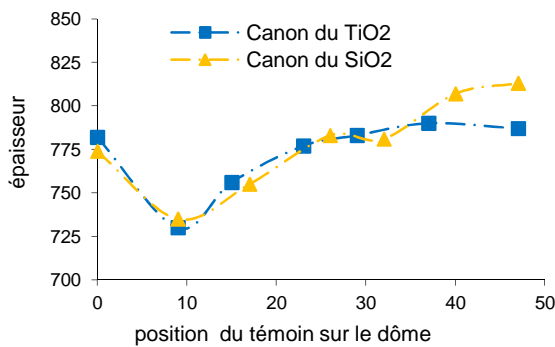


Figure 50 : Comparaison de la distribution du flux de matière suivant la position de la pièce sur le dôme en fonction des canons à électrons

Une deuxième feuille devra être réalisée pour le second canon à électrons sans ombrer le flux de matière du premier. Effectivement, nous remarquons que la distribution de matière est différente suivant le canon (Fig. 51).

L'homogénéité en indice est aussi essentielle pour lancer une série de production. Il est primordial d'être homogène en indice entre le haut du dôme fixe où est situé le verre du contrôle optique et le bas du dôme où seront positionnées les pièces. Optiquement, l'inhomogénéité se définit

comme un écart en transmission c'est-à-dire une différence d'amplitude suivant la position du verre sur le dôme comme illustré figure 51. Cette différence d'indice s'explique par le croisement des flux de matière évaporée et le flux du plasma issu du canon à ions.

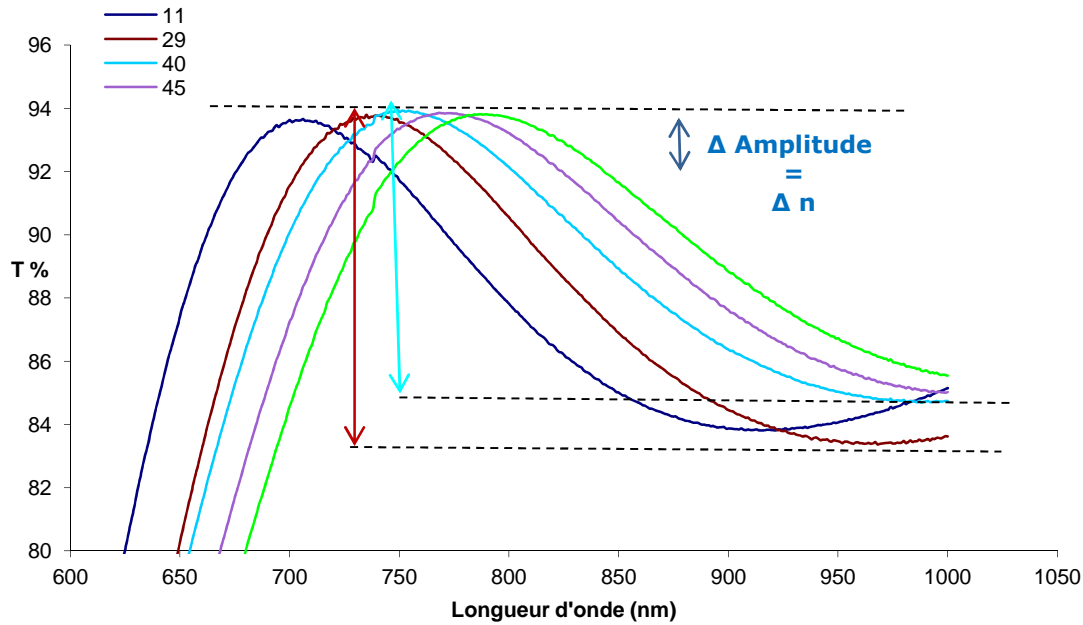


Figure 51 : Inhomogénéité en indice sur le dôme

Il existe plusieurs possibilités pour résoudre ce problème. Il faut soit déplacer le canon à électrons, soit déplacer le canon à ions et/ou son inclinaison. La forme du plasma n'est pas visible, il est donc difficile de régler sa divergence.

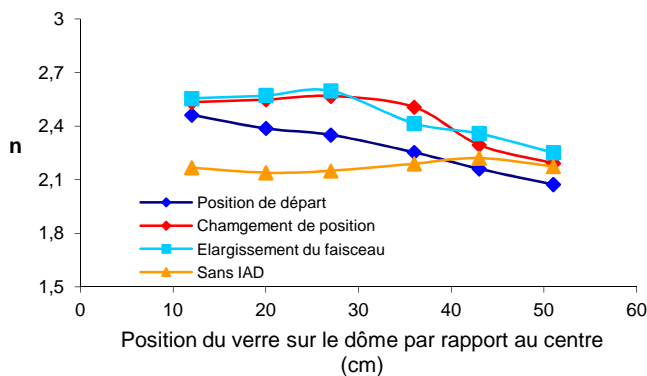


Figure 52 : Inhomogénéité en indice en fonction des réglages de l'assistance ionique

Etant homogène en épaisseur, le canon à électrons n'est pas déplacé. Les paramètres sont définis pour l'obtention de couches optiques et structurales de bonne qualité, nous avons décidé d'incliner et également de déplacer le canon à ions dans la mesure du possible. Cette opération est

délicate car nous sommes limités par des contraintes physiques. Ces changements ne sont pas suffisants pour une homogénéité en indice le long du dôme. Nous avons alors augmenté la divergence du faisceau en augmentant la tension d'accélération U_{acc} , comme l'indique la figure 52.

Au commencement de ces travaux, nous avons un décalage de 60 nm sur le front d'onde autour de $\lambda = 600$ nm. Ce développement nous a mené à un décalage de 25 nm, à la même longueur d'onde sur le rayon entier du dôme et nous avons 15 nm de décalage sur les 15 derniers cm à partir de l'extrémité du dôme sur ce même front d'onde ce qui est acceptable pour les critères de production actuels de Kerdry.

3.9 Bilan

Le développement de cette machine de dépôt a nécessité de revoir la configuration de l'enceinte. L'avancement des recherches nous a conduits à réaliser de nombreuses transformations. La figure 53 compare la configuration de l'enceinte au début de l'étude et à la fin de ces trois années de thèse. Les plus importantes sont le changement du canon à électrons dédié à l'évaporation du TiO_2 , le changement de persienne avec les travaux réalisés pour l'obtention d'une pression de dépôt adéquate, et les différents réglages et positions testés sur le canon à ions.

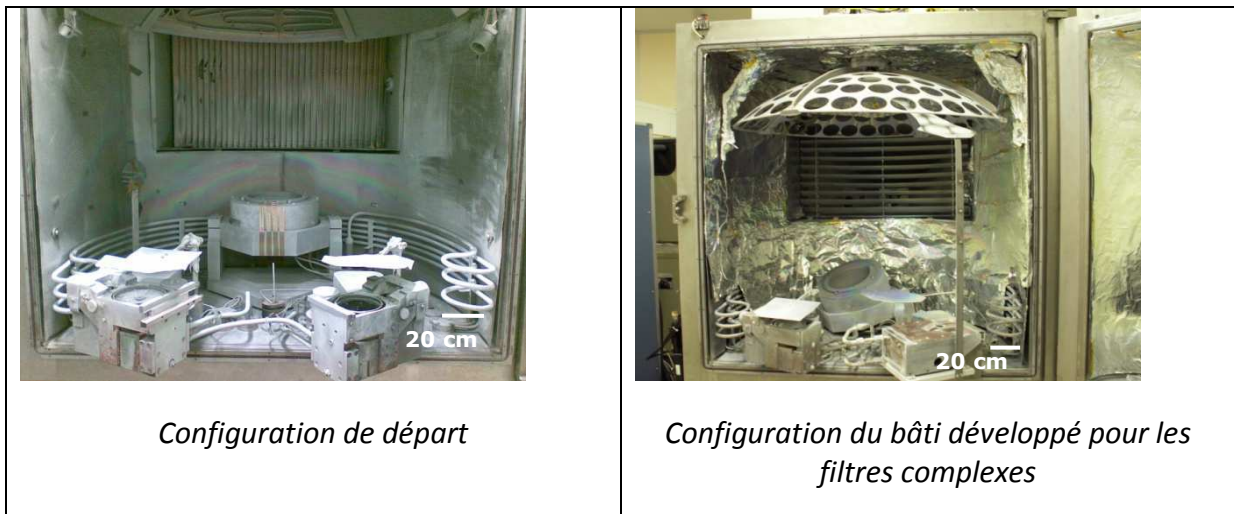


Figure 53 : Evolution du développement de la machine de dépôt

Au terme de ces travaux de thèse, certains filtres sont réalisés pour la production. Les réglages optimisés actuellement sont résumés sur le tableau ci-dessous :

Canon à électrons TiO ₂	Préchauffage : P ₁ = 9% T ₁ = 5 s T ₂ = 30 s P ₂ = 16% T ₃ = 4 mn T ₄ = 1 mn P ₁ = 20% T ₁ = 4s T ₂ = 1 mn P ₂ = 19% T ₃ = 10 s T ₄ = 5 mn Puissance de dépôt : 17 % < P < 19 %
Canon à électrons SiO ₂	Préchauffage : P ₁ = 2 % T ₁ = 30 s T ₂ = 10 s P ₂ = 3 % T ₃ = 10 s T ₄ = 20 s Puissance de dépôt : 3 % < P < 5 %
Pression	Pression de dépôt 2.10 ⁻⁴ mbar Quantité de gaz injecté O ₂ = 20 sccm Ar = 15,5 sccm
Canon à ions	I = 200 mA, U _{beam} = 600 V, U _{acc} = 300 V
Homogénéité	Dôme entier : Δλ = 25 nm à λ = 600 nm Bas dôme : Δλ = 15 nm à λ = 600 nm

4 Conclusion

Les différentes mises au point réalisées sont toujours effectuées en considérant les contraintes de production. Le développement des enceintes de dépôt, associé aux techniques de caractérisation, nous ont permis de mieux comprendre l'effet des paramètres de dépôt sur la microstructure en ayant déterminé quels paramètres et de quelle façon les réglages influent sur la microstructure et donc sur les propriétés optiques des monocouches. Suite à ces travaux, nous savons comment optimiser le réglage de certains paramètres afin d'avoir de meilleurs résultats, suivant les matériaux utilisés et les filtres à réaliser. Nous avons vu que la pression de dépôt impliquant le préchauffage des matériaux influe sur la stabilité de l'indice de réfraction des couches. L'assistance ionique influe sur la microstructure (densité et aspect de surface) qui a des conséquences directes sur les propriétés optiques des couches déposées. Grâce à ces travaux, le développement d'autres bâtis d'évaporation (comme l'acquisition d'une nouvelle machine ou l'ajout d'un canon à ions sur une machine de production par exemple), déposant les mêmes matériaux, sera plus rapide car les étapes sont mieux établies et nous connaissons mieux l'influence de chaque paramètre.

La réalisation de filtres complexes nous a conduits à affiner les réglages pour l'évaporation des couches fines et cela a entraîné un développement physique et théorique poussé.

Le développement des machines dédiées à la faisabilité des filtres infrarouge a nécessité peu de transformations au sein de l'enceinte. Les études

se sont portées essentiellement sur la capacité à chauffer le substrat jusqu'à 300°C et à tester différents types de chauffage. La faisabilité des filtres est étudiée au travers des différentes caractérisations de monocouches et filtres réalisés dans différentes conditions de dépôt, comme nous le verrons aux chapitres suivants. Des travaux seront effectués sur l'homogénéité des dépôts sur le porte-échantillons lorsque les filtres seront commercialisables.

Pour la machine de dépôt dédiée à la faisabilité des filtres complexes, les réglages des paramètres de dépôt ont été trouvés et optimisés. Les constantes optiques de TiO_2 et SiO_2 sont satisfaisantes. L'homogénéité sur le porte-échantillons correspond aux exigences actuelles des demandes. Les premiers objectifs sont donc atteints. La machine de dépôt est à présent utilisée pour la production de filtres plus simples, parfois demandant un nombre de couches supérieur aux filtres réalisés dans les autres machines (une trentaine de couches).

Chapitre 3
Caractérisation
Des
Couches minces

Dans le cadre de cette thèse, les monocouches sont caractérisées par plusieurs techniques afin de déterminer un lien entre les propriétés optiques de la couche et sa microstructure. Différentes études sont réalisées en fonction de différents paramètres de dépôt sur des bâtis industriels. Les résultats permettent de comprendre l'influence de ces paramètres sur la microstructure (et donc sur les constantes optiques à travers le lien établi).

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de monocouches de chacun des matériaux étudiés (substrats, TiO_2 , SiO_2 , CaF_2 , YF_3 , BaF_2 et germanium). Dans la première partie, le principe et le protocole utilisés pour chaque technique de caractérisation sont exposés. Ensuite, les résultats des analyses optiques et microstructurales des monocouches de chacun des matériaux sont présentés.

1 Outils de caractérisation :

Compte tenu de la difficulté d'obtenir des informations structurales univoques, plusieurs techniques complémentaires de caractérisation sont nécessaires pour étudier la microstructure des monocouches. Le principe de fonctionnement de chacun des instruments de mesure utilisés est présenté en annexe 2. Le but de ces études est, à terme, d'établir des liens entre les caractéristiques physiques et optiques. L'objet de l'étude et les modes d'utilisation adoptés, spécifiques pour nos échantillons, sont indiqués pour chaque technique de caractérisation utilisée.

1.1 Microscope optique

Un microscope optique est utilisé pour une première analyse de l'état de surface des échantillons. C'est un microscope *Leica Polyvar semi-conducteur* situé dans les locaux de la société Kerdry. Ce microscope possède un contraste interférentiel qui permet de mieux observer le relief de la surface des échantillons. Il est équipé d'une caméra, les images sont directement traitées sur le logiciel *LIDA*. Tous les échantillons ont été étudiés en mode à contraste interférentiel, au grossissement X 50, 200 ou 500.

1.2 Microscopie Electronique à Balayage : MEB

De nombreuses caractérisations ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) dans le but d'observer l'état de surface des monocouches. L'utilité de cette technique est de comprendre l'influence des différents paramètres de dépôt sur la microstructure (densité, rugosité, mode de

croissance...). Ces études ont permis de visualiser par exemple, l'effet de la puissance de l'assistance ionique sur des monocouches de TiO_2 . Par conséquent, ils ont permis d'exclure certains réglages proposés pour le canon à ions (Chap. 2 § 3.7).

Ces caractérisations ont été réalisées au CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse) de l'Université de Rennes 1 par M. J. Le Lannic et M. F. Gouttefangeas avec un microscope à effet de champ *JEOL JSM 6301F*.

L'image obtenue après traitement du signal est très informative en ce qui concerne la topographie de la surface de l'échantillon. Cette technique impose quelques contraintes. L'échantillon doit être conducteur. Certaines couches minces caractérisées, déposées sur des substrats de silicium peuvent être observées directement. Autrement, pour les couches déposées sur borosilicate, la surface a été rendue conductrice par dépôt d'une couche mince d'or de quelques nanomètres afin d'éviter une accumulation de charge. Ceci peut entraîner une granulométrie plus importante due à ces agrégats d'or.

1.3 Microscope à force atomique (AFM)

La rugosité de surface est un paramètre physique ayant une influence importante sur les propriétés optiques.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation de surface. Elle est utilisée dans notre cas pour étudier la rugosité de surface à l'échelle nanométrique de nos couches. La définition mathématique utilisée pour la mesure de la rugosité de nos échantillons est la rugosité RMS (root mean square) (Eq. 49). Elle représente la moyenne de l'écart moyen géométrique, par rapport à la ligne moyenne de la rugosité.

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dx} \quad (49)$$

L est la longueur d'élongation, c'est-à-dire la distance entre le point 0 et l'extrémité du pic suivant l'axe Z. $Z(x)$ est la position du point sur l'axe Z.

Les mesures ont été réalisées au laboratoire LARMAUR de l'Université de Rennes 1 par Sophie Ollivier avec un *AFM Dimension 3100* comprenant un contrôleur *nanoscope V* de la marque *Bruker*. Les pointes utilisées sont des pointes silicium de type *TESPA*. Les échantillons sont des monocouches déposées sur du borosilicate. Ils ont été analysés en mode "tapping" (contact intermittent) permettant d'avoir une résolution pour la plupart des échantillons de 1 nm à 5 nm.

1.4 Diffraction des rayons X

De manière générale, la diffraction des rayons X est une technique permettant d'identifier les phases cristallines de l'échantillon, de définir l'orientation suivant la direction de croissance, la structure (épitaxiée, texturée, amorphe), la taille des cristallites ou les contraintes internes dont la nature évolue en fonction des conditions de dépôt. L'intérêt premier d'utiliser cette technique, pour notre étude, est de déterminer la présence d'une contamination éventuelle. Cette pollution pourrait être issue du dégazage des parois de la chambre d'évaporation, du creuset ... L'analyse des échantillons peut aussi nous aider à relier la structure aux propriétés optiques des monocouches.

Pour ces analyses par diffraction des rayons X, nous utilisons un diffractomètre en géométrie *Bragg-Brentano*, montage θ - 2θ , *D8 Advanced Bruker AXS, ISCR-CSM*. Il est équipé d'un détecteur *Bruker LynxEye* à localisation linéaire comportant 192 bandes de silicium (équivalent à 192 détecteurs rectilignes). L'utilisation de ce type de détecteur permet une acquisition simultanée sur 4° et permet donc une acquisition rapide des diagrammes avec la radiation *K α 1* du cuivre ($1,54056 \text{ \AA}$) sélectionné par un monochromateur. Ce type de mesure permet d'obtenir rapidement des informations sur les phases en présence de la couche. Elle permet aussi de distinguer une éventuelle orientation des grains, en fonction de l'intensité relative des pics et de l'absence éventuelle des certaines réflexions.

Nous avons effectué les mesures avec les mêmes conditions d'enregistrement permettant ainsi la comparaison des différents diffractogrammes d'un même matériau évaporé suivant différents paramètres de dépôt (5° - 75° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de $0,3\text{s}$ par pas, à température ambiante). Lors de la lecture des diffractogrammes, les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction ont été mesurées manuellement. La hauteur du pic est déterminée en prenant en compte la base du spectre pour en déduire la largeur à mi-hauteur. Ces données permettent de comparer rapidement les microcontraintes et la taille des cristallites entre les différents échantillons étudiés. Les monocouches analysées ont été déposées sur les substrats borosilicate et silicium.

1.5 Analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

L'analyse EDS est une technique complémentaire à la diffraction des rayons X. Elle permet d'identifier les éléments chimiques qui constituent nos couches. Nous pourrions ainsi vérifier la stœchiométrie de nos matériaux déposés et détecter d'éventuelles traces de pollution. Néanmoins, la détection est limitée pour certains éléments comme l'hydrogène ou l'hélium qui sont trop légers.

Ainsi, si de l'eau est présente dans les couches ou empilements « non oxydes », elle pourrait être détectée par la présence d'oxygène. Il peut aussi y avoir des problèmes de recouvrement en énergie, où certaines raies de différents éléments ont des énergies très proches.

Ces caractérisations ont été réalisées au CMEBA, Université de Rennes 1 par MR F. Gouttefangeas et MME I. Perron. L'instrument utilisé est un microscope électronique à balayage *JEOL JSM 6400* équipé d'un système d'analyse de rayons X, spectromètre de dispersion d'énergie *OXFORD Link INCA*.

Le détecteur EDS est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé. Si l'énergie du faisceau d'électrons n'est que peu supérieure à celle d'une raie d'émission, celle-ci ne sera émise qu'avec un faible rendement. C'est pourquoi nous n'avons pu analyser que des empilements ou des monocouches épaisses, $\geq 1 \mu\text{m}$ pour ne pas détecter le substrat.

1.6 Spectroscopie UV/ visible

Dans la gamme du visible / proche-infrarouge ([300-2500] nm), la réponse optique en transmission et réflexion des monocouches et filtres réalisés est mesurée par spectroscopie. Cette technique permet également, associée au logiciel Essential Macleod, de déterminer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de monocouches épaisses ($\geq 300\text{nm}$) (Chap.1 §3.4.3). Les mesures sont réalisées avec un spectrophotomètre *Perkin-Elmer (Lambda 900)* au sein de l'entreprise Kerdry. Le pilotage de l'instrument et les acquisitions sont gérés par le logiciel *UV Winlab*.

Les monocouches et empilements sont déposés sur du borosilicate poli deux faces car ce verre est transparent dans cette gamme spectrale, ce qui est nécessaire pour les mesures en transmission.

1.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique, tout comme la spectroscopie visible nous est utile pour mesurer le facteur de transmission et de réflexion de nos monocouches et empilements réalisés pour nos études dans la gamme du moyen infrarouge.

Cette technique est aussi utilisée pour déterminer les constantes optiques du substrat et des monocouches de chacun des matériaux utilisés pour cette gamme optique ([2 -20] μm).

La spectroscopie infrarouge est en général utilisée pour la caractérisation de liaisons chimiques. Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement infrarouge, l'amplitude des vibrations des liaisons moléculaires augmente, le retour à l'équilibre libère de la chaleur. Plusieurs modes de

vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donné. A chacun correspond une fréquence caractéristique. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption. Par conséquent, un pic d'absorption correspond à un type de vibration pour un élément particulier. Ainsi, l'étude des pics d'absorption d'un matériau permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette technique nous servira d'autre part à déterminer la stabilité des couches en observant la présence ou non d'eau dans les couches. Les pics d'absorption de l'eau se situent autour de $3\ \mu\text{m}$ ($2,66\ \mu\text{m}$ et $2,73\ \mu\text{m}$) et à $6,27\ \mu\text{m}$ [63].

Le spectromètre utilisé à Kerdry est un spectromètre à transformée de Fourier *Spectrum 100 Series de Perkin Elmer*. Sa gamme spectrale est de 2 à $20\ \mu\text{m}$.

Les monocouches et empilements sont déposés sur silicium poli deux faces car ce matériau est relativement transparent dans cette gamme spectrale, ce qui est nécessaire pour les mesures en transmission. Le silicium lié aux atomes d'oxygène possède entre autres un pic d'absorption autour de $9\ \mu\text{m}$.

1.8 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique qui permet d'évaluer les indices optiques, quelle que soit l'épaisseur de la monocouche (contrairement à la méthode de l'enveloppe). Elle peut aussi donner des indications sur l'épaisseur des couches. Suivant le modèle physique adopté, elle contribue également à définir la microstructure de la couche.

Les mesures sont effectuées avec un ellipsomètre à modulation de phase *Horiba Uvisel* au sein de l'institut physique de Rennes 1 (IPR), encadrées par Ronan Lefort. Sa gamme spectrale est de $[300-2100]$ nm et les angles choisis de 50° , 60° et 70° .

L'ellipsomètre est un outil de caractérisation identifiant à la fois des propriétés optiques et physiques des monocouches. Seulement, c'est une méthode indirecte qui dépend des modèles physiques (représentant la structure) pensés et du choix du modèle de dispersion. Un modèle inapproprié donnera toujours un résultat. C'est pourquoi des caractérisations avec d'autres techniques sont nécessaires afin de confirmer ou non les modèles physiques élaborés.

Nos dépôts sont réalisés sur des substrats en borosilicate poli deux faces. Les premiers essais ont montré une gêne par les réflexions parasites de la face arrière de ce substrat. L'université de Rennes 1 utilise usuellement du silicium poli une face. Des dépôts ont été réalisés sur ce support et sur les verres borosilicate. Après mesures spectrométriques, nous avons dépoli la face arrière des substrats borosilicate. Les résultats des calculs de monocouches déposées sur borosilicate dépoli face arrière sont aussi précis que les échantillons analysés sur le silicium poli une face. Le substrat (en borosilicate) pris pour les modèles

est directement celui mesuré dans les mêmes conditions que la mesure des échantillons. L'avantage de cette méthode est de s'affranchir du calcul de l'épaisseur d'oxyde natif présent sur le silicium.

L'épaisseur de la couche et les paramètres des constantes optiques sont les paramètres à calculer. Assumant la structure de l'échantillon et la formule de dispersion, les spectres mesurés sont modélisés en minimisant la différence des moindres carrés (χ^2) (Eq. 50) entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées des paramètres ellipsométriques (I_s et I_c).

$$\chi^2 = [1/(2N - P) \sum_i^N [(I_{si}^{exp} - I_{si}^{cal})^2 + (I_{ci}^{exp} - I_{ci}^{cal})^2]] \quad (50)$$

Où N est le nombre de points mesurés et P est le nombre de paramètres modélisés.

2 Caractérisation des substrats

Les substrats essentiellement utilisés sont des verres de borosilicate et du silicium, tous deux polis sur les deux faces.

Les verres témoins en borosilicate sont de diamètres 25 mm et 19,9 mm avec 2 mm d'épaisseur.

Le silicium d'épaisseur 675 μm dédié à la faisabilité des filtres infrarouge.

2.1 Analyse chimique et structurelle

2.1.1 Substrat borosilicate :

Les analyses par diffraction des rayons X (figure ci-dessous) montrent le large pic caractéristique des verres ou des phases amorphes [64].

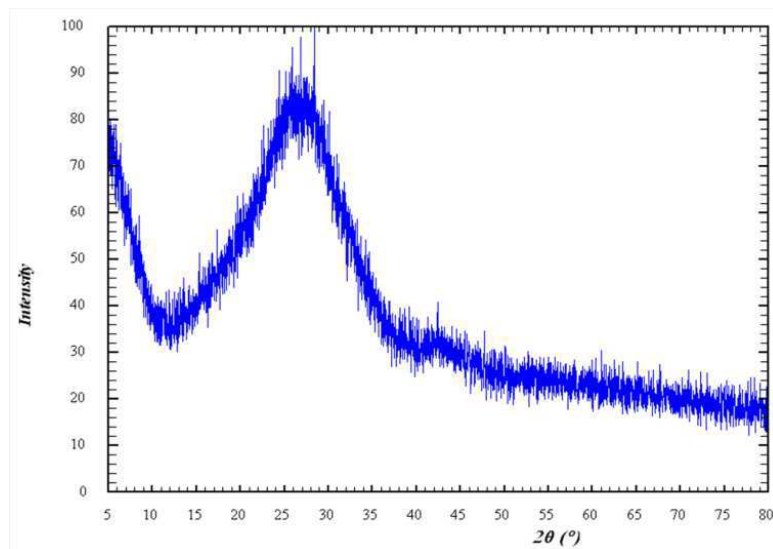


Figure 54 : Diffractogramme du témoin borosilicate

2.1.2 Substrat silicium

Sur le diffractogramme de ce substrat (Fig. 55), la raie d'intensité 100 se situe à $2\theta = 69,14^\circ$ et correspond au plan des cristallites (400) (JCPDS : 00-027-1402), donc ces substrats de silicium sont orientés suivant la direction (100). Un second pic apparaît à $2\theta = 32,89^\circ$ pour une intensité à $I = 0,11$ et correspond au plan (200). Cette raie est interdite avec le groupe d'espace du silicium. Elle exprime une présence de défauts de fabrication du substrat [65].

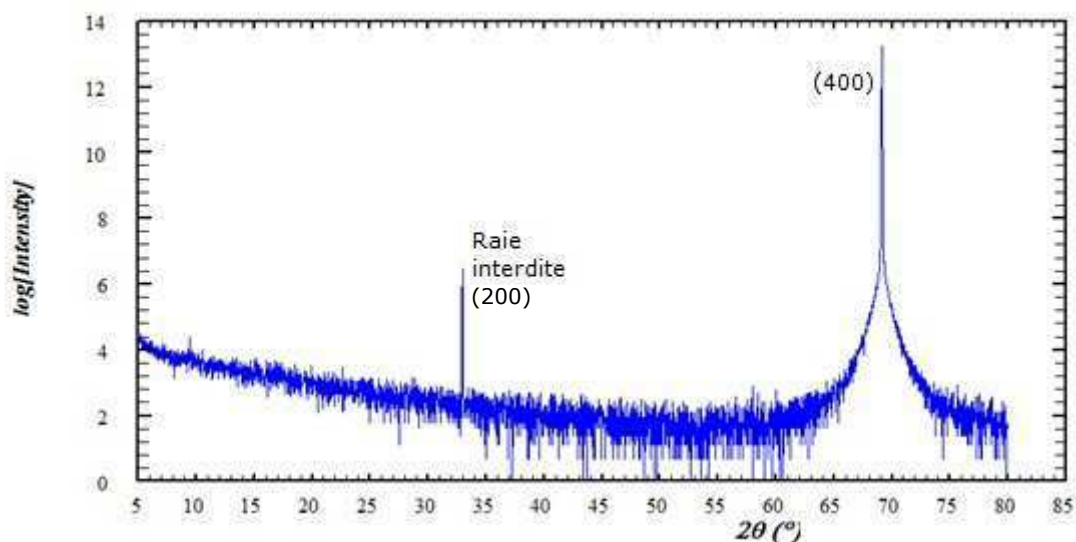


Figure 55 : Diffractogramme du silicium

2.2 Analyse microscopique

2.2.1 Substrat borosilicate

Les analyses MEB et celles réalisées au microscope optique montrent que les échantillons sont lisses et propres (Fig. 56).

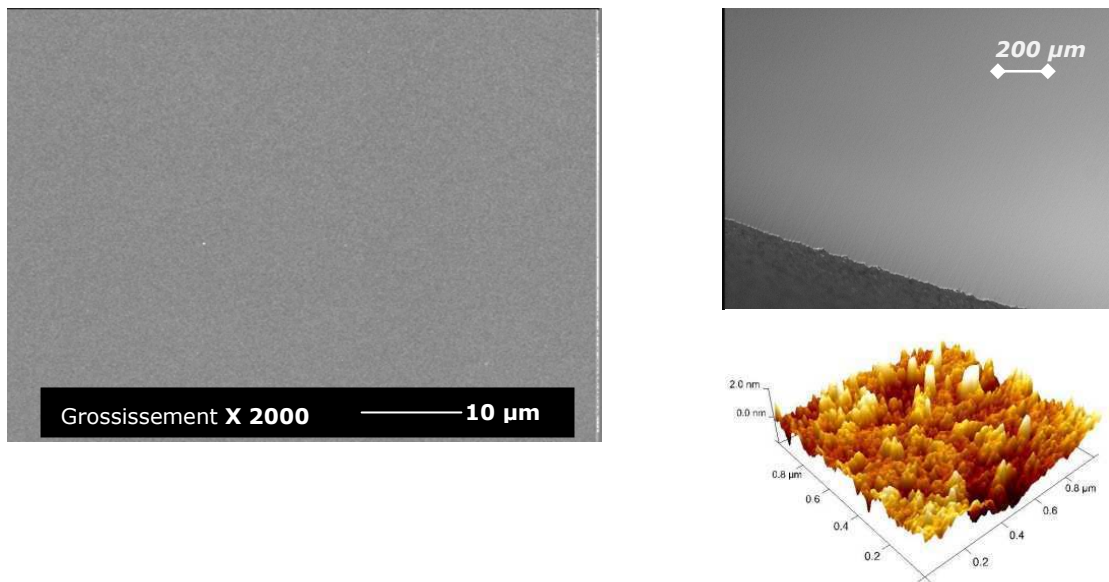


Figure 56 : Image MEB, microscopique optique (Grossissement X 50) et image AFM du borosilicate

Les mesures AFM confirment que la surface du borosilicate est lisse. La rugosité moyenne mesurée est de $R_{\text{rms}} = 0,6 \text{ nm}$, ce qui est faible.

2.2.2 Substrat silicium

L'observation de l'état de surface des témoins silicium s'est avérée plus délicate. La mise au point est très difficile puisque la surface est lisse et sans défaut comme le montrent ces images issues des deux microscopes.

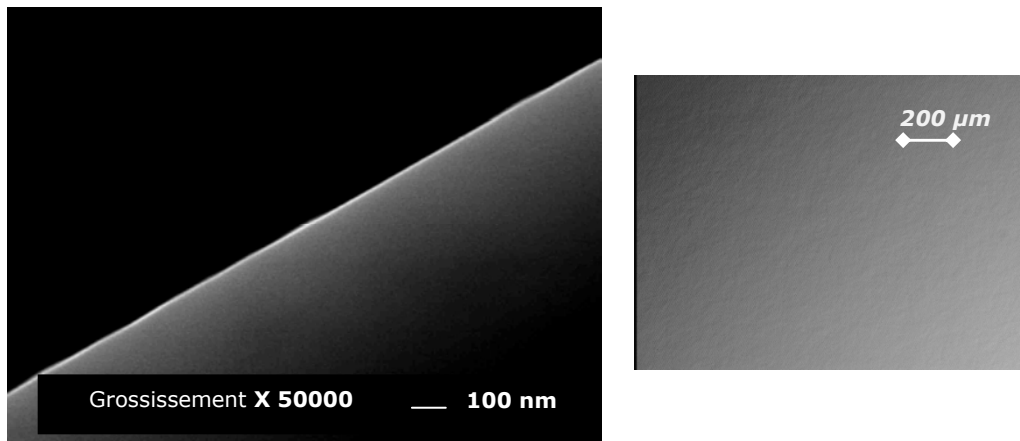


Figure 57 : Images MEB et microscope optique (Grossissement X 50) du silicium

2.3 Analyse spectroscopique

2.3.1 Substrat borosilicate

Le borosilicate est mesuré en transmission et réflexion par spectroscopie visible. Les constantes optiques sont ensuite calculées par le logiciel Essential Macleod (Fig. 58).

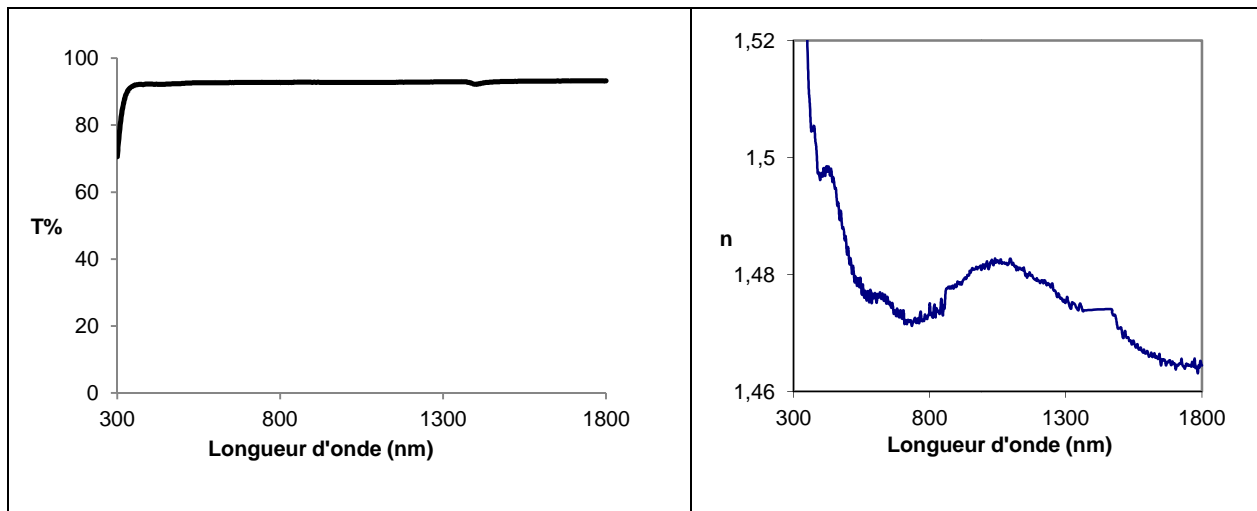


Figure 58 : Spectre en transmission et indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde du borosilicate.

Le borosilicate, dans la gamme du visible proche-infrarouge [300-2000] nm, est totalement transparent. Son indice de réfraction est proche de $n = 1,47$ à $\lambda = 800$ nm comme l'indiquent les données du fabricant. Le coefficient d'extinction k est nul.

2.3.2 Substrat silicium

Le silicium est mesuré par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en transmission et réflexion. Tout comme le borosilicate, le logiciel Essentiel Macleod calcule les constantes optiques (Fig. 59).

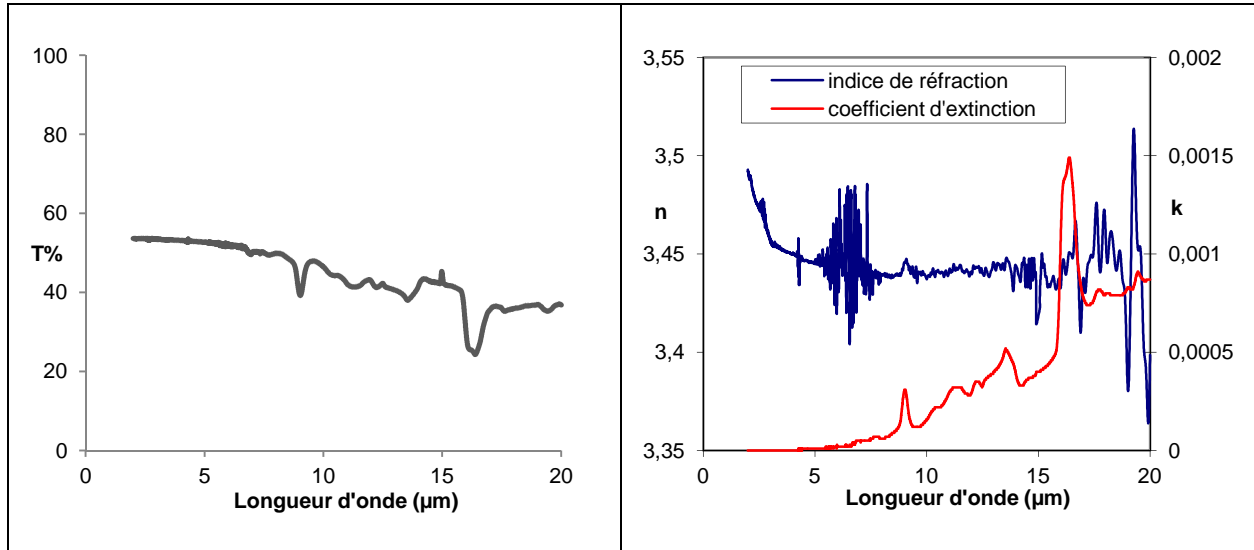


Figure 59 : Spectre en transmission et constantes optiques en fonction de la longueur d'onde du silicium.

Nous remarquons sur le spectre en transmission un pic d'absorption à 9 μm . Ceci est la signature spectroscopique de la liaison O-Si-O [66]. La présence d'oxygène correspond à l'oxyde natif du silicium. Le substrat silicium possède d'autres pics d'absorption dans l'infrarouge plus lointain (13 μm , 16 μm , 19 μm par exemple) c'est pourquoi, les fournisseurs recommandent l'utilisation du silicium pour la réalisation de filtres optiques dans la gamme spectrale de [1-8] μm [53]. Ces pics seront donc toujours présents lors des mesures de nos échantillons.

2.4 Conclusion

Le tableau ci-contre résume les caractéristiques optiques et structurales des substrats utilisés.

	Orientation	Indice de réfraction	Etat de surface
Borosilicate	Amorphe	$\sim 1,47$ $500 < \lambda < 1800 \text{ nm}$	Lisse
Silicium	100	$\sim 3,44$ $3 < \lambda < 16 \mu\text{m}$	Lisse

Tableau 4 : Récapitulatif des caractéristiques des 2 substrats utilisés pour l'évaporation de monocouches et de filtres optiques.

3 Caractérisation de monocouches pour la réalisation de filtres infrarouge

3.1 Germanium

3.1.1 Conditions d'évaporation testées

Le matériau utilisé est du germanium d'une pureté à 99,99% avec des grains de taille 3-6 mm, fourni par Neyco.

Nous exposons ici l'étude réalisée sur deux monocouches qui sont les plus pertinentes de nos essais (environ une trentaine). Pour obtenir une meilleure précision sur le calcul des constantes optiques avec la méthode de l'enveloppe (Chap. 1 § 3.4.3), nous avons déposé deux monocouches épaisses de germanium sur silicium (1300 nm) avec une vitesse d'évaporation régulée à $10 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces monocouches sont déposées sur substrat chauffé pendant une heure puis jusqu'à la fin du dépôt, la première à 210°C et la seconde à 300°C. L'étude est complétée optiquement par le dépôt de deux monocouches de 500 nm déposées à ces deux températures.

3.1.2 Analyse chimique et de structure

3.1.2.1 Température du substrat à 210°C

Les diffractogrammes (Fig. 60) montrent des raies très larges qui indiquent la présence de germanium. Néanmoins, l'important élargissement des raies implique une diminution de la taille des cristallites et/ou une augmentation des contraintes. Ce résultat est en accord avec les travaux de V. Soriano and all [67]. Ces derniers ont montré que le germanium déposé sur un substrat silicium chauffé à 200°C est amorphe, et lorsque le substrat est chauffé à 225°C, un pic de faible intensité apparaît pour la raie (400).

Il est à noter que les analyses par diffraction des rayons X ne peuvent exclure la présence d'oxyde de germanium dans les monocouches compte-tenu de la largeur des raies.

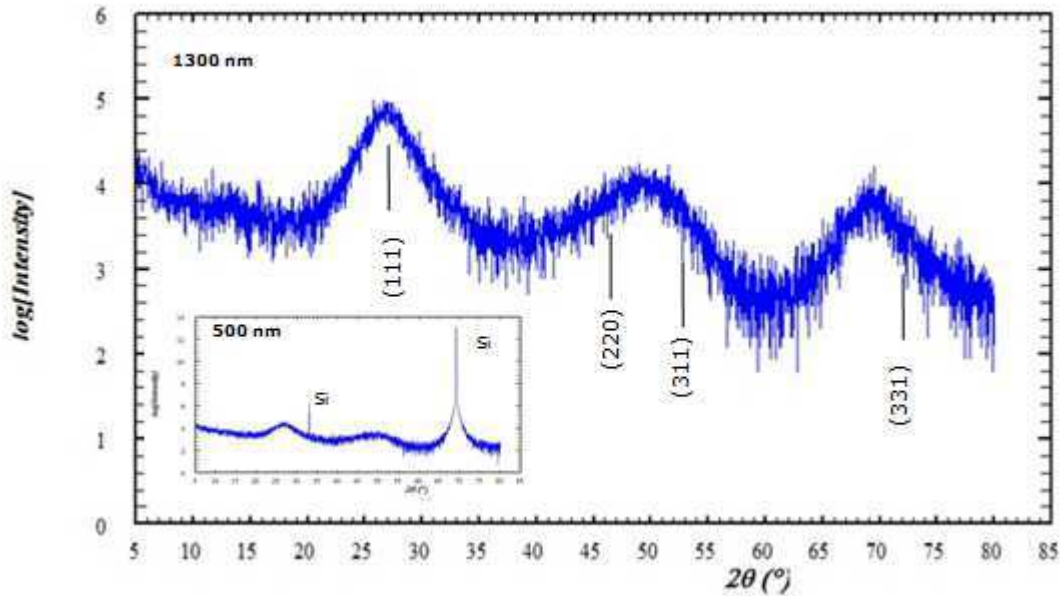


Figure 60 : Diffractogramme d'une monocouche de germanium déposée sur un substrat chauffé à 210°C.

3.1.2.2 Température du substrat à 300°C

Les analyses par diffraction des rayons X montrent clairement, cette fois-ci la présence de germanium et d'oxyde de germanium (Fig. 61).

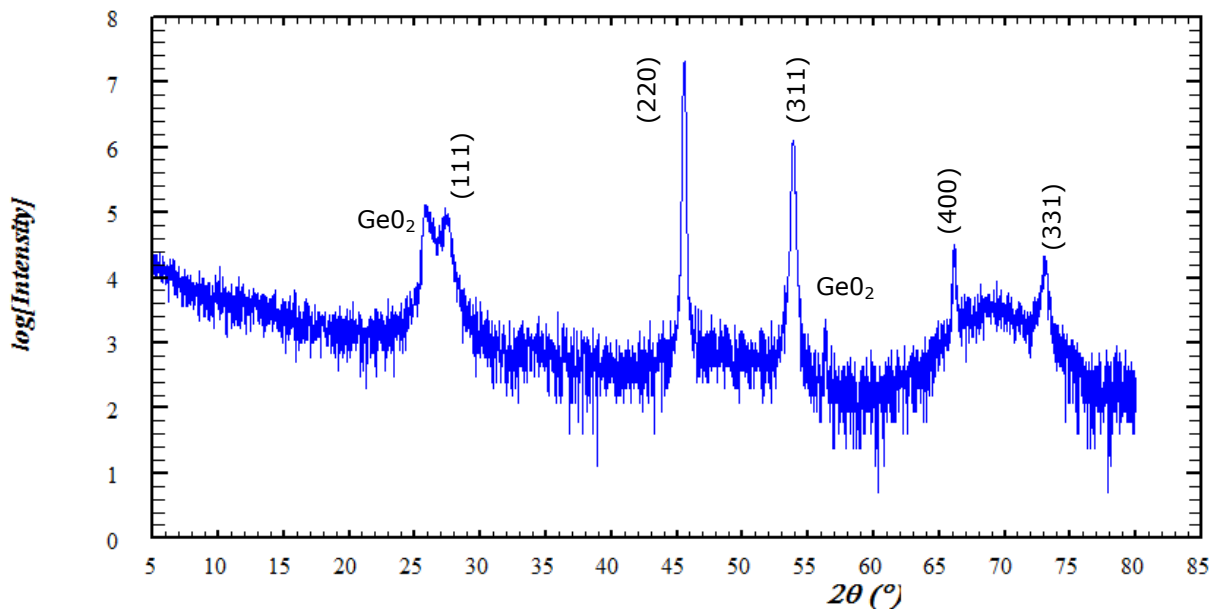


Figure 61 : Diffractogramme d'une monocouche de 1300 nm de Germanium déposée sur un substrat chauffé à 300°C.

Le pic à ($2\theta = 26,1^\circ$) et celui à ($2\theta = 56,4^\circ$) indiquent la présence d'oxyde de germanium hexagonal et tétragonal (JCPDS 00-036-1463, 00-035-0729). Cet oxyde se formerait à l'ouverture de l'enceinte après refroidissement du matériau, due à l'humidité présente dans l'air [68].

Comme envisagé, chauffer le substrat à une température plus élevée aide à la cristallisation de la monocouche. Nous obtenons du germanium polycristallin. Les domaines cohérents de diffraction sont orientés suivant toutes les directions et préférentiellement suivant la direction (220) correspondant à la raie principale et (311). La largeur à mi-hauteur de ces deux pics est plus fine en comparaison des autres pics, ce qui indique que la taille des cristallites suivant ces deux directions ((311) et (220)) est plus grande et/ou que les microcontraintes sont moins importantes.

3.1.3 Analyse microscopique

Les images MEB montrent une différence de l'état de surface en fonction de la température du substrat lors du dépôt. La microstructure de la monocouche de germanium est plus dense avec des grains de plus petite taille si le substrat est chauffé à 210°C (Fig. 62-a) contrairement à la monocouche où le substrat est chauffé à 300°C (Fig. 62-b). Ces clichés confirment les analyses par diffraction des rayons X précédentes. Ces différences de granulométrie ne sont pas visibles au microscope optique.

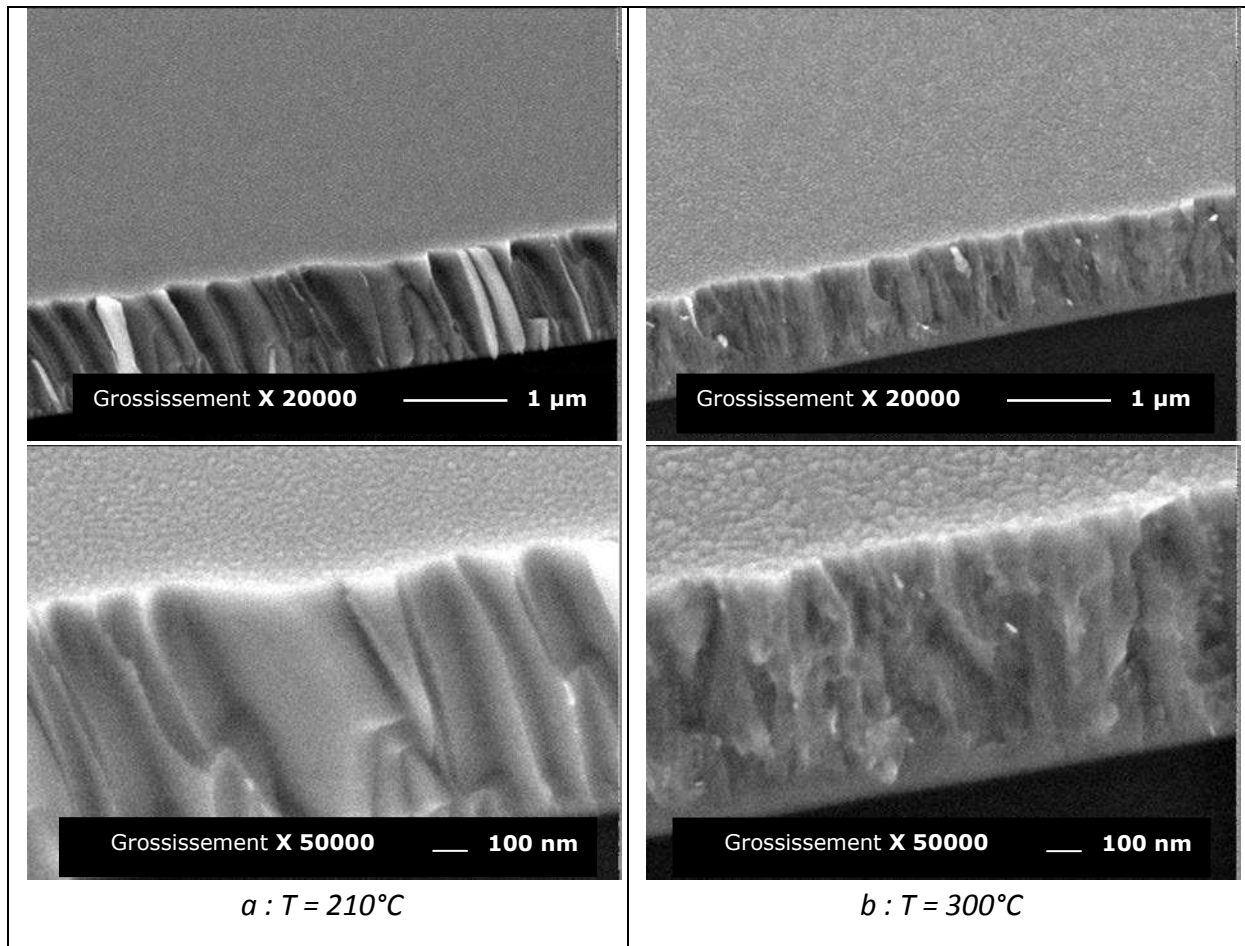


Figure 62 : Clichés MEB des monocouches de germanium déposées sur un substrat chauffé à 210°C à gauche, et à 300°C à droite

3.1.4 Analyse spectroscopique

Les constantes optiques de ces quatre monocouches de germanium, les premières déposées sur un substrat chauffé à 210°C et les suivantes évaporées sur un substrat à 300°C, sont comparées sur la figure 63. Ces propriétés optiques sont calculées aux points quart d'onde et demi onde par le logiciel Essential Macleod. Afin d'obtenir l'indice de réfraction à toutes les longueurs d'onde, un lissage de Cauchy (Eq. 44) est effectué à partir de ces points. Nous trouvons un gap optique autour de 2 μm quelle que soit la monocouche. Les constantes optiques théoriques issues du Handbook Optic [69] indiquent un indice de réfraction de 4 à $\lambda = 10 \mu\text{m}$ et le coefficient d'extinction k nul. Le gap optique est autour de $\lambda = 2 \mu\text{m}$, ce qui est en accord avec nos résultats.

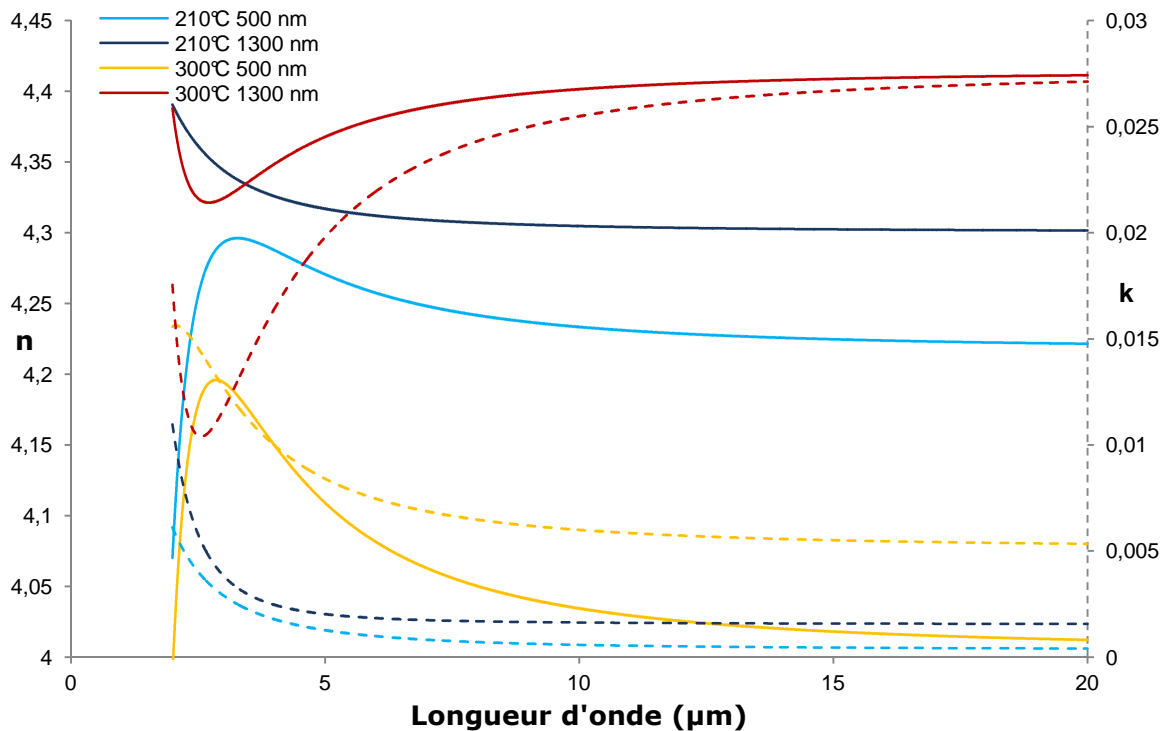


Figure 63 : Comparatif des constantes optiques de germanium théorique, évaporé sur un substrat chauffé à 210°C et à 300°C

— Indice de réfraction n - - - - - Coefficient d'extinction k

Comme le montre le graphique ci-dessus, les constantes optiques dépendent des conditions de dépôt testées (température du substrat et épaisseur de la monocouche).

Les couches déposées sur un substrat chauffé à 210°C, suivant l'épaisseur, ont un coefficient d'extinction proche de la théorie ($\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ [70]). Les couches déposées sur un substrat à 300°C sont toutes les deux plus absorbantes. De même, l'indice de réfraction suivant l'épaisseur varie peu pour une température de substrat à 210°C ($\Delta n = 0,08$) comparé aux monocouches déposées sur un substrat à 300°C où la variation d'indice est de $\Delta n = 0,4$. A 300°C, l'absorption élevée ajoutée à cette variation d'indice est vraisemblablement la conséquence de la microstructure, où à cette température, les cristallites sont de plus grande taille engendrant une structure peu dense. D'autant plus que les variations plus faibles observées entre les monocouches déposées sur un substrat à 210°C sont en accord avec la faible granulométrie constatée sur les clichés MEB de la monocouche de 1300 nm d'épaisseur.

Cependant, le coefficient d'extinction (k) des monocouches de 500 nm d'épaisseur est inférieur à 0,007 pour les deux températures de substrat testées. En calculant des empilements où les couches de germanium n'excèdent pas 500 nm d'épaisseur, ce résultat est acceptable pour la réalisation de certains filtres optiques réalisés sur les pièces chauffées à 210°C ou 300°C.

3.1.5 Conclusion

Nous avons pu observer au cours de cette étude que la température du substrat joue un rôle important sur la microstructure des monocouches de germanium. Elle influe sur la taille des cristallites, qui influent sur la densité de la couche. Il semblerait que la microstructure idéale soit une composition de cristallites de petite taille c'est-à-dire nanostructurée voire amorphe, permettant ainsi la réalisation d'une couche dense et donc peu absorbante. Néanmoins, les propriétés optiques sont acceptables pour des monocouches inférieures à 500 nm d'épaisseur avec ces deux températures du substrat. Les conditions d'évaporation des fluorures et les tests réalisés pour la faisabilité des filtres infrarouge définiront plus précisément les conditions de dépôt adéquates.

3.2 CaF₂

3.2.1 Conditions d'évaporation testées

La matière première est constituée de CaF₂ d'une pureté à 99,8%, grains de taille 0,7 à 3,5 mm, fournie par Umicore Leybold Optics. Les monocouches sont déposées sur du borosilicate et sur du silicium. Les substrats sont chauffés dans l'enceinte à vide pendant une heure à 210°C avant dépôt puis jusqu'à la fin de l'évaporation.

Nous traitons ici la structure et les constantes optiques d'une monocouche de 150 nm d'épaisseur déposée sur silicium chauffé à 210°C.

3.2.2 Analyse chimique et de structure

3.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La matière première utilisée et la source sont identiques à la fiche de données (*JCPDS 00-35-0816*). Ce matériau cristallise dans la structure cubique à faces centrées. La lecture du diffractogramme de la monocouche (Fig. 64) montre la conservation de la phase CaF₂ de la matière première. Dans la limite de détection de la technique (~ 5%), aucune contamination n'est détectée. Les deux pics de forte intensité suivant la direction (111) et (220) ont les mêmes rapports d'intensité que ceux indiqués dans la fiche de données ce qui présage que la monocouche ne présente pas d'orientation préférentielle. Ces résultats sont équivalents à une monocouche déposée par évaporation thermique sur du silicium chauffé à 300°C [71].

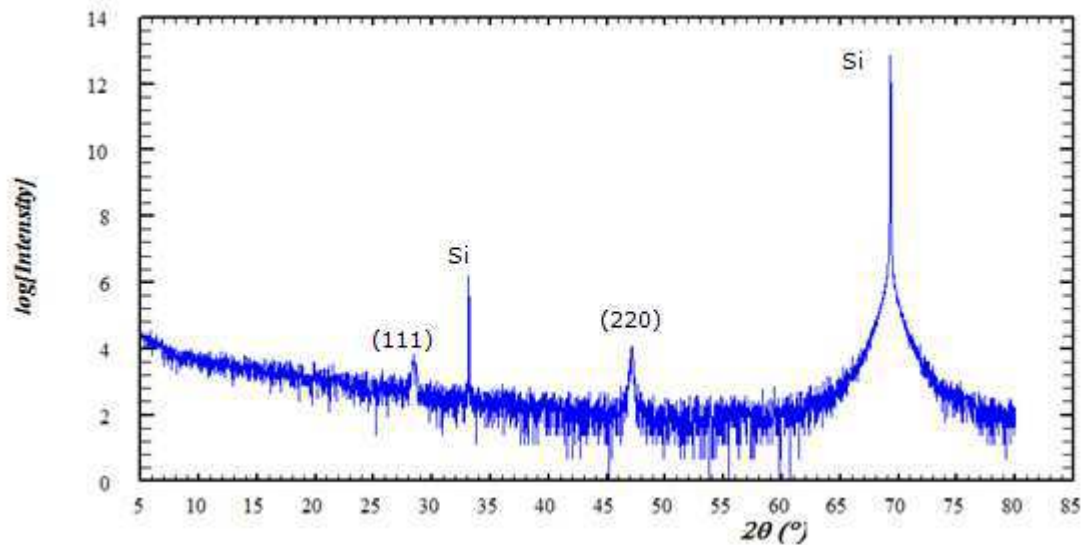


Figure 64 : Diffractogramme d'une monocouche de CaF_2 déposée sur un substrat chauffé à 210°C

3.2.3 Analyse microscopique

Les clichés MEB (Fig. 65) montrent un état de surface poreux. Un aspect colonnaire se remarque en observant la tranche. Ce type de structure annonce une instabilité optique.

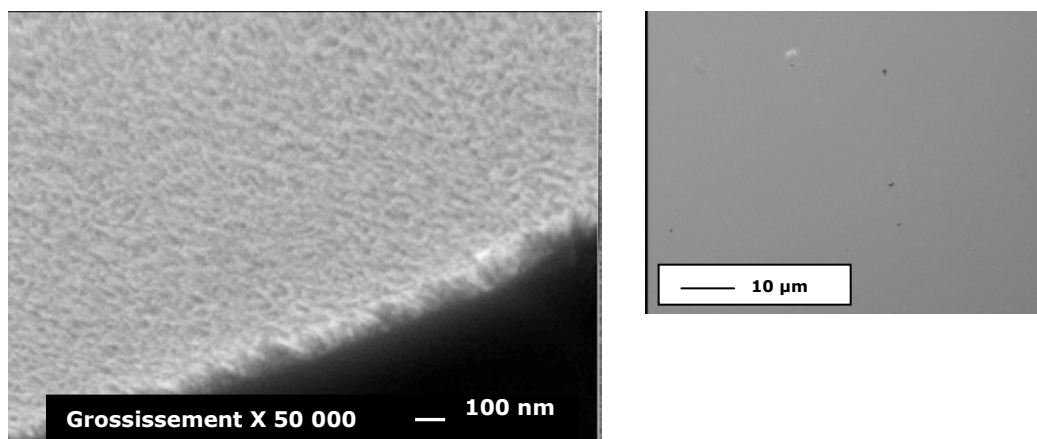


Figure 65 : Clichés MEB et image issus du microscope optique (GX500).

3.2.4 Analyse spectroscopique

Les analyses optiques sont effectuées sur une monocouche plus épaisse ($3,5 \mu\text{m}$) afin d'obtenir assez d'oscillations pour calculer l'indice de réfraction avec la méthode de l'enveloppe. Comme le montre la figure 66, l'indice de

réfraction de la monocouche est plus faible que la théorie [72]. Ceci est la conséquence de la porosité de la monocouche qui altère les propriétés optiques. (L'absorption visible à $1 \mu\text{m}$ n'est pas l'absorption de la monocouche de CaF_2 mais est due à la limite de transparence du substrat silicium à cette longueur d'onde).

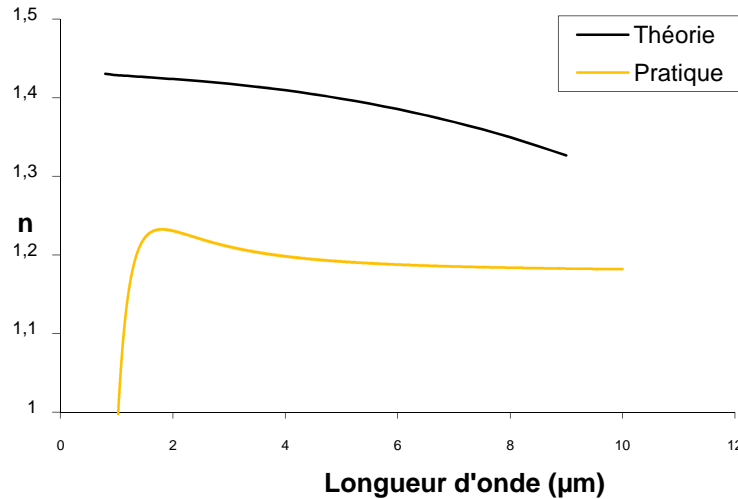


Figure 66 : Indice de réfraction théorique du CaF_2 et d'une monocouche épaisse ($3,5 \mu\text{m}$) déposée sur silicium, en fonction de la longueur d'onde

L'évolution de la réponse spectrale de la monocouche a été effectuée en mesurant la transmission et la réflexion dès la sortie de l'enceinte puis les jours suivants. Nous remarquons (Fig. 67) l'apparition des pics d'absorption de l'eau à $6 \mu\text{m}$ et proche de $3 \mu\text{m}$. Cette présence d'eau est confirmée par la détection d'oxygène dans les filtres contenant du CaF_2 par les analyses EDS. L'eau présente dans les couches serait due à l'humidité dans l'air. Effectivement, les spectres en transmission prouvent que l'eau apparaît dans les couches après la sortie de la chambre. La mesure du spectre à la sortie de l'enceinte à vide ne montre aucun signe de présence d'eau. Toutefois, des mesures effectuées après plusieurs heures et plusieurs jours montrent que les pics d'absorption de l'eau apparaissent et que leurs intensités fluctuent.

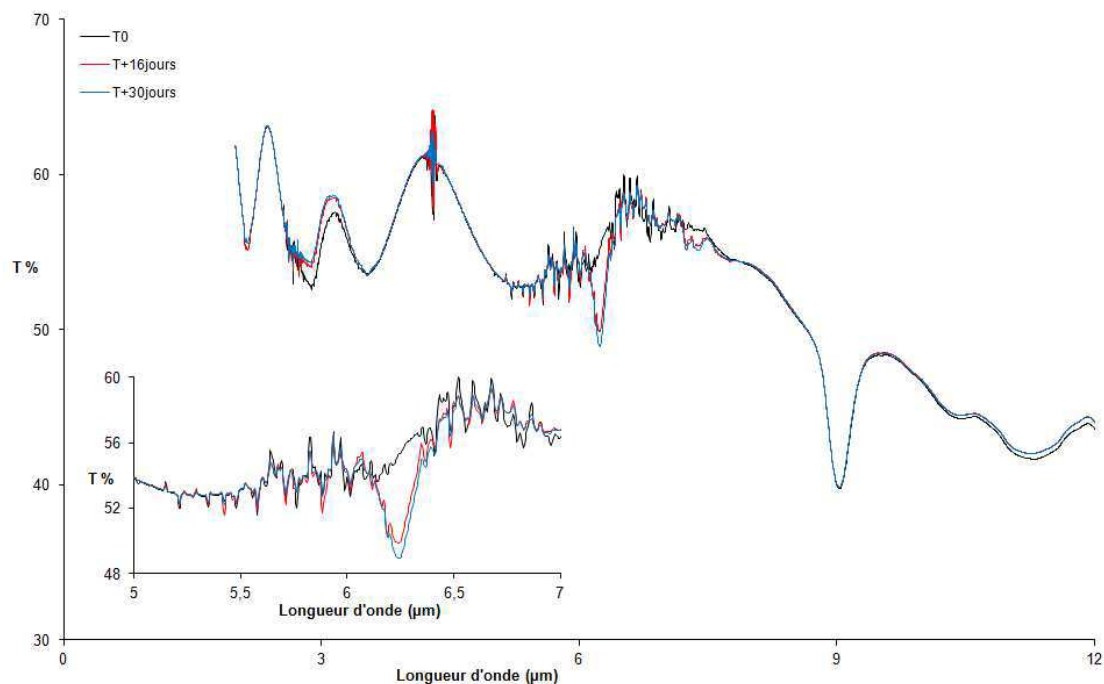


Figure 67 : Evolution temporelle du spectre en transmission d'une monocouche de CaF_2 (épaisseur $3,5 \mu\text{m}$) déposée sur un substrat chauffé à 210°C

3.2.5 Conclusion

Dans nos conditions d'évaporation, ces monocouches ont une structure poreuse permettant à l'eau présente dans l'humidité de l'air ambiant de s'infiltrer, ce qui entraîne une instabilité optique. Ces résultats sont en accord avec les travaux de H. Kim [73] qui ont démontré que pour une température du substrat trop basse ($< 650^\circ\text{C}$), la structure du CaF_2 est poreuse (sans assistance ionique). Il serait préférable de travailler avec une température de substrat plus élevée [74]. L'assistance ionique ne peut compenser, en densifiant la structure de la couche, un tel écart de température de substrat et il est impossible de chauffer autant le substrat dans nos conditions de dépôt. Au vu de ces résultats, et de certains filtres réalisés ayant la même instabilité optique (Chap. 4 § 1.2.1.1), ce matériau est donc écarté pour la suite de l'étude de la faisabilité des filtres infrarouge.

3.3 YF_3

3.3.1 Conditions d'évaporation testées

La matière première est constituée de YF_3 d'une pureté à 99,99%, grains de taille 0,2 à 0,5 mm, fournie par Umicore Leybold Optics. Les monocouches sont déposées sur du borosilicate et sur du silicium. Les substrats sont chauffés

dans l'enceinte à vide pendant une heure à 210°C ou à 300°C avant dépôt puis jusqu'à la fin de l'évaporation.

Les monocouches de YF₃ ont été caractérisées en fonction de l'épaisseur : 50 nm, 100 nm et 600 nm pour celles déposées à 210°C, et d'épaisseur 250 nm et 600 nm pour celles déposées à 300°C. Les propriétés optiques et microstructurales ont également été étudiées en fonction de la vitesse d'évaporation (15 Å.s⁻¹ et 7 Å.s⁻¹) pour ces deux températures de substrat. L'effet de ces deux températures de substrat est également discuté.

3.3.2 Analyse chimique et de structure

3.3.2.1 Analyses par diffraction des rayons X

L'analyse des diffractogrammes n'a révélé aucune pollution pour chacun des échantillons étudiés. Cependant, nous ne pouvons pas exclure une présence de Y₂O₃. En effet, la raie 100 du YF₃ se situe à $2\theta = 27,88^\circ$ et celle du Y₂O₃ est très proche à $2\theta = 29,15^\circ$. Les monocouches analysées ont une épaisseur de 600 nm.

3.3.2.1.1 Le matériau

La matière première et la source (matériau évaporé puis refroidi) ont été étudiées par diffraction des rayons X.

Les largeurs à mi-hauteur sont sensiblement identiques (0,07 en moyenne) pour chacun des échantillons, ce qui indique en première approximation que la taille des cristallites n'augmente pas avec le chauffage. Cependant, des différences d'intensité de pics sont repérées sur le diffractogramme (Fig. 68). Si nous comparons premièrement la matière première avec la fiche de données (*JJCPDS 00-032-1431*), nous remarquons que certaines orientations ne sont pas représentées. En ce qui concerne la source fondue, nous constatons un changement d'orientation préférentielle par rapport à la matière première. Les intensités de certaines raies ont fortement diminué ($2\theta = 45,6^\circ$, $2\theta = 51,37^\circ$ par exemple) et inversement pour certains autres pics de diffraction ($2\theta = 24,64^\circ$, $2\theta = 26,02^\circ$) où l'intensité a augmenté. Ces différences peuvent être dues à la préparation de l'échantillon ou à l'apparition d'un désordre local provoqué par le chauffage.

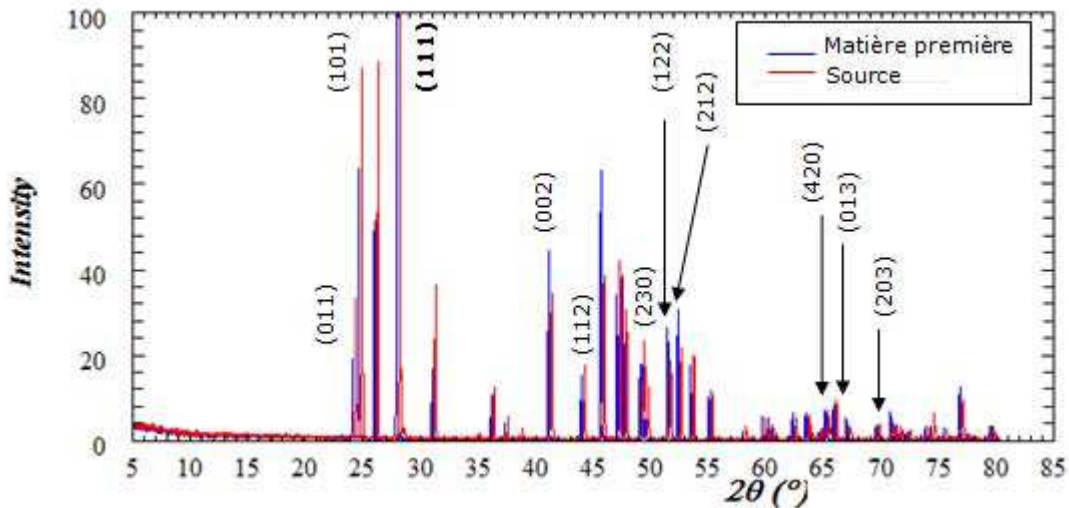


Figure 68 : Diffractogramme de la matière première et de la source.

Décalage horizontal de $0,2^\circ$ pour la source. Ne sont présentés que les pics de diffraction présents dans les monocouches.

Pour avoir des informations supplémentaires, une étude par diffraction des rayons X en température serait nécessaire.

3.3.2.1.2 Vitesse d'évaporation $15 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$, température 210°C

La monocouche évaporée à $15 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$, sur le substrat chauffé à 210°C montre une structure quasi amorphe (Fig. 69). En effet, il est impossible de distinguer les pics de diffraction entre eux, ce qui implique que les cristallites sont de très petites tailles. Néanmoins, nous observons des domaines autour des raies les plus importantes de YF_3 qui pourraient indiquer que la monocouche est nanostructurée ou inhomogène plutôt qu'amorphe.

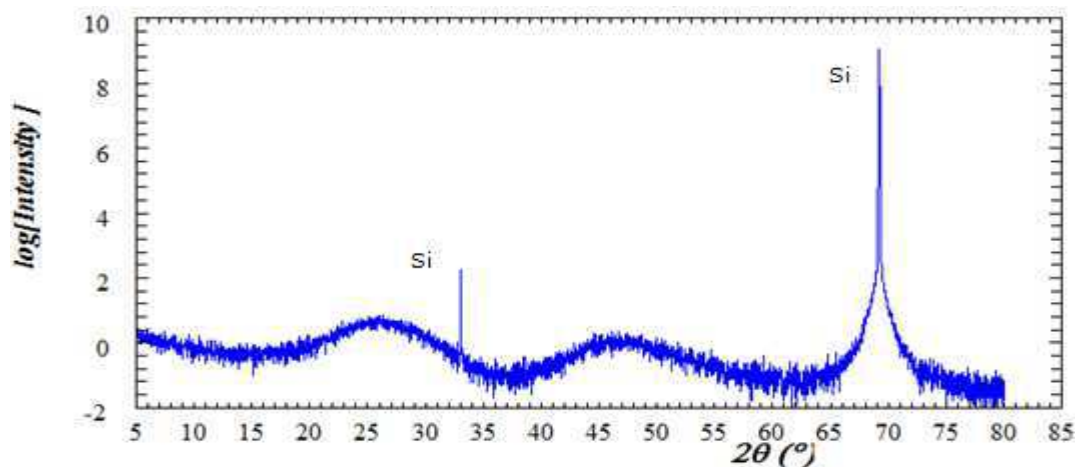


Figure 69 : Diffractogramme de 600 nm de YF_3 déposé sur du silicium à 210°C , vitesse d'évaporation $15 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$

3.3.2.1.3 Vitesse d'évaporation 15 \AA.s^{-1} , température 300°C

Plusieurs phénomènes sont visibles. En comparant par rapport à la monocouche déposée sur un substrat à 210°C , nous constatons une augmentation de l'intensité des pics de diffraction. Chauffer le substrat à une température plus élevée a donc pour effet d'accroître la cristallinité de la couche.

Nous remarquons également une évolution des diffractogrammes entre cette monocouche (Fig. 69) et la source (Fig. 68). Les largeurs à mi-hauteur calculées, toutes du même ordre de grandeur ($\sim 0,35^\circ$), sont jusqu'à cinq fois plus importantes que la source. Ceci indique que la taille des cristallites a diminué et/ou les contraintes dans la monocouche sont plus importantes. Les deux pics d'intensité principale sont (002) à $2\theta = 40,7^\circ$ et (013) à $2\theta = 64,3^\circ$ ce qui démontre une orientation préférentielle suivant les deux directions. Lei Pei at. all [75], ont montré également que l'orientation préférentielle de monocouche de YF_3 évaporée par « magnetron sputtering » change en fonction de la température du substrat. A 200°C , ils constatent une croissance suivant la direction (111) alors qu'à 400°C , la direction de croissance s'effectue suivant la direction (101). Nous pouvons donc en déduire que la direction de croissance dépend des conditions de dépôt et en particulier de la température du substrat.

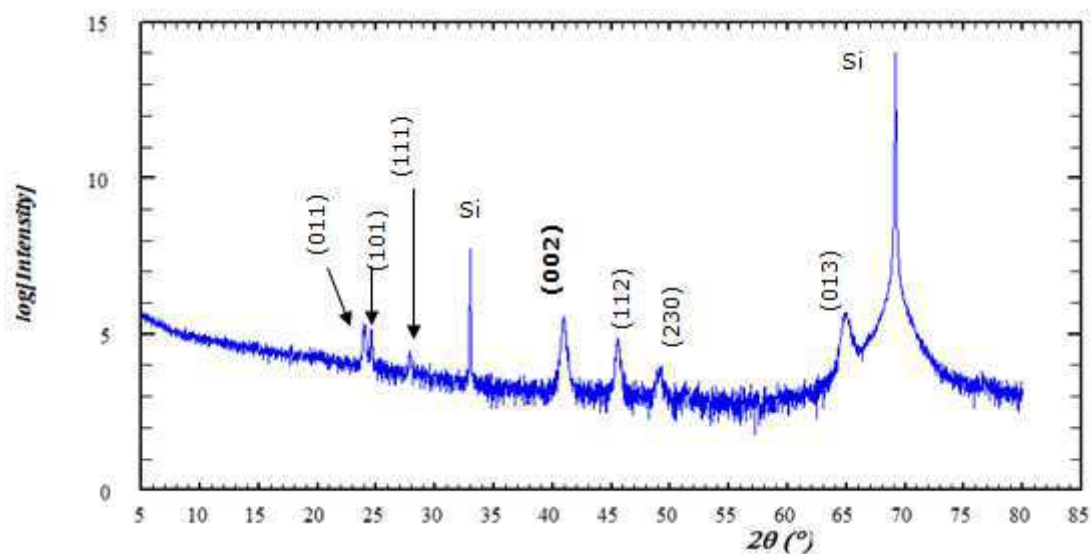


Figure 70 : Diffractogramme d'une monocouche de YF_3 déposée à 15 \AA.s^{-1} à 300°C

3.3.2.1.4 Vitesse d'évaporation 7 \AA.s^{-1} , température 300°C

Le fait de baisser la vitesse d'évaporation, tout en gardant le substrat chauffé à 300°C entraîne une diminution de la taille des cristallites et/ou une augmentation des contraintes. En effet, les largeurs à mi-hauteur (Fig. 71) sont encore plus larges ($\sim 0,55^\circ$) que celles déterminées sur le précédent diffractogramme. Les raies les plus fines et de plus fortes intensités sont les raies

(101) à $2\theta = 24,52^\circ$ et la raie (112) à $2\theta = 45,49^\circ$ cela signifie que les orientations sont différentes. Ces différences, pour une même température de dépôt, pourraient provenir de l'assistance ionique. Effectivement, la vitesse d'évaporation étant inférieure, le bombardement ionique peut mieux compacter la couche d'où ce changement de structure.

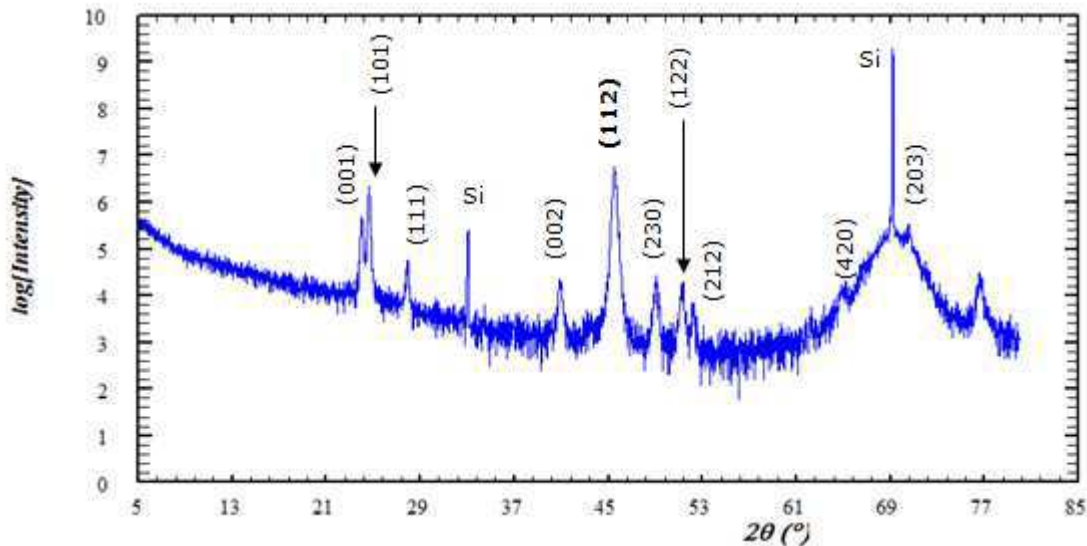


Figure 71 : Diffractogramme d'une monocouche de YF_3 déposée à $7\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$ sur silicium chauffé à 300°C .

3.3.2.2 Analyse EDS

Les analyses EDS sur la monocouche de 600 nm avec une température du substrat de 300°C pour les vitesses d'évaporation de $15\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$ et $7\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$ ne révèlent aucune quantité d'oxygène. Pour une vitesse d'évaporation à $15\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$, le ratio est de 25,5% d'Yttrium pour 74,5% de Fluorure en pourcentage atomique (1 Yttrium pour 2,91 Fluorures).

Pour une vitesse d'évaporation de $7\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$, le ratio est de 26,5% d'Yttrium pour 73,5% de Fluorures en pourcentage atomique (1 Yttrium pour 2,77 Fluorures). Etant donné que les analyses EDS ont une erreur de 1% atomique, nous pouvons considérer que la stœchiométrie est conservée suivant ces conditions de dépôt testées.

3.3.3 Analyse microscopique

3.3.3.1 Température du substrat à 210°C

3.3.3.1.1 Influence de l'épaisseur de la monocouche

Comme nous pouvons le constater sur la figure 72, l'état de surface est différent suivant l'épaisseur. Un changement de structure s'établit lors de la croissance de la monocouche. La couche la plus fine paraît dense (Fig. 72-A) avec des aspérités de surface (Fig. 72-C). Des zones de craquelures et des zones denses (Fig. 72-F) apparaissent au cours de la croissance de la couche, visibles sur la monocouche de 100 nm d'épaisseur. La monocouche de 600 nm est totalement craquelée (Fig. 72-I) avec des fissures importantes (Fig. 72-G). Ces craquelures apparaissent lors de la création de contraintes induites au cours de la croissance de la couche. En observant la tranche de ces monocouches (Fig. 72-B-G), nous constatons que la croissance est colonnaire. Enfin, toutes les monocouches analysées possèdent des défauts de structure comme des agrégats (Fig. 72-E-H).

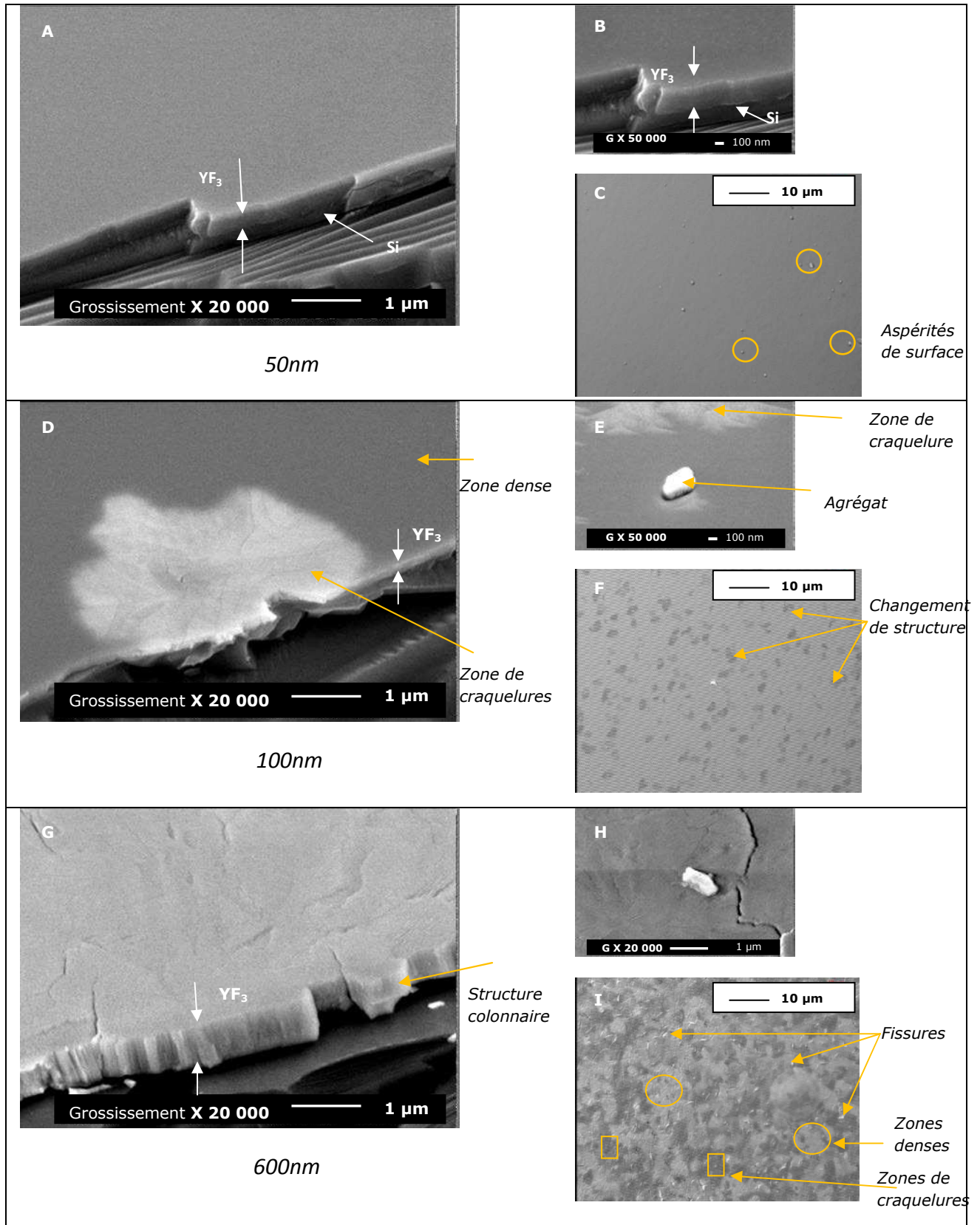


Figure 72 : Monocouches de YF_3 suivant l'épaisseur à une vitesse d'évaporation de $15 \text{ \AA} \cdot s^{-1}$ et température du substrat à $210^\circ C$ (Clichés MEB (GX20 000) et microscope optique (GX500))

3.3.3.1.2 Influence de la vitesse d'évaporation

En diminuant la vitesse d'évaporation, l'état de surface paraît beaucoup plus lisse, même si des fissures subsistent (Fig. 73-A). Les images issues du microscope optique montrent la présence de deux structures différentes comme précédemment, néanmoins nous ne distinguons aucune différence de relief issu des fissures (Fig. 73-C). En observant la couche sur la tranche (Fig. 73-B), la croissance est toujours colonnaire. Cependant, le nombre de défauts comme des agrégats observés sur les monocouches évaporées à $15 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ est réduit. En ayant diminué la vitesse d'évaporation, le faisceau d'ions peut bombarder plus de matière arrivant sur le substrat et ainsi mieux compacter, c'est-à-dire éliminer ces agrégats et diminuer les contraintes dues à l'épaisseur de la couche.

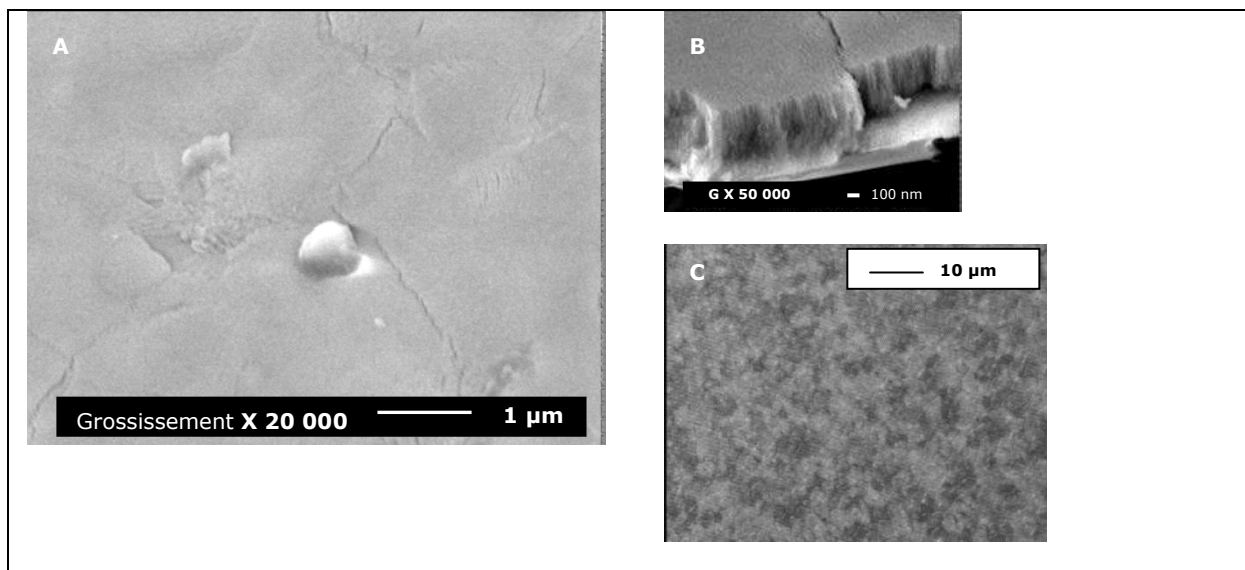


Figure 73 : Monocouche de 600nm de YF_3 évaporée à $7 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Température du substrat 210°C (Cliché MEB (GX20 000) et microscope optique (GX500))

3.3.3.2 Température du substrat à 300°C

Les couches croissent également de façon colonnaire. La monocouche de 250 nm d'épaisseur évaporée à $7 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ paraît beaucoup plus lisse (Fig. 74-G). La microstructure semble plus dense comparée à toutes celles caractérisées. Si nous comparons les monocouches de 600 nm déposées à deux températures de substrats différents, nous constatons qu'augmenter la température du substrat à 300°C permet de diminuer les craquelures (Fig. 72-G, Fig. 74-A) mais l'état de surface est plus irrégulier. Chauffer le substrat à 300°C entraînerait une homogénéité de croissance, donc de structure et une diminution des contraintes. En comparant les effets de la vitesse d'évaporation, ($15 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ et $7 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$), nous remarquons une différence de densité de défauts. Pour une vitesse d'évaporation à $15 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ (Fig. 74-A), nous retrouvons les mêmes défauts en forme d'agrégats que sur la monocouche déposée sur un substrat à 210°C . Lorsque la couche est évaporée à $7 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ (Fig. 74-D), le nombre de défauts est moindre. De plus, les

images issues du microscope optique montrent aussi deux états de structure présents sur les deux couches. Toutefois, cette différence est moins marquée (Fig. 74-F) qu'à 210°C.

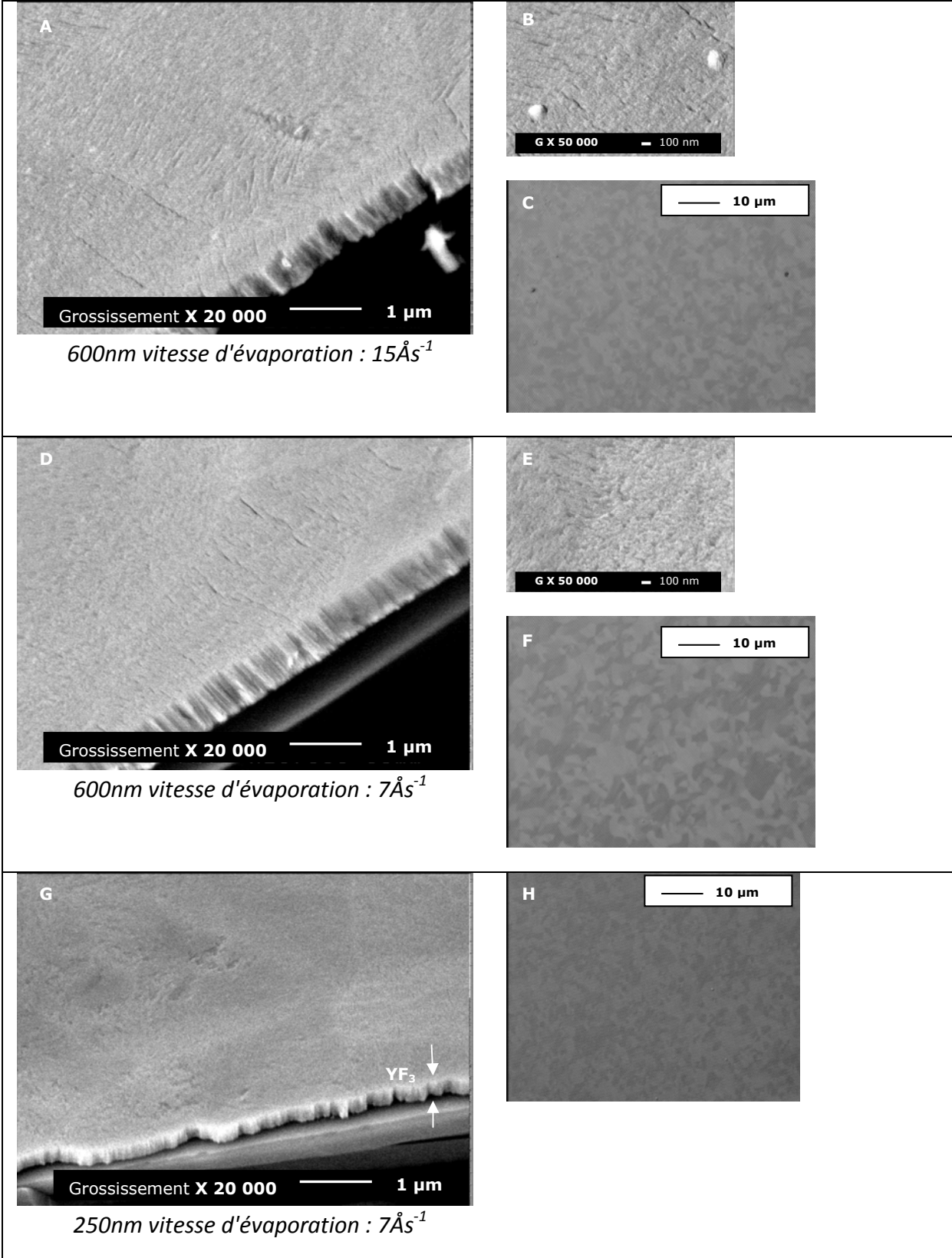


Figure 74 : Monocouches de YF₃ température du substrat 300°C (Clichés MEB (GX20 000) microscope optique GX500)

3.3.4 Analyse optique

La stabilité des couches est vérifiée en mesurant les spectres en transmission et réflexion des couches régulièrement jusqu'à 15 jours.

Le YF_3 est un matériau transparent dans la gamme optique de l'UV jusqu'à l'infrarouge moyen c'est-à-dire de 0,2 à 14 μm . Les échantillons déposés sur borosilicate ont donc pu être mesurés avec l'ellipsomètre de l'Institut de Physique de Rennes 1. Le modèle utilisé pour l'extraction des constantes optiques est le modèle de Cauchy (Chap.1 Eq. 44), sur la gamme spectrale du visible proche infrarouge ([400-1200] nm) qui est ensuite extrapolée pour obtenir l'indice de réfraction jusqu'à l'infrarouge moyen (20 μm).

3.3.4.1 Température du substrat à 210°C

Tout d'abord, si nous comparons la stabilité des monocouches de YF_3 avec la monocouche de CaF_2 , nous remarquons sur la figure 75 que le pic d'absorption à 6 μm est absent. Le pic d'absorption à 3 μm des monocouches de 50 nm et 100 nm est également absent (Fig. 75-a,-b). Cependant, ce pic apparaît dès la sortie de l'enceinte à vide avec une légère variation au cours du temps, quelle que soit la vitesse d'évaporation pour les couches de 600 nm (Fig. 75-c,-d). Nous pouvons donc en déduire que l'absorption de l'eau dépend de l'épaisseur de la couche. Ce phénomène s'explique par le changement de structure, visible sur les clichés MEB, qui se produit lors de la croissance de la couche.

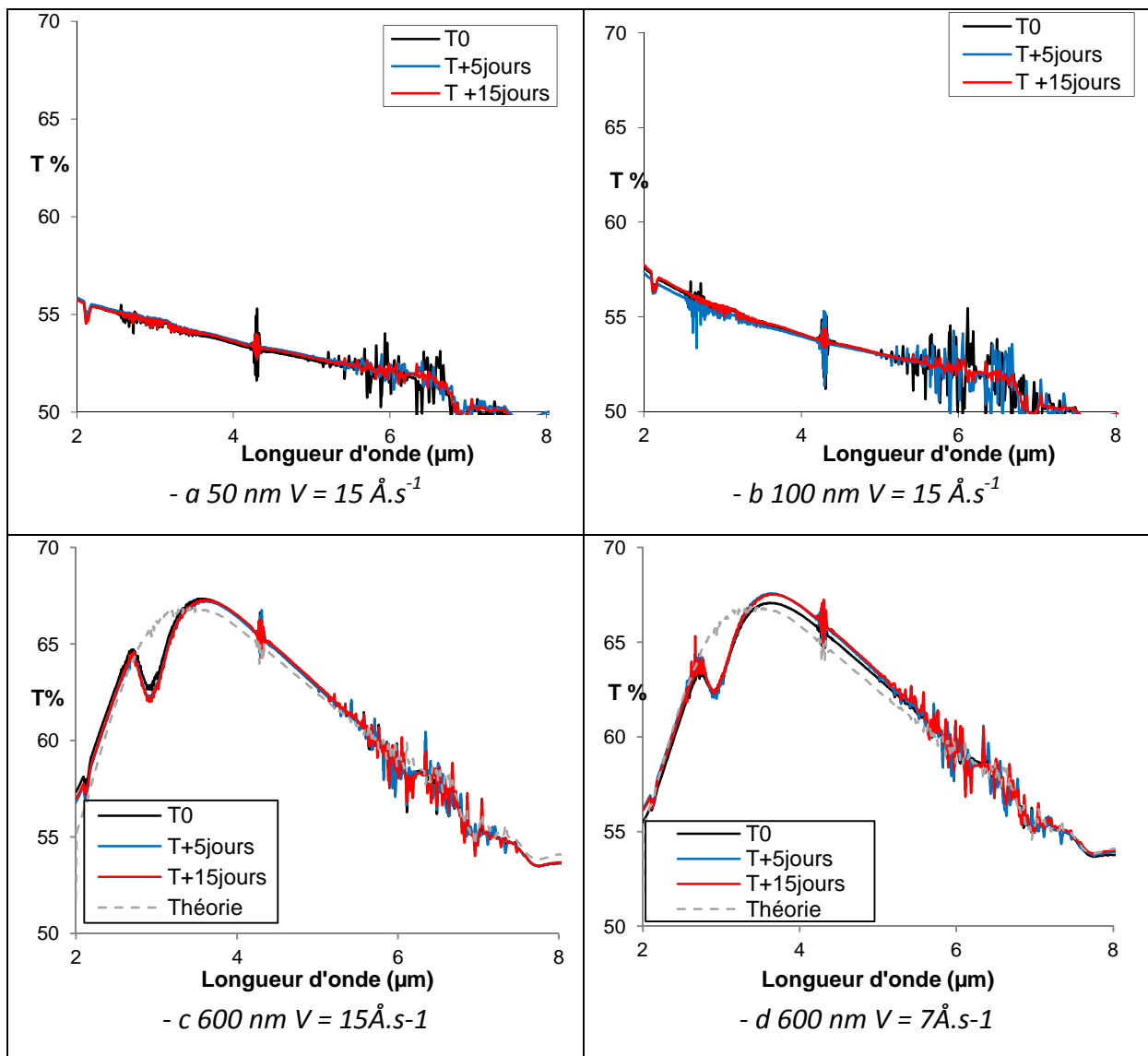
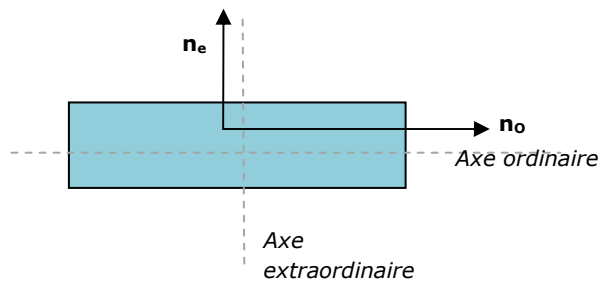


Figure 75 : Evolution temporelle des monocouches de YF_3 évaporées sur un substrat chauffé à 210°C

Les études ellipsométriques montrent également des caractéristiques optiques différentes suivant l'épaisseur de la couche. Les premières analyses montrent une légère variation d'indice en fonction de l'épaisseur de la couche. Nous observons que plus la couche est épaisse, plus l'indice de réfraction est élevé ($n = 1,54$ pour la couche de 600 nm alors que $n = 1,51$ pour la couche de 50 nm à $\lambda = 5\ \mu\text{m}$). Les indices de réfraction des monocouches calculés par la méthode de l'enveloppe suivent cette même tendance. Ce résultat est en contradiction avec les études précédentes. Les couches épaisses ayant des craquelures profondes, étant poreuses et contenant de l'eau devraient avoir un indice de réfraction plus faible.



Un modèle anisotrope uniaxial (Fig. 76), c'est-à-dire ayant un indice différent suivant l'axe ordinaire et l'axe extraordinaire semble plus approprié pour décrire ces monocouches.

Figure 76 : Modèle anisotrope uniaxial

Le tableau 5 résume les résultats issus de ces deux modèles de calcul (modèle de Cauchy isotrope et anisotrope). Les indices présentés sont les résultats du coefficient A de la loi de dispersion de Cauchy, représentant l'indice de réfraction loin après le gap optique dans la zone de transparence du matériau. Le coefficient d'extinction k est fixé nul. Le modèle anisotrope ne donne pas de résultats cohérents pour la monocouche de 50 nm. Cette monocouche, ayant un état de surface dense et étant de faible épaisseur ne semble pas être anisotrope. Pour la monocouche de 100 nm, les résultats de l'indice calculé par le modèle de Cauchy isotrope sont cohérents avec la théorie. L'indice ordinaire $n_o = 1,62$ et l'indice extraordinaire $n_e = 1,9$ ont été calculés par le modèle de Cauchy anisotrope. Ces résultats sont encore loin de la théorie ($n = 1,54$), cependant, ces calculs supposent un départ d'anisotropie qui correspond aux différentes zones d'état de surface observées par les microscopes. Ces deux résultats sont proches des spectres mesurés avec un faible χ^2 .

Pour les deux couches épaisses, quelle que soit la vitesse d'évaporation, le modèle anisotrope semble être le plus adapté où χ^2 est le plus faible (1,09 obtenu en utilisant le modèle isotrope contrairement à $\chi^2 = 0,09$ avec le modèle anisotrope pour une monocouche de 600 nm évaporée à $15 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$).

De façon générale, en considérant les couches anisotropes, plus la couche est épaisse, plus l'indice de réfraction est faible, surtout suivant l'axe ordinaire. Ce résultat est en accord avec les états de surface observés.

Epaisseur souhaitée et vitesse d'évaporation		50 nm $15 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$	100 nm $15 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$	600 nm $15 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$	600 nm $7 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$
Cauchy isotrope	Epaisseur calculée	60	136	599	665
	n	1,5	1,53	1,54	1,55
	χ^2	0,23	0,11	1,09	0,32
Cauchy anisotrope	Epaisseur calculée		148	613	671
	n_e		1,9	1,7	1,63
	n_o		1,62	1,57	1,56
	χ^2		0,3	0,09	0,12

Tableau 5 : Récapitulatif des calculs ellipsométriques utilisant le modèle de Cauchy isotrope et anisotrope pour les monocouches déposées sur un substrat chauffé à 210°C

3.3.4.2 Température du substrat à 300°C

Si nous comparons la stabilité des couches, nous constatons que le fait de chauffer le substrat à 300°C ne supprime pas l'évolution du pic d'absorption autour de 3 μm . Ce pic est présent de faible intensité pour la monocouche de 250 nm (Fig. 77 -a) par rapport aux monocouches de 600 nm (Fig. 77-b,-c).

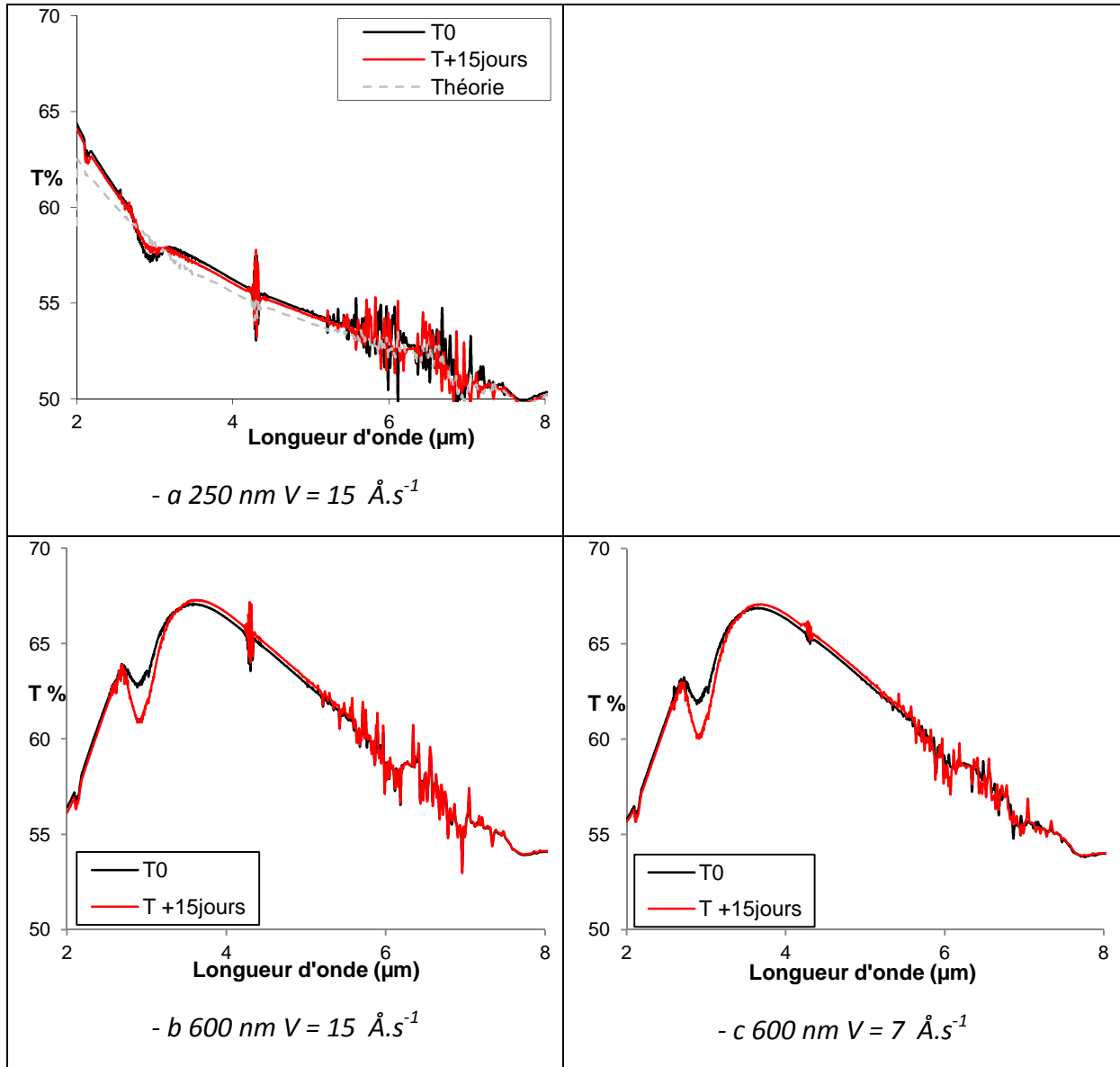


Figure 77 : Evolution temporelle des monocouches de YF_3 évaporées sur un substrat chauffé à 300°C

Par conséquent, la stabilité de la monocouche dépend de son épaisseur et de sa densification mais pas de la température du substrat sur lequel elle est déposée.

Déterminé par la méthode de l'enveloppe, avec le logiciel Essential Macleod et par l'étude ellipsométrique utilisant le modèle de Cauchy isotrope, les monocouches évaporées sur le substrat chauffé à 300°C ont un indice qui varie

peu en fonction de l'épaisseur, contrairement aux monocouches évaporées sur un substrat chauffé à 210°C (Tabl. 6). L'indice de réfraction diffère néanmoins suivant la vitesse d'évaporation.

De la même manière, afin de définir au mieux les caractéristiques optiques de ces monocouches, le modèle de Cauchy anisotrope a été testé. Les résultats issus de ce modèle montrent une diminution de l'indice en fonction de l'épaisseur et une faible variation suivant la vitesse d'évaporation.

Epaisseur souhaitée et vitesse d'évaporation		250 nm 7 Å.s ⁻¹	600 nm 7 Å.s ⁻¹	600 nm 15 Å.s ⁻¹
Cauchy isotrope	Epaisseur calculée	203	641	622
	n	1,56	1,55	1,56
	χ ²	0,07	0,57	0,41
Cauchy anisotrope	Epaisseur calculée	254	652	614
	n _e	1,74	1,66	1,73
	n _o	1,6	1,56	1,58
	χ ²	0,39	0,09	0,23

Tableau 6 : Récapitulatif des calculs ellipsométriques utilisant le modèle de Cauchy isotrope et anisotrope pour les monocouches déposées sur un substrat chauffé à 300°C

3.3.5 Conclusion

Les conditions d'évaporation pour ce matériau sont difficiles à déterminer. En effet, quelle que soit la température, les monocouches doivent être de faible épaisseur pour être stables. Cependant, la température du substrat joue un rôle primordial sur la structure et aussi sur la stabilité de l'indice de réfraction. La vitesse d'évaporation semble aussi être importante pour le compactage de la couche. Enfin, des essais seraient à effectuer en variant la puissance du canon à ions. Chauffer le substrat à une température plus élevée est exclu pour cause de contraintes techniques... Nous avons vu que la cristallinité dépend de la température du substrat et que l'orientation de croissance dépend fortement des conditions de dépôt. Les couches fines (50 nm) présentent un état de surface dense, il est possible qu'à cette épaisseur la monocouche soit isotrope. Aussi, des monocouches plus épaisses sont anisotropes suivant les deux températures de substrat testées. Nous ne pouvons transcrire cette propriété dans le logiciel Essential Macleod. De plus, les spécifications des filtres optiques demandés en général sont pour une réponse spectrale isotrope. Moyenner l'indice ne fonctionne pas, l'anisotropie ne peut être prise en compte par le logiciel, et cette propriété est à éviter pour la réalisation de filtres optiques vendus par Kerdry.

Néanmoins, ce matériau est plus stable que le CaF₂. Les conditions de dépôt ne sont pas clairement définies si ce n'est que ce matériau ne peut être utilisé que pour déposer des couches fines afin d'éviter le pic d'absorption à 3 μm et amoindrir l'anisotropie. D.F. Bezuidenhout et K.D. Clarke [76] indiquent qu'il est préférable de déposer le YF₃ à une vitesse d'évaporation de 7 Å.s⁻¹ sur un

substrat chauffé à 280°C afin d'éviter les contraintes. En 2007, Cerac préconise d'évaporer ce matériau avec une température de substrat entre 200 et 250°C avec une vitesse d'évaporation de $1 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ [77]. En 2013, le fournisseur Umicore contredit les précédents travaux et conseille plutôt d'évaporer ce matériau sur un substrat chauffé entre 150°C et 180°C afin d'éviter une présence d'eau et d'éviter de trop fortes contraintes.

Des filtres sont réalisés sur un substrat chauffé à 210°C afin d'observer ce comportement associé aux monocouches de germanium.

3.4 BaF₂

3.4.1 Conditions d'évaporation testées

Le matériau utilisé est du BaF₂ d'une pureté à 99,98%, grains de taille 0,7 à 3,5 mm, fourni par Umicore Leybold Optics. Les monocouches sont déposées sur du borosilicate et sur du silicium. Les substrats sont chauffés dans l'enceinte à vide pendant une heure à 210°C ou 300°C avant dépôt puis jusqu'à la fin de l'évaporation. Le matériau est évaporé à une vitesse de $20 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nous exposerons ici le résultat d'une monocouche de 400 nm déposée sur un substrat chauffé à 210°C qui sera comparé à une étude sur l'évolution de la structure et des conditions optiques en fonction de l'épaisseur (2 μm, 900 nm et 400 nm) des monocouches déposées sur les substrats chauffés à 300°C.

3.4.2 Analyse Chimique et de structure

3.4.2.1 Analyses par diffraction des rayons X

3.4.2.1.1 Le matériau

La matière première et la source ont été étudiées par diffraction des rayons X.

Tout comme le YF₃, le fait de chauffer conserve la taille des cristallites. En effet, les largeurs à mi-hauteur sont sensiblement identiques (0,07° en moyenne) pour chacun des échantillons. Des différences d'intensité sont repérées sur le diffractogramme (Fig. 78). Les différences notées par rapport à la fiche de données (JCPDS 00-004-0452) peuvent également être la conséquence de la préparation des poudres sur le porte-échantillons.

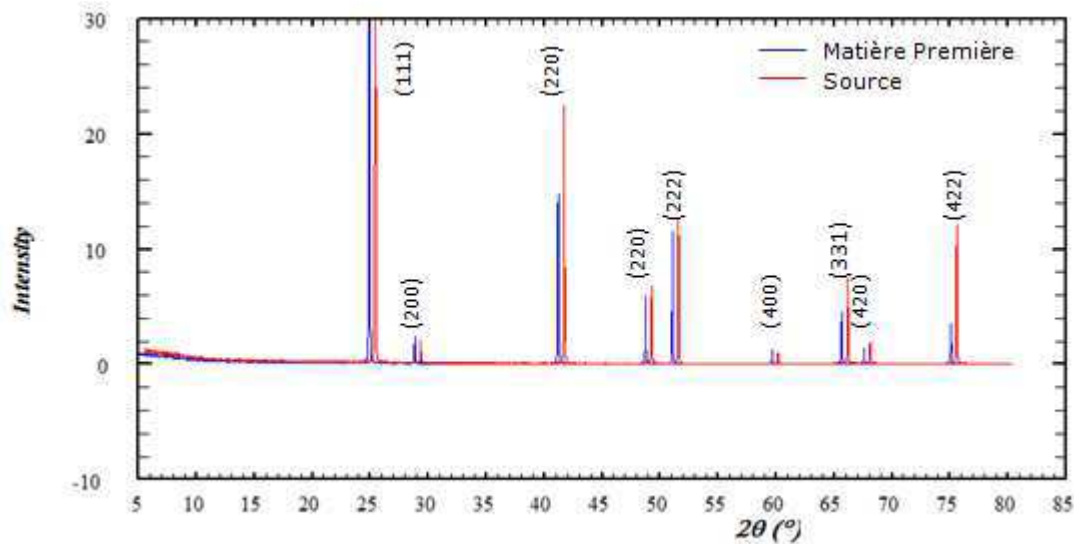


Figure 78 : Diffractogrammes de la matière première et de la source avec un décalage horizontal de 0,5°

3.4.2.1.2 Epaisseur 400 nm, température du substrat = 210°C

Le diffractogramme de la monocouche déposée sur le substrat à 210°C montre un changement d'orientation préférentielle (Fig. 79). La couche mince est orientée suivant les deux directions (311) et (111). Les largeurs à mi-hauteur mesurées sont de 0,35° en moyenne et nous indiquent que la taille et/ou les microcontraintes augmentent. Chauffer le substrat à 210°C entraîne une diminution de la taille des grains.

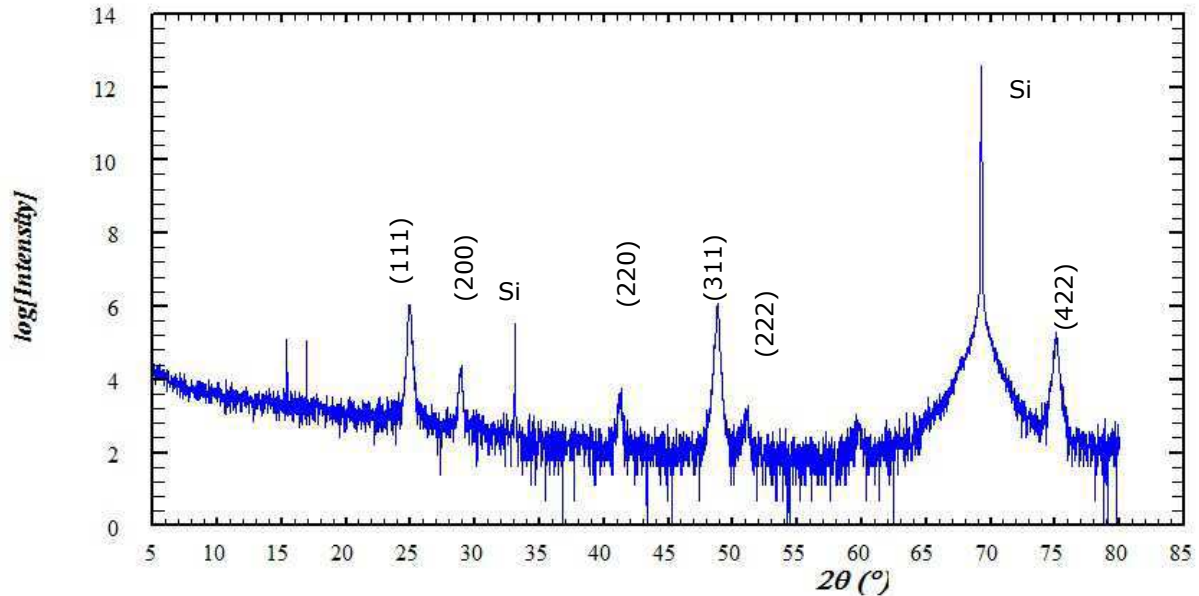


Figure 79 : Diffractogramme d'une monocouche de BaF_2 de 400 nm d'épaisseur déposée sur un substrat chauffé à 210°C

3.4.2.1.3 Etude suivant l'épaisseur de la monocouche, température du substrat = 300°C

La comparaison du diffractogramme des trois monocouches déposées sur un substrat chauffé à 300°C montre des différences de microstructure en fonction de l'épaisseur du matériau déposé (Fig. 80). Les monocouches présentent une croissance pouvant être qualifiée d'aléatoire avec toutefois une légère tendance à s'orienter suivant la direction (111) et (311). Nous observons également un décalage en 2θ qui, ajouté aux mesures des largeurs à mi-hauteur, pourrait indiquer la présence de contraintes dans la couche.

La monocouche de 2 μm d'épaisseur est donc orientée suivant la direction (111) et (311). Les largeurs à mi-hauteur mesurées sont importantes (0,3 en moyenne). La monocouche de 950 nm est principalement orientée suivant la direction (111). Les largeurs à mi-hauteur sont également très importantes (0,36 en moyenne). Enfin la monocouche de 400 nm a une orientation de croissance plus aléatoire. Effectivement, d'autres pics de diffraction apparaissent suivant les axes (111) et (311) mais également suivant les directions (200) et (220). Les largeurs à mi-hauteur sont encore plus importantes que les précédentes (0,42° en moyenne).

Les largeurs à mi-hauteur augmentent lorsque la couche est moins épaisse (Fig. 81). En conséquence, diminuer l'épaisseur de la couche engendre une diminution de la taille des cristallites et/ou une diminution des contraintes.

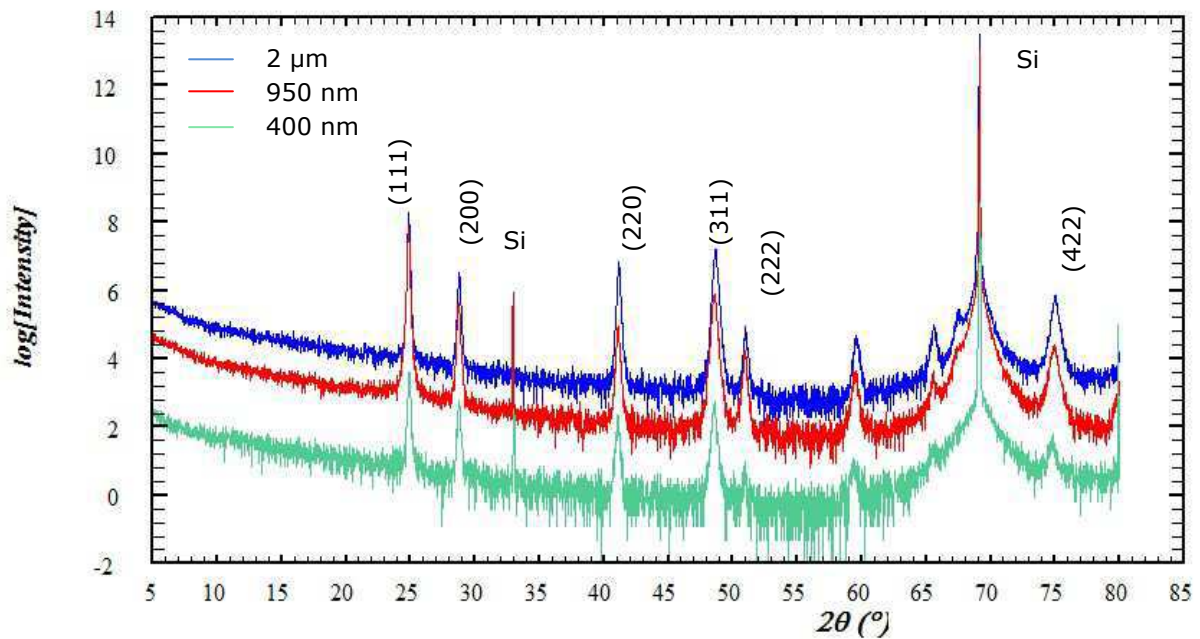


Figure 80 : Diffractogrammes des monocouches de BaF₂ d'épaisseur 2 μm , 950 nm et 400 nm sur silicium. Décalage en Y de -1 ($\log[Intensity]$)

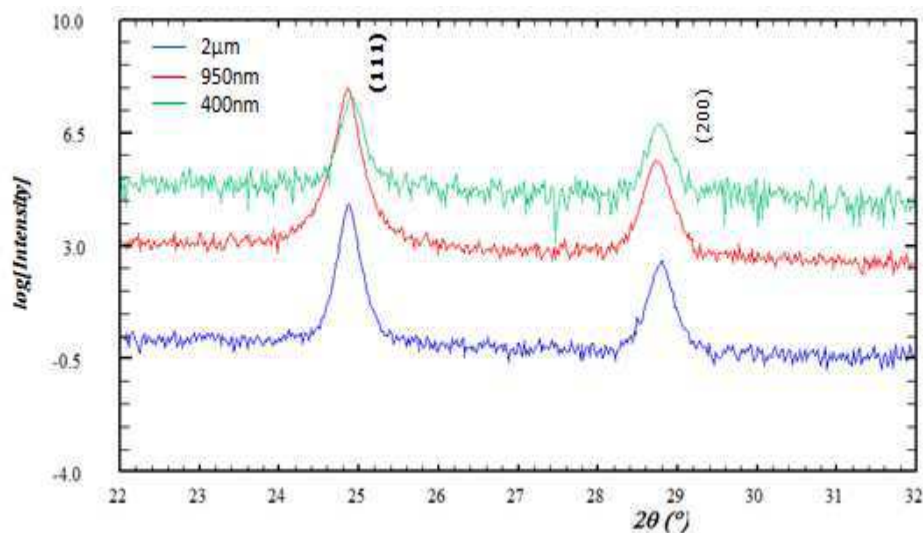


Figure 81 : Zoom du diffractogramme précédent afin d'illustrer la variation des largeurs à mi-hauteur en fonction de l'épaisseur de la monocouche

3.4.2.2 Analyses EDS

Les analyses EDS ont été réalisées sur les monocouches de 2 μm et 950 nm d'épaisseur, évaporées sur un substrat chauffé à 300°C. Ces analyses ne décèlent aucune pollution. La stœchiométrie mesurée pour la monocouche de 2 μm est de 36,8% de baryum pour 63,2% de fluor en pourcentage atomique

c'est-à-dire 1 baryum pour 1,72 fluor, ce qui est éloigné de la valeur théorique. Nous obtenons une stœchiométrie plus équilibrée pour la monocouche de 950 nm, 34,6% de baryum pour 65,4% de fluor en pourcentage atomique c'est à dire 1 baryum pour 2 fluor.

3.4.3 Analyse microscopique

3.4.3.1 Température du substrat à 210°C

Nous constatons une forte rugosité sur la monocouche déposée sur un substrat chauffé à 210°C (Fig. 82-B). La surface est très rugueuse mais contrairement aux monocouches déposées sur un substrat chauffé à 300°C (Fig. 83), nous avons la même distribution de taille des cristallites sur toute la surface. C'est pourquoi cette rugosité n'est pas visible au microscope optique.

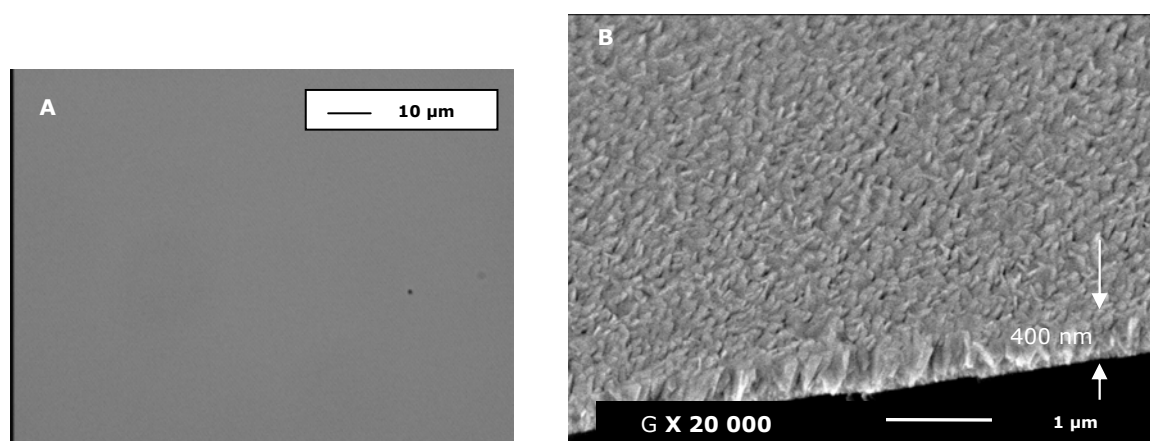


Figure 82: Monocouche de BaF_2 d'épaisseur 400 nm évaporée sur un substrat chauffé à 210°C (Microscope optique (GX500) et Cliché MEB (GX20 000))

3.4.3.2 Température du substrat à 300°C

Les clichés MEB montrent des monocouches de BaF_2 très denses quelle que soit l'épaisseur (Fig. 83). Il est à noter que la monocouche de 400 nm a dû être métallisée. Nous remarquons que la rugosité de surface dépend de l'épaisseur. Plus la monocouche est épaisse, plus la rugosité est importante. La taille des grains observée par MEB augmente en fonction de l'épaisseur, ce qui est en bon accord avec les analyses à rayons X. En effet, l'aspect de surface de la monocouche de 2 µm vu au microscope optique est très irrégulier (Fig. 83-A). Les défauts sont dus à la différence de taille des cristallites observée sur les clichés MEB (Fig. 83-B). L'aspect de surface de la monocouche de 950 nm vu au microscope optique paraît quant à lui beaucoup plus régulier (Fig. 83-C). Le nombre de défauts comparé à la monocouche de 2 µm est considérablement inférieur. Enfin, la couche la plus fine observée au microscope optique paraît

beaucoup plus lisse que les monocouches précédentes (Fig. 83-E). Nous ne distinguons pas de grande différence de taille des cristallites sur les clichés MEB, ce qui confirme un aspect de surface plus régulier (Fig. 83-F).

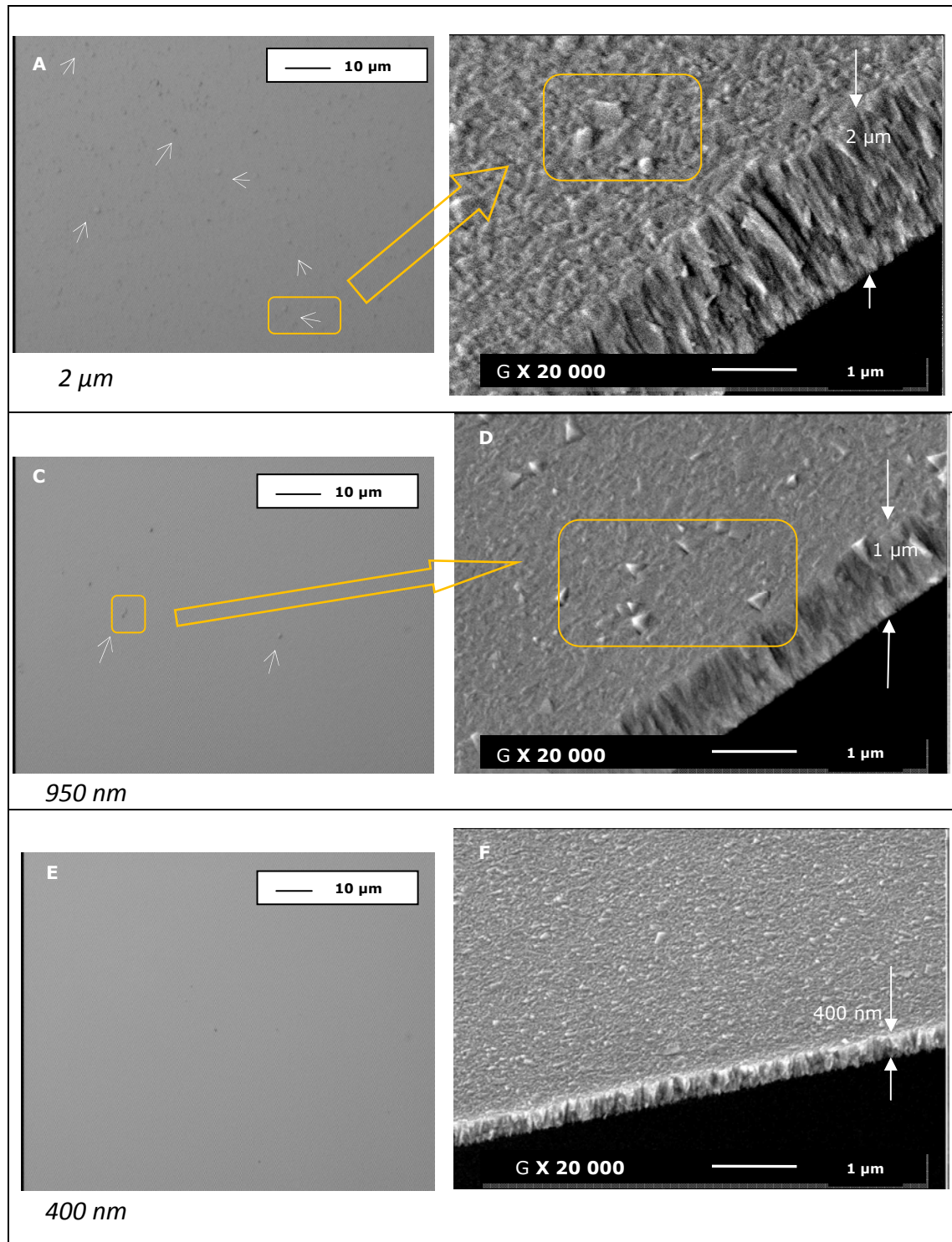


Figure 83 : Monocouches de BaF_2 évaporées sur un substrat chauffé à $300^\circ C$ (Microscope optique (GX 500) et Clichés MEB (GX20 000))

3.4.4 Analyse optique

Certaines monocouches (les plus épaisses, autour de 1 à 2 μm) ont montré une mauvaise tenue au nettoyage. En effet, après un nettoyage avec un chiffon imbibé d'éthanol, certaines monocouches ont été rayées. Lorsque les échantillons sont sortis de l'enceinte, certains présentent un voile ou un aspect laiteux. Cet aspect peut être dû à l'état de surface de la monocouche.

Les spectres mesurés en transmission et réflexion à la sortie de la chambre à vide puis les jours suivants (jusqu'à 45 jours) ne montrent aucune évolution. Les couches de BaF_2 sont donc stables.

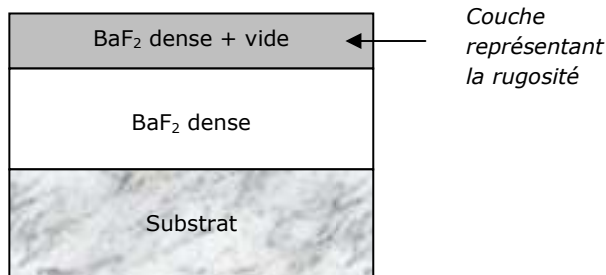


Figure 84 : Schéma de la loi de mélange simulant une rugosité de surface

Pour tenter de rendre compte de la rugosité (Fig. 84), une couche de rugosité a été ajoutée à une monocouche dense en utilisant la loi de mélange de type Bruggeman.

Les calculs effectués pour la monocouche évaporée sur le substrat chauffé à 210°C indiquent une rugosité nulle. Les simulations testées en imposant une rugosité, même pour un faible pourcentage de vide (1%) et une faible couche de rugosité (1 nm), conduisent à une augmentation considérable du χ^2 à 10,7 au lieu de 0,7 pour le modèle dense. Ce résultat est contradictoire avec les clichés MEB. Utiliser des modèles de Cauchy uniaxiaux ou biaxiaux en associant également une couche simulant la rugosité, ou non, ne sont pas des modèles satisfaisants. La surface étant très rugueuse, il est possible que la lumière se dépolarise sur l'échantillon. L'étude ellipsométrique devient alors très difficile pour rendre compte de la rugosité.

En revanche, pour la monocouche de 400 nm chauffée à 300°C, plusieurs résultats incluant différents pourcentages de vide dans la couche représentant la rugosité donnent un très bon χ^2 avec une épaisseur de couche rugueuse allant de 0,2 à 2,24 nm, dépendant de la quantité de vide insérée entre 2% et 5%. Ces mêmes calculs effectués pour la monocouche de 950 nm supposent une couche de rugosité allant jusqu'à 12 nm d'épaisseur, pour les mêmes pourcentages de vide. Curieusement, ce calcul réalisé pour la monocouche de 2 μm d'épaisseur est très difficile, les simulations annoncent des épaisseurs de la couche rugueuse très fines (0,02 nm). Tout comme la monocouche de 400 nm déposée à 210°C,

Tout comme le YF_3 , les indices de réfraction des monocouches de BaF_2 déposées sur borosilicate sont calculés par ellipsométrie. Le modèle utilisé est le modèle de Cauchy sur la gamme spectrale du visible proche infrarouge ([400-1200] nm) puis lissé pour obtenir l'indice de réfraction jusqu'à l'infrarouge moyen (20 μm). Le coefficient d'absorption k est fixé nul pour toutes les

la forte rugosité de la monocouche peut dépolariser le faisceau incident. Les simulations ne peuvent donc converger correctement. Ces résultats sont en accord avec les clichés MEB où plus la couche est épaisse et plus elle est rugueuse pour les monocouches déposées à 300°C.

Globalement, nous remarquons, quel que soit le modèle physique utilisé pour chaque monocouche, que le coefficient A de la loi de dispersion de Cauchy (désignant l'indice de réfraction loin après le gap optique) est différent d'une monocouche à l'autre. Ce résultat concorde avec les indices de réfraction calculés par le logiciel Essentiel Macleod.

En comparant les indices de réfraction (Fig. 85), nous constatons que l'indice dépend essentiellement de la température du substrat. Les images MEB montrent que les cristallites de la monocouche évaporée sur le substrat à 210°C sont de taille uniforme contrairement aux monocouches évaporées sur le substrat à 300°C (Fig. 82-F, Fig. 83-B)). Ceci expliquerait la difficulté de simuler la rugosité de surface de cette monocouche. La différence d'indice serait donc due à cette différence de structure suivant la température du substrat. Nous remarquons cependant une légère variation d'indice en fonction de l'épaisseur pour les monocouches déposées sur un substrat à 300°C. Plus la monocouche est épaisse, plus l'indice est faible. Là aussi, ce phénomène s'expliquerait par la différence de structure où la taille des cristallites avec une dispersion non homogène (couche à 2 µm) augmente en fonction de l'épaisseur.

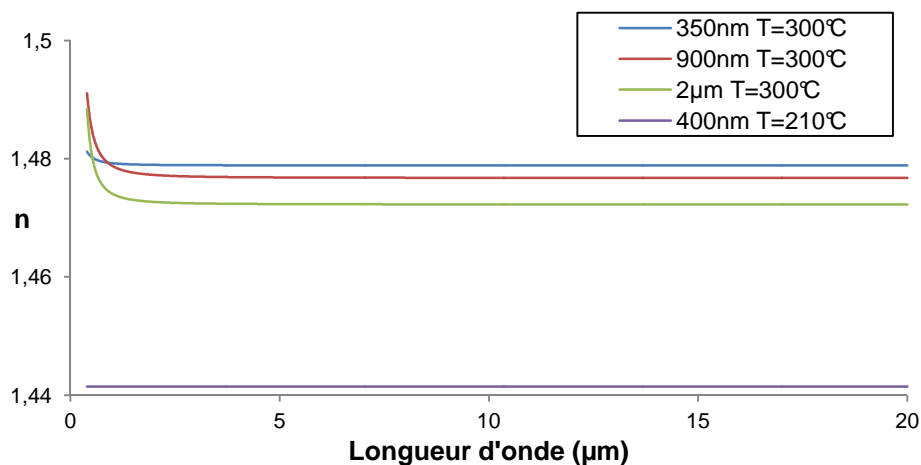


Figure 85 : Indice de réfraction de monocouche de BaF₂ en fonction de la longueur d'onde suivant l'épaisseur à 300°C et indice de réfraction à 210°C

En résumé, la température du substrat joue un rôle important sur l'indice optique et évaporer à faible température permet de « lisser » la surface optiquement. L'indice de réfraction dépend de l'épaisseur, cela est dû à l'augmentation de la rugosité lors de la croissance de la monocouche.

3.4.5 Conclusion

Contrairement aux deux autres fluorures étudiés, les monocouches de BaF₂ sont stables et denses, aucune présence d'eau n'a été détectée. Nous constatons également que l'indice de réfraction dépend de la température. La rugosité de surface croît en fonction de l'épaisseur pour les monocouches évaporées sur le substrat chauffé à 300°C. Nous pouvons imaginer le même comportement pour les monocouches déposées sur un substrat à 210°C. Pour la réalisation de filtres optiques, il paraît préférable de limiter une certaine épaisseur de couche, la rugosité pouvant entraîner des problèmes d'adhérence ou d'absorption au sein d'un filtre. La réalisation de filtres pourra déterminer les conditions adéquates d'évaporation de ce matériau.

4 Caractérisation de monocouches pour la réalisation de filtres complexes

4.1 SiO₂

4.1.1 Conditions d'évaporation testées

Le matériau utilisé est du SiO₂ d'une pureté à 99,99%. Les monocouches sont déposées sur du borosilicate et sur du silicium. Les substrats ne sont jamais chauffés. La vitesse d'évaporation est réglée à 6 Å.s⁻¹.

La quantité de gaz, la vitesse d'évaporation et l'assistance ionique ne sont pas des paramètres ayant une forte influence sur l'indice optique de monocouche de SiO₂ (Chap. 2 § 3.6). Cette étude est orientée sur l'analyse de deux monocouches représentant les essais les plus pertinents (sur environ 70). Nous traitons dans ce paragraphe la caractérisation des monocouches en fonction de la pression de dépôt lors du changement de persienne. La première est évaporée à 2,4.10⁻⁴ mbar (sera nommée « monocouche HP ») et la seconde à une pression de dépôt plus basse, 1,9.10⁻⁴ mbar (qui sera nommée « monocouche BP »).

4.1.2 Analyse chimique et de structure

Les analyses par diffraction des rayons X ont montré, quelle que soit la méthode d'évaporation, que le SiO₂ est totalement amorphe.

La marge d'erreur étant de 1% atomique, les analyses EDS montrent une faible différence de stœchiométrie entre les deux échantillons. Cependant la

monocouche évaporée avec la pression la plus faible contient plus d'oxygène, la stœchiométrie mesurée est de 68% d'oxygène et 32% de silicium (soit 2,14 oxygène pour 1 silicium) comparée à l'autre monocouche HP représentative des essais ayant une pression de dépôt trop élevée où la stœchiométrie est de 66% d'oxygène et 34% de silicium (soit 1,98 oxygène pour 1 silicium).

4.1.3 Analyse microscopique

Les analyses AFM indiquent que la rugosité de surface est légèrement plus faible ($R_{\text{rms}} = 3,6$ nm) lorsque la pression de dépôt est diminuée mais est importante par rapport au substrat nu qui est de 0,6 nm (Fig. 86). Les clichés MEB montrent une différence d'état de surface suivant la pression de dépôt. L'état de surface de la monocouche HP paraît moins lisse que la monocouche BP. Cet effet est observable avec les deux microscopes (Fig. 86-A-B). Pour la monocouche BP, nous avons des défauts comme des agglomérats (Fig. 86-C). Ces défauts seraient dus à un mauvais réglage de la puissance de l'assistance ionique. Les images issues du microscope optique montrent un aspect très différent d'une monocouche à l'autre. La monocouche HP présente des reliefs ou différences de microstructure ajoutées à certains défauts comme des trous (Fig. 86-B). En revanche, la monocouche BP a une surface très lisse en dehors des agglomérats (Fig. 86-D).

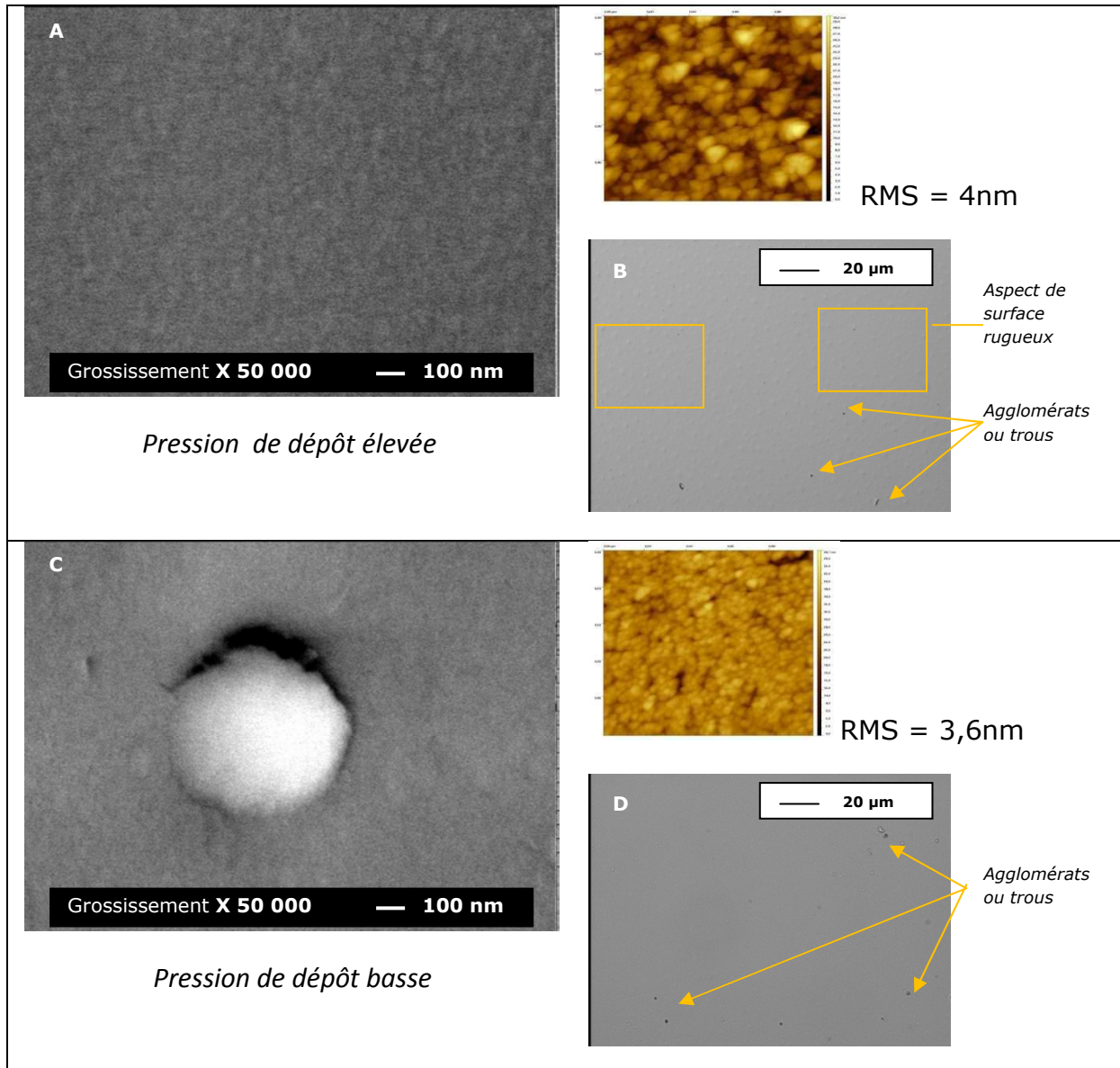


Figure 86 : Etat de surface de monocouches de SiO_2 déposée sur silicium en fonction de la pression de dépôt. (Microscope optique GX200)

4.1.4 Analyses optiques

Les monocouches de SiO_2 ont été caractérisées par la méthode de l'enveloppe avec le logiciel Essential Macleod. Les calculs donnent un indice de réfraction de 1,33 pour les monocouches évaporées à une pression élevée et un indice de 1,48 pour les couches évaporées à faible pression. L'indice de cette dernière correspond à la théorie. Ce résultat a été confirmé par ellipsométrie. Nous avons analysé la monocouche BP. Le modèle utilisé pour la simulation est une monocouche simple de SiO_2 de référence et avons demandé au logiciel Delta Psi 2 [78] d'ajuster l'épaisseur de la monocouche entrée. Le spectre théorique et le spectre mesuré sont superposés. L'indice de réfraction de cette monocouche, ainsi que les indices calculés des monocouches évaporées dans d'autres

machines de dépôt correspondent au SiO₂ de référence c'est-à-dire sont de bonne qualité optique.

4.1.5 Conclusion

Cette étude confirme l'influence de la pression de dépôt sur la structure des monocouches de SiO₂ et sur les propriétés optiques.

4.2 TiO₂

Nous avons vu lors du chapitre 2 que les caractérisations nous ont été très utiles pour comprendre l'influence des paramètres de dépôt et trouver les réglages optimums suivant le type de filtre à réaliser.

Dans cette partie est présentée une étude sur l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur, avec les paramètres de dépôt optimisés.

La réalisation de filtres complexes demande de savoir déposer des couches de différentes épaisseurs (de 15 nm à 300 nm) avec grande précision et répétabilité. Le réglage des paramètres de dépôt a été effectué sur des monocouches de 300 nm et 500 nm pour calculer l'indice de réfraction avec la méthode de l'enveloppe (Chap. 2 § 3). Une étude ellipsométrique poussée est nécessaire pour déterminer l'indice de réfraction de monocouches en fonction de l'épaisseur. Les simulations ellipsométriques sont réalisées sur la base des études MEB et AFM.

4.2.1 Conditions d'évaporation testées

Le TiO₂ est évaporé sur des substrats non chauffés de borosilicate et silicium. Les puissances du canon à électrons sont optimisées pour obtenir une vitesse d'évaporation et une pression stable dès l'ouverture du cache. Les réglages de l'assistance ionique sont ceux aboutissant à la meilleure densification des monocouches. Pour mémoire, les paramètres de dépôt sont fixés à :

- Assistance ionique : $I = 200 \text{ mA}$, $U_{\text{beam}} = 600 \text{ V}$, $U_{\text{acc}} = 300 \text{ V}$
- Évaporation du TiO₂ environ 17% de la puissance maximale fournie par l'alimentation haute tension
- Pression de dépôt : $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$

L'étude s'est portée sur la caractérisation des monocouches déposées à $3 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ suivant l'épaisseur (15, 40, 100, 150, 300 nm).

4.2.2 Analyse chimique et de structure

D'après la littérature [79] [80], la plupart des études traitent l'évaporation par assistance ionique du TiO₂ en chauffant le substrat ou avec des recuits à différentes températures. Il est connu que le TiO₂ évaporé avec ou sans assistance ionique et sans chauffage est amorphe [81]. Les études montrent que, suivant la température, le TiO₂ se présente sous une phase de structure anatase qui donne de très bons indices puis sous une forme rutile. Nous avons vérifié les structures de nos monocouches car nous obtenons des indices similaires à la phase anatase ($n \sim 2,2$) [82]. Dans nos conditions de dépôt, toutes nos monocouches sont amorphes aux rayons X et ce quelle que soit l'épaisseur (Fig. 87).

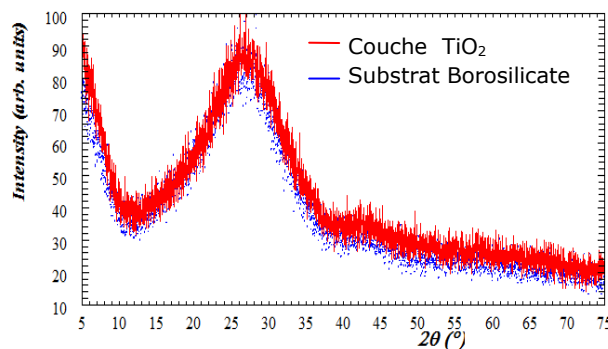


Figure 87 : Diffractogramme d'une monocouche de TiO₂.

4.2.3 Analyse microscopique

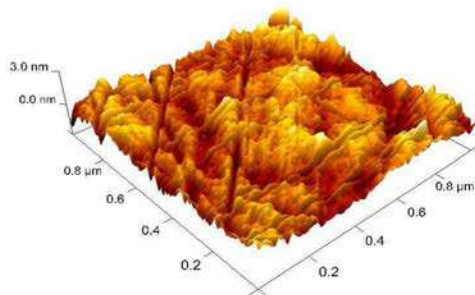


Figure 88 : Image AFM d'une monocouche de 300 nm déposée sur borosilicate

La morphologie de surface des monocouches est observée par AFM (Fig. 88). Les valeurs de la rugosité de surface de chacune des monocouches sont en moyenne $R_{RMS} = 0,6\text{nm}$ sur un scan de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. C'est la même valeur que pour le borosilicate nu. Ce résultat illustre que les monocouches de TiO₂ déposées dans ces conditions et avec ces réglages de l'assistance ionique sont lisses.

Malgré les résultats AFM, les clichés MEB montrent que l'état de surface des monocouches de TiO₂ dépend de l'épaisseur de la couche (Fig. 89). L'état de surface observé ($0,026\ \mu\text{m}^2$) est similaire et dense pour les monocouches de 15 nm et 40 nm (Fig. 89-A-C). L'étude de nombreux clichés montre que la densité de défauts est plus importante pour la monocouche de 100 nm (Fig. 89-E) avec des agglomérats de taille conséquente comparée à la monocouche de 300 nm. Les monocouches fines (15 et 40 nm) ont très peu de

défauts et de petite taille. Lorsque la monocouche croît, jusqu'à 100 nm, la densité de défauts croît également. Paradoxalement, pour les monocouches plus épaisses (à partir de 200 nm et plus visible à 300 nm), la densité de défaut a diminué par rapport aux monocouches de 100 et 150 nm. De manière générale, l'état de surface se dégrade pendant la croissance de la couche (Fig. 89-A-D-F). Les images issues du microscope optique confirment ces résultats.

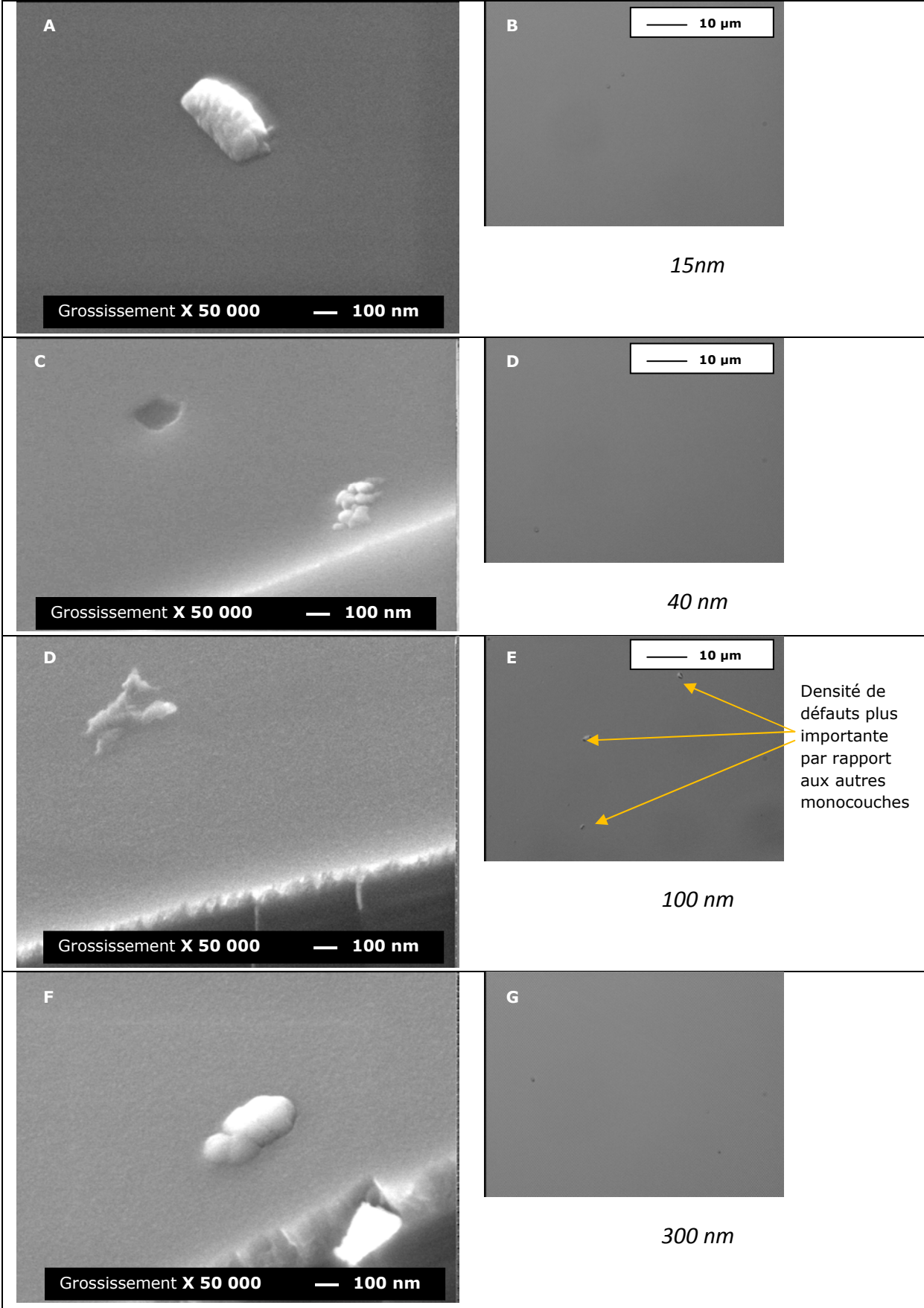


Figure 89 : Etat de surface des monocouches de TiO_2 en fonction de l'épaisseur. (Microscope optique (GX500))

4.2.4 Analyse Optique

Dans ce paragraphe est présenté l'étude ellipsométrique, c'est-à-dire la détermination de l'indice de réfraction et de la structure de la monocouche en fonction de l'épaisseur. Les modèles optiques sont présentés, puis les modèles physiques testés et enfin les résultats.

4.2.4.1 Modèles optiques

Les modèles optiques utilisés sont le modèle de Cauchy (Chap. 1 Eq. 44) et le modèle de Forouhi-Bloomer.

La dispersion de Forouhi-Bloomer [83] décrit les constantes optiques des matériaux amorphes. Les analyses par diffraction des rayons X confirment ce choix. Ce modèle calcule aussi l'énergie du gap optique entre les structures de bande. Le modèle est décrit par les équations suivantes :

$$n(E) = \sqrt{\varepsilon_{\infty}} + (b_0E + c_0)/(E^2 - bE + c)$$

$$k(E) = a(E - E_g)^2/(E^2 - bE + c) \quad (51)$$

$$b_0 = (a/q)[-b^2/2 + E_g b - E_g^2 + c]$$

$$c_0 = (a/q)[(E_g^2 + c)(b/2) - 2E_g c]$$

$$q = (1/2)\sqrt{(4c - b^2)} \quad (52)$$

Où E est l'énergie photonique. Les paramètres à ajuster sont a, b, c, l'énergie de gap E_g et la constante diélectrique à haute fréquence ε_{∞} .

Nous avons analysé les courbes expérimentales comparées aux courbes simulées sur deux régimes différents. Le régime dit transparent (450-1400 nm), où nous utilisons la loi de dispersion de Cauchy. Nous utilisons la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer dans le régime absorbant (300-450 nm).

4.2.4.2 Modèles physiques

Le modèle physique est construit dans le but de décrire la structure de la monocouche de TiO_2 (Fig. 90). Premièrement, les couches sont supposées être idéalement homogènes, ce modèle est appelé modèle dense ou "single-layer model". Les deux autres modèles représentent un gradient d'indice suivant l'épaisseur de couche [84]. La seconde proposition est une couche inhomogène, représentée par un mélange de matériau dense et de vide, appelé "inhomogeneous layer". Enfin, le troisième modèle est représenté par une double couche avec une couche de matériau TiO_2 dense et au-dessus, une couche

inhomogène. Ce modèle est appelé « double layer ». Dans la plupart des cas, le mélange inséré dans la couche diminue légèrement la dispersion optique, comparé au modèle de la couche dense. Ce mélange est simulé en utilisant l'approximation du milieu effectif de Bruggeman [85]. Cette méthode représente les effets microstructuraux comme la rugosité de surface ou la porosité.

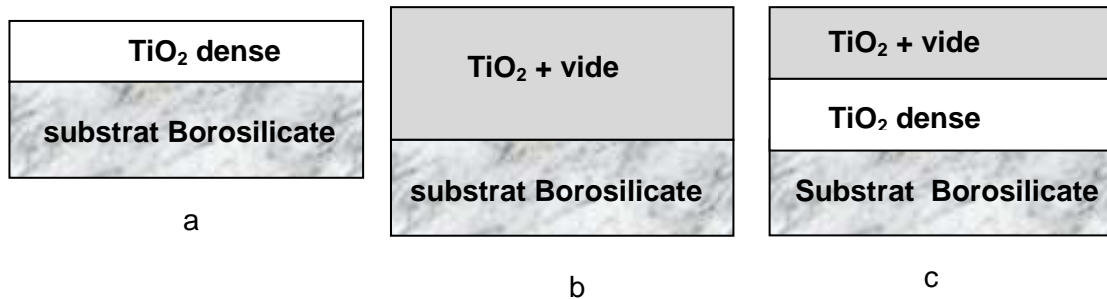


Figure 90 : Représentation schématique des modèles physiques proposés. "single-layer", (b) "inhomogeneous layer" et (c) "double-layer"

4.2.4.3 Résultats et discussion

4.2.4.3.1 Monocouche 15 nm et 40 nm

Les courbes simulées avec la loi de Forouhi-Bloomer (300-450 nm) et de Cauchy (450-1400 nm) sont vraiment très proches des données expérimentales, quel que soit l'angle de mesure (Fig. 91).

Le modèle "single-layer" appliqué aux fines monocouches de TiO₂ (15 nm et 40 nm) donne de très bons résultats avec un χ^2 très faible (Tabl. 7). Ce résultat est corroboré par les caractérisations. Les mesures AFM montrent que la monocouche n'est pas rugueuse et les clichés MEB confirment l'apparence lisse, malgré la présence de certains défauts.

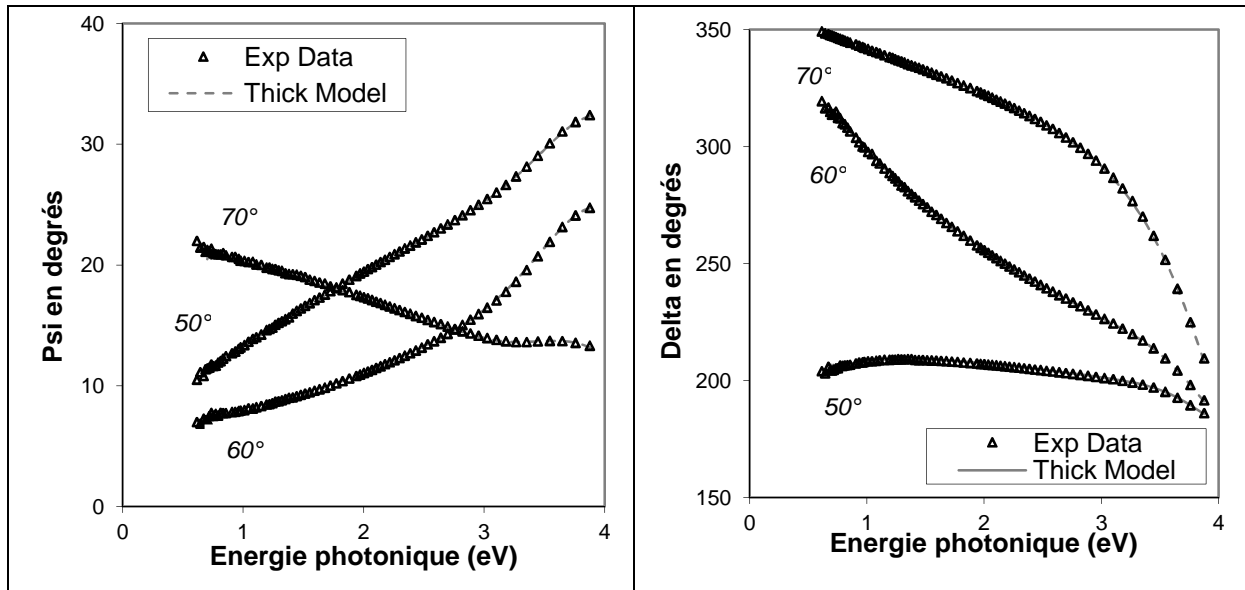


Figure 91 : Illustration des données expérimentales et simulées avec le modèle dense « single-layer » (a) simulé sur Ψ , (b) simulé sur Δ aux angles d'incidence 50°, 60°, 70°. La représentation montre les données suivant la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer [3.87-2.76] eV et la loi de dispersion de Cauchy [2.76-0.88] eV pour la monocouche de 15 nm.

4.2.4.3.2 Monocouche 100nm

Les simulations montrent, pour les deux modèles de dispersion, que l'indice de réfraction est différent de celui de la monocouche de 15 nm. Le modèle physique dense "single-layer" est équivalent au modèle "double-layer" (Fig. 92). Cependant, les simulations « double layer » donnent 5 nm d'épaisseur pour la couche inhomogène. Ceci correspondrait à une rugosité de surface. Les mesures AFM contredisent ce calcul. De plus, χ^2 est similaire sur le modèle de Cauchy. Les résultats du modèle de Forouhi-Bloomer donnent $\chi^2 = 1,61$ pour le modèle "double-layers" et $\chi^2 = 0,55$ pour le modèle dense « single-layer » (Tabl. 7). En résumé, la monocouche de 100 nm est dense même si nous pouvons supposer un changement de la microstructure. La différence d'indice de réfraction peut être due à ce changement de microstructure, observé par MEB.

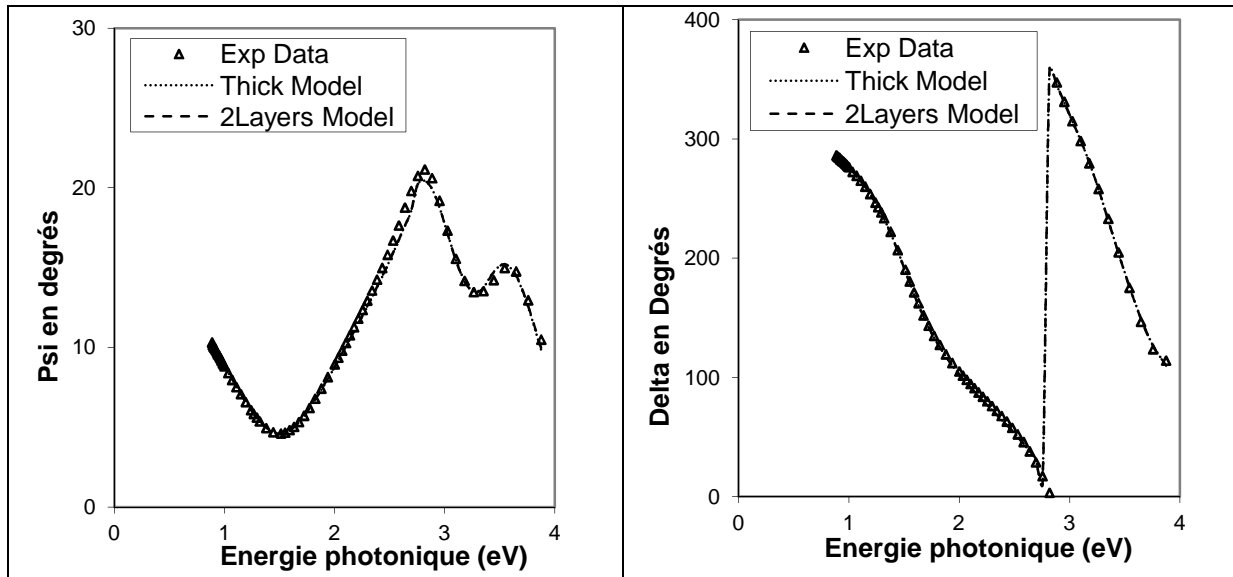


Figure 92 : Illustration des données expérimentales et simulées des deux modèles physiques (« single-layer » et « double-layer »), sur les mesures effectuées à 70° (a) simulation sur Ψ , (b) simulation sur Δ . La représentation montre les données suivant la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer [3.87-2.76] eV et la loi de dispersion de Cauchy [2.76-0.88] eV pour la monocouche de 100 nm

4.2.4.3.3 Monocouche 300nm

De la même façon, l'indice de réfraction calculé pour la monocouche de 300 nm est différent de celui de la monocouche de 100 nm. Une fois encore, la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer indique la meilleure structure en comparant les χ^2 . Le modèle dense et le modèle poreux donnent de mauvais résultats (Fig. 93) avec un $\chi^2 \approx 13$ (Tabl. 7). Le modèle double couche semble le plus approprié. Les meilleures simulations donnent 134,5 nm de TiO₂ dense (couche dont l'indice de réfraction est égal à celui de la monocouche de 100 nm), ensuite, nous obtenons 142,5 nm de TiO₂ inhomogène ayant un indice de réfraction différent et incluant 2,4% de vide. Cette inhomogénéité est en accord avec les clichés MEB où la surface ne semble pas aussi lisse et dense que les monocouches de 15 nm et 40 nm. Les images MEB montrent une densité de défauts inférieure à la monocouche de 100 nm. Il semblerait que l'assistance ionique détruit les agrégats formés durant la croissance jusqu'à 100 nm. Les calculs ellipsométriques montrent une certaine porosité à partir de 130 nm environ. Ensuite, la couche finirait de croître de façon colonnaire même si l'assistance ionique continue de compacter la couche.

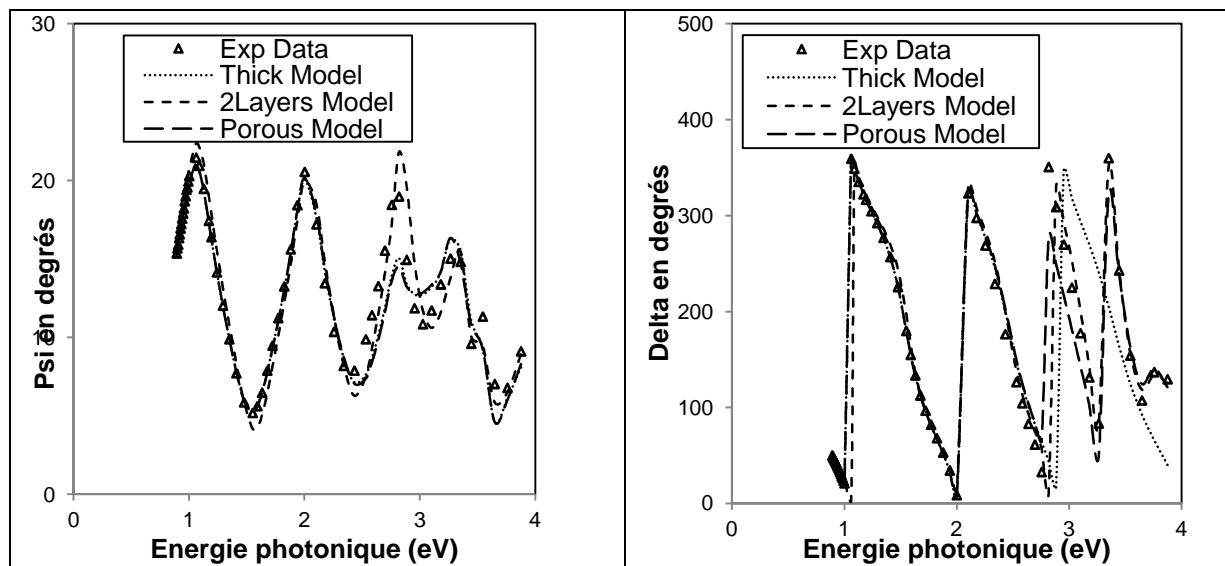


Figure 93 : Illustration des données expérimentales et simulées des trois modèles physiques (« single-layer », « inhomogeneous layer » et « double-layer »), sur les mesures effectuées à 70° (a) simulation sur Ψ , (b) simulation sur Δ . La représentation montre les données suivant la loi de dispersion de Forouhi-Bloomer [3.87-2.76] eV et la loi de dispersion de Cauchy [2.76-0.88] eV pour la monocouche de 300 nm

	15 nm		40 nm		100nm						300nm					
	Thick Model		Thick Model		Thick Model		2 Layers Model		Porous Model		Thick Model		2 Layers Model		Porous Model	
	F-B	C.	F-B.	C.	F-B	C.	F-B	C.	F-B	C.	F-B	C.	F-B	C.	F-B	C.
χ^2	0,05	0,06	0,15	0,05	0,55	0,43	1,61	0,26	0,92	0,56	13,12	0,15	3,84	1,99	13,01	0,35

Tableau 7 : Résumé des résultats ellipsométriques représentés par χ^2 (différence des moindres carrés) F-B : Loi de Forouhi-Bloomer et C : Loi de Cauchy.

4.2.4.3.4 Résultat général

L'étude complète s'est effectuée sur plusieurs épaisseurs de monocouche. En représentant l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, nous distinguons trois familles d'indice suivant l'épaisseur avec ces conditions d'évaporation (Fig. 94). Cette étude a également été réalisée dans une autre chambre de dépôt du parc Kerdry. Les conditions d'évaporation sont différentes. La vitesse d'évaporation est de $6 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, la chambre est de dimension plus petite (diamètre de 60 cm par rapport à un diamètre de 110 cm) et le canon à ions est différent (Kauffman par rapport à RF). Cependant, nous remarquons un comportement similaire. Les couches les plus fines (15 nm) sont denses, puis à partir d'une certaine épaisseur, les calculs s'approchant le plus des spectres mesurés sont ceux utilisant le modèle « double layer ». La différence est que les monocouches commencent à devenir inhomogènes à partir d'une épaisseur plus

fine (40 nm). Cela indique qu'il faudrait optimiser les réglages de l'assistance ionique et peut-être baisser la vitesse d'évaporation pour retrouver le même comportement d'évolution de croissance du premier bâti d'évaporation.

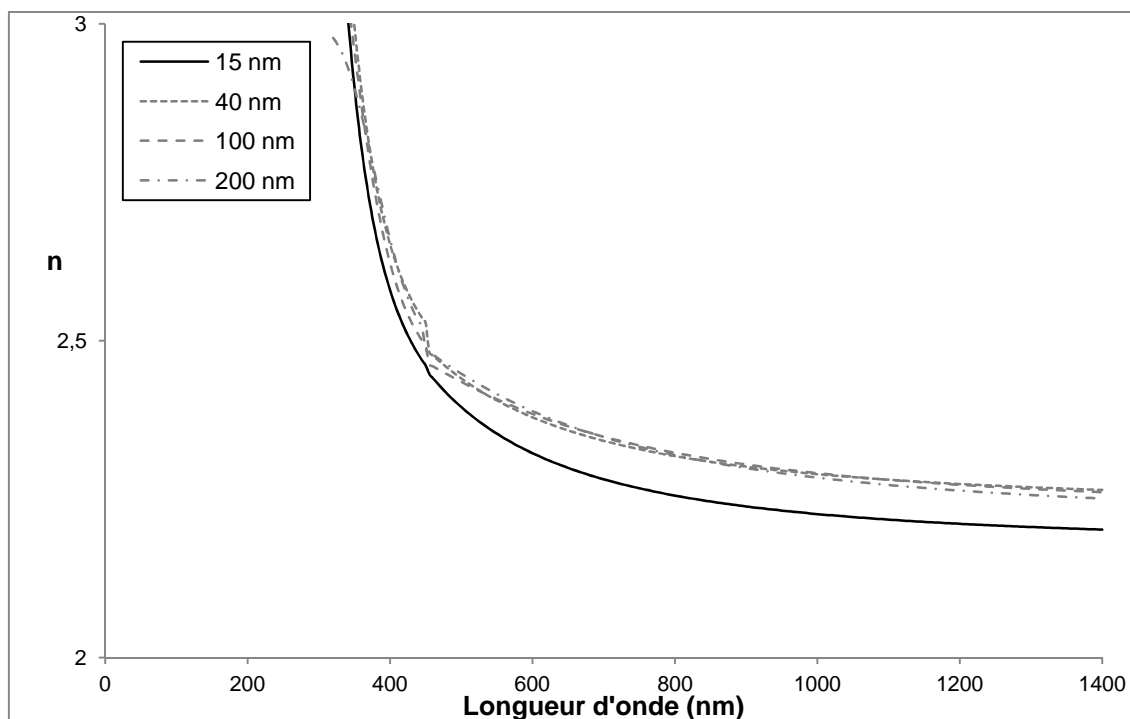


Figure 94 : Indice de réfraction en fonction de l'énergie photonique pour le modèle dense et les deux lois de dispersion.

Pour modéliser les filtres complexes, contenant des couches de 15 à 200 nm, nous utilisons les indices trouvés utilisant le modèle d'une couche dense (Fig. 94). Il est difficile de définir un indice de structure double-couche inhomogène dans le logiciel Essential Macleod. Malgré cet inconvénient, nous notons une nette amélioration en appliquant un indice spécifique en fonction de l'épaisseur. Les résultats sont montrés au chapitre 4. Par ailleurs, l'utilisation du modèle de Forouhi-Bloomer donne de meilleurs résultats en pratique pour les basses longueurs d'onde, comparée à l'indice de réfraction calculé par le modèle de Cauchy sur le spectre entier [300-1400] nm.

4.2.5 Conclusion

Cette étude met en évidence l'influence de l'épaisseur sur l'indice optique. Les caractérisations établissent que la structure varie pendant la croissance de la couche. Le modèle de Forouhi-Bloomer est très sensible à cette microstructure et détermine correctement les propriétés optiques dans la région de l'UV.

5 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées. Au cours des différentes études des monocouches de chacun des matériaux, nous avons pu remarquer la complémentarité de chacune de ces techniques. Ces caractérisations ont permis d'identifier la microstructure des matériaux déposés en fonction de différents paramètres de dépôt. Le lien entre la microstructure et les propriétés optiques est ainsi établi. Pour obtenir les meilleures propriétés optiques, il semblerait que la microstructure adéquate soit nanostructurée ou amorphe. En effet, lorsque la monocouche est nanostructurée, cela signifie que les cristallites sont de petites tailles, ce qui engendre une faible rugosité donc une surface optique de bonne qualité. Nous pouvons noter aussi que la densité des couches est essentielle pour la stabilité optique des monocouches. Elle dépend, suivant les matériaux, de l'épaisseur, de la température du substrat, de la pression de dépôt...

D'autre part, nous avons pu constater au cours de nos travaux que plusieurs modes d'évaporation sont possibles. Réaliser des filtres permettra de déterminer les conditions de dépôt adéquates. De plus, ces réglages dépendent aussi des spécificités du filtre. Les conditions de dépôt peuvent être appropriées pour un filtre simple, en revanche, il sera nécessaire de les optimiser ou encore revoir le procédé de dépôt dans sa globalité pour pouvoir réaliser des filtres plus complexes.

Chapitre 4
Conception,
Réalisation et
Caractérisation
De filtres optiques

Le comportement d'une monocouche est différent de celui d'un empilement. Un filtre optique est un empilement de couches où souvent les épaisseurs de chacune d'entre elles sont différentes. De plus, les épaisseurs des couches pour la réalisation d'un filtre sont en général plus fines que les monocouches étudiées seules (dues à la méthode de l'enveloppe pour le calcul des constantes optiques). Les structures des monocouches changent en fonction de l'épaisseur et l'empilement des couches peut faire apparaître des contraintes ou des interactions entre les matériaux. Un filtre optique n'est donc pas une simple somme de monocouches à réaliser. Suivant le type de réponse spectrale souhaitée, un réglage des conditions de dépôt peut être nécessaire par rapport au comportement des matériaux en fonction des spécifications demandées. Ainsi, lorsque les conditions de dépôt sont ajustées, les monocouches doivent être étudiées à nouveau pour connaître les propriétés optiques de celles-ci suivant ces nouveaux réglages. Lorsque la réponse spectrale du filtre ne correspond pas aux spécifications demandées, ou pour répondre à de nouvelles spécifications plus sévères, les conditions de dépôt doivent être à nouveau ajustées et les monocouches à nouveau étudiées. Les conditions de dépôt fixées pour l'étude des monocouches présentée au chapitre précédent correspondent donc aux avancements des travaux sur la faisabilité des filtres présentée dans ce chapitre.

Dans un premier temps, nous traitons les filtres simples infrarouge testés avec les différents matériaux. Nous verrons ensuite l'évolution et la reconsidération des résultats et des réglages des conditions de dépôt lors d'essais pour la réalisation d'un filtre plus compliqué.

Une étude préalable sur un filtre antireflet quatre couches possédant les mêmes difficultés que les filtres complexes est présentée. Enfin, nous nous intéressons également aux filtres complexes en fonction de l'influence des réglages des paramètres de dépôt.

1 Filtres infrarouge

La société Kerdry souhaite élargir son domaine d'activité en réalisant des filtres optiques dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen [2-15] μm . Certaines applications militaires ont besoin de filtres antireflets [3-5] μm ou [8-12] μm ou autres filtres passe-bandes qui doivent être résistants à différents milieux environnants comme l'érosion. La thermographie ou la production de caméras infrarouge demandent également des empilements ayant des propriétés optiques spécifiques.

La société Kerdry, pour des contraintes techniques et environnementales souhaite utiliser des matériaux très peu toxiques pour la réalisation de ces filtres. Le choix des matériaux est donc relativement restreint, et nous astreint à être aussi performants que d'autres grands industriels sans utiliser de matériaux toxiques comme des séléniures ou des chalcogénures.

1.1 Choix des matériaux

1.1.1 Qualité optique

Dans un premier temps, une recherche bibliographique de matériaux transparents dans cette gamme spectrale a été effectuée [52]. De nombreux matériaux utilisés en laboratoire et certains en industrie sont toxiques comme le ThF_4 [86] [87], matériau d'indice faible ; ZnSe [88] [89] [90], CdTe [91], CdSe [92], matériaux d'indice moyen et PbTe [93], matériau d'indice fort par exemple. Il existe aussi des associations avec les halogénures cristallins d'argent [94], qui sont utilisés entre autres pour la réalisation de fibres.

Les tellurures [95] et chalcogénures [96] sont souvent utilisés car leur domaine de transparence peut aller jusqu'à $20 \mu\text{m}$. Le PbTe est apprécié pour sa large bande de transparence allant jusqu'à $30 \mu\text{m}$. Souvent associé au CdTe , ces filtres sont réalisés pour des détecteurs infrarouge ou semi-conducteurs lasers [97], également pour des filtres passe-bandes ultra larges [$5\text{-}30 \mu\text{m}$] [98].

Le ZnSe est apprécié par les industriels car il forme une couche de protection contre l'humidité pour les matériaux à croissance colonnaire (comme certains fluorures) [99]. Il est utilisé pour la fabrication de systèmes de communication et souvent associé au BaF_2 pour la réalisation d'optiques liées au laser CO_2 [100].

En réalisant des simulations de filtres optiques avec ces matériaux courants (indices forts et moyens), associés au BaF_2 (indice faible), nous

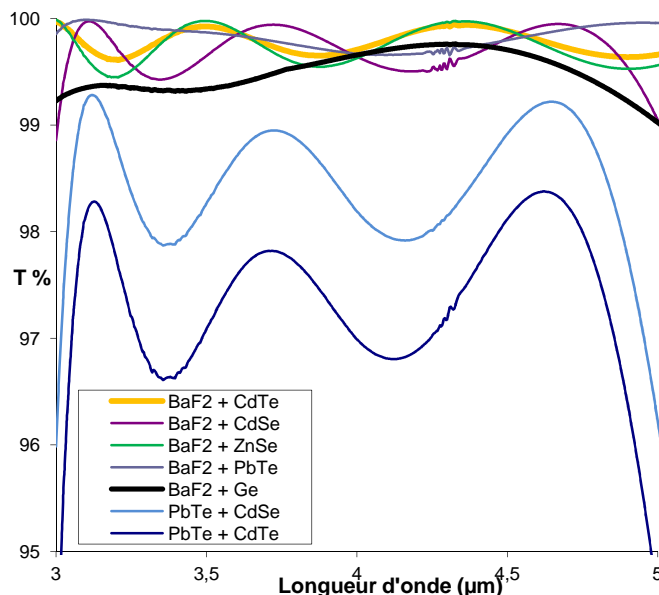


Figure 95 : Comparatif de simulations d'un antireflet [$3\text{-}5 \mu\text{m}$] associant le BaF_2 à différents autres matériaux

remarquons que les spectres théoriques des filtres calculés sont équivalents. Nous avons testé également l'association ($\text{PbTe} + \text{CdSe}$) et ($\text{PbTe} + \text{CdTe}$). Nous constatons une perte en transmission, par rapport aux autres résultats (Fig. 95). Ces deux associations sont plutôt utilisées pour des filtres large bande ou pour l'infrarouge lointain ($> 15 \mu\text{m}$).

Plusieurs filtres antireflets associant les matériaux sélectionnés pour la réalisation de ces filtres infrarouge ont été calculés sur différentes gammes spectrales. Ces premières simulations nous indiquent que la

réalisation de ce type de filtres associant par exemple le BaF₂ au germanium semble possible.

1.1.2 Toxicité

La stratégie de la société est de n'utiliser aucun matériau toxique. Au préalable, les matériaux ont donc été sélectionnés en fonction de leur gamme spectrale puis en fonction de leur toxicité. Cette première sélection contient le silicium et le germanium pour les matériaux d'indice fort et certains fluorures pour les matériaux d'indice faible remplaçant le ThF₄ radioactif [101]. Nous savons par avance que ce choix nous limite dans la gamme spectrale [2-15] μm. Ces matériaux (Ge, Si, BaF₂, NdF₃, YbF₃, PrF₃, LaF₃, YF₃) nécessitent peu de moyens de protection à l'utilisation et ainsi peu de danger pour les utilisateurs et l'environnement comparé aux autres matériaux [102]. En effet, pour certains projets dans les laboratoires, pour la réalisation de filtres, le PbTe ou des fluorures composés de plomb (PbF₂) peuvent être utilisés [103]. Ces composés sont très toxiques (influent sur le système nerveux et le sang de tout organisme vivant) [102]. Dans le cadre de la directive RoHS (2002/95/EC), le CdTe et CdSe, par leur dangerosité, sont désormais interdits dans la fabrication d'équipements électriques et électroniques [9]. Le ZnSe, couramment utilisé dans l'industrie, est quant à lui nocif pour la santé notamment pour les voies respiratoires [104]. Pour ces raisons, les conditions d'utilisation sont très contraignantes car elles nécessitent la mise en place d'une hotte autour des chambres à vide. Le ZnS possède également les mêmes propriétés optiques que le ZnSe et est peu toxique. Cependant, il s'évapore par effet joule et l'enceinte d'évaporation n'est pas équipée. Ce matériau n'est donc pas retenu. Finalement, la toxicité des matériaux adoptés est acceptable. Le germanium [105], le BaF₂ [106], ainsi que le YF₃ [107], sont irritants pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Le CaF₂ n'est pas classé dangereux, les poussières peuvent provoquer une irritation mécanique des yeux, de la peau et des voies respiratoires [108]. Pour ces quatre matériaux, le port de gants en caoutchouc avec un masque et des lunettes de protection suffisent à leur manipulation.

1.1.3 Sélection

Nous avons choisi d'utiliser le germanium (gamme spectrale [1,8-23 μm]) comme indice fort où ses pics d'absorption (GeO₂) sont au-delà de 17 μm par rapport au silicium qui possède des pics d'absorption (O-Si-O) dont le premier est à 9 μm.

Les fluorures non toxiques ont, dans un premier temps, été mis en concurrence par plusieurs simulations sur différents filtres antireflets. Après une étude bibliographique sur les différentes gammes spectrales de différents antireflets, des simulations ont été réalisées pour sélectionner les plus performants d'entre eux (Fig. 96). Ces calculs ont été réalisés pour des filtres

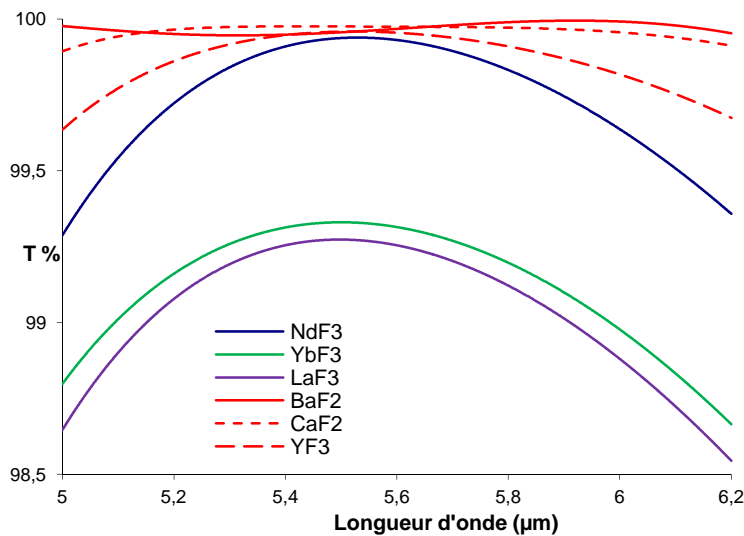


Figure 96 : Simulation d'un filtre passe bande [5-6] μm correspondant à la gamme spectrale des lasers pulsés. Sélection des meilleurs matériaux d'indice faible suivant leur réponse optique

ayant des applications directes comme des antireflets sur la bande spectrale [5,2-6] μm ou [4-8] μm ou [8-12] μm ou encore à 10,6 μm correspondant à des longueurs d'onde de lasers émettant à ces gammes spectrales.

Les simulations sont réalisées en prenant les indices optiques théoriques (tirés du Handbook of Optics [109]). Les matériaux d'indices faibles sont associés aux matériaux d'indice fort le silicium et le germanium.

Les empilements calculés sont plutôt simples et constitués de peu de couches (entre 4 et 10). Les simulations donnant le plus d'espoir de réussite correspondent à l'utilisation de YF₃, BaF₂ et CaF₂. Les résultats montrent que le CaF₂, et l'YF₃ sont les plus performants. Le BaF₂ nécessite pour un même résultat, des couches plus épaisses. C'est pourquoi, lors du développement des premiers filtres réalisés, celui-ci a été testé dans un second temps. Ce projet est innovant car ces matériaux sont connus par certains industriels mais très peu de travaux en couches minces sont répertoriés dans la littérature.

1.2 Réalisation de filtres simples

1.2.1 Filtre antireflet à 10,6 μm

Des essais pour un filtre antireflet à 10,6 μm ont été réalisés. La largeur spectrale de ce filtre est étroite et les spécifications ont été calculées pour une réflexion nulle sur la gamme spectrale [10,5 - 10,7] μm.

1.2.1.1 Germanium associé au CaF₂

L'empilement associant le CaF₂ au germanium nécessite une épaisseur totale théorique de 1 μm et est constitué de sept couches. Une couche de protection de YF₃ a été ajoutée. En effet, lors de la réalisation des monocouches de CaF₂, nous avons observé un voile et une intolérance au nettoyage après

dépôt. Les substrats sont chauffés pendant une heure puis jusqu'à la fin du dépôt à 210°C.

Le résultat n'est pas cohérent avec la théorie dès la sortie de l'enceinte (Fig. 97-a). Nous observons la même instabilité au cours du temps que les monocouches de CaF_2 (Chap. 3 § 3.2).

Nous constatons sur les clichés MEB (Fig. 98) une microstructure très poreuse. Cette structure nous empêche de discerner les trois couches de germanium déposées.

Les analyses EDS montrent que ce filtre contient 9 % d'oxygène. Associé aux pics d'absorption de l'eau observés autour de 3 μm et 6 μm , nous pouvons émettre l'hypothèse que la majorité de l'oxygène détecté correspond bien à de l'eau présente dans l'empilement associant le germanium au CaF_2 .

1.2.1.2 Germanium associé au BaF_2

L'empilement utilisant le BaF_2 comme indice faible a une épaisseur totale de 1,34 μm et est également constitué de sept couches. Les substrats sont chauffés pendant une heure puis jusqu'à la fin du dépôt à 300°C.

Le résultat est cohérent avec la théorie (Fig. 97-b). Sa stabilité au cours du temps a été vérifiée au bout de vingt-huit jours. Nous remarquons cependant un léger décalage en longueur d'onde par rapport à la théorie. Il suffit de corriger les épaisseurs entrées dans la balance à quartz (de 1,5 %), ceci est habituel pour les dépôts réalisés au quartz.

Les clichés MEB (Fig. 99) montrent des couches beaucoup plus denses. Les sept couches que constitue l'empilement se distinguent nettement. Les monocouches de germanium se repèrent sur la coupe en tranche, correspondant aux bandes les plus sombres. L'état de surface avec d'importants reliefs correspond à l'état de surface des monocouches de BaF_2 observées (Chap.3 § 3.4). Nous constatons cette même rugosité de surface avec une disparité de la taille des grains par endroit. Ce genre de défauts (avec cette épaisseur d'empilement et ce nombre de couches) n'influencent pas la réponse optique de ce filtre.

De plus, les analyses EDS n'ont pas détecté d'oxygène pour les filtres associant le germanium au BaF_2 , ce qui est concordant avec la stabilité mesurée au cours du temps.

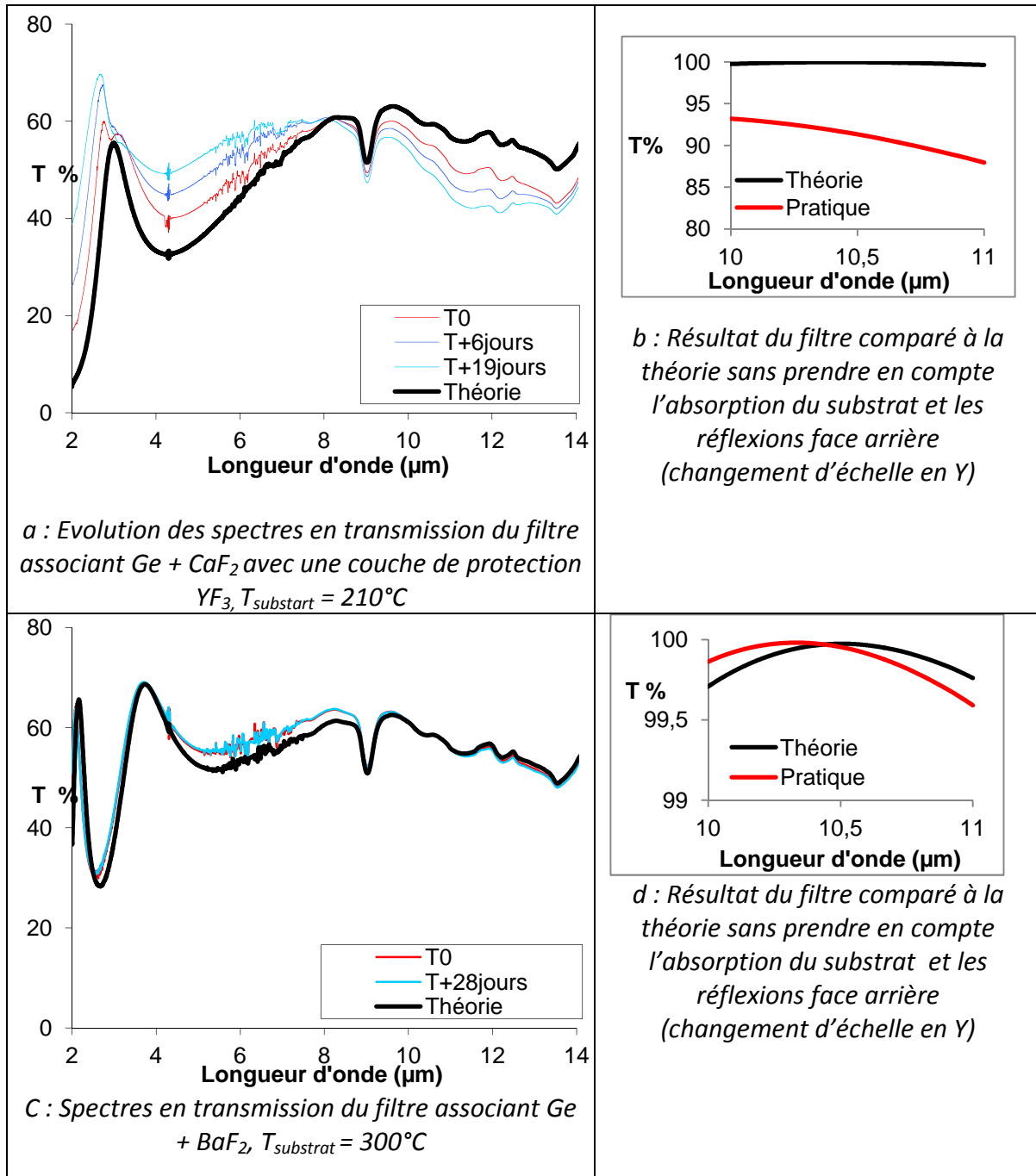


Figure 97 : Comparatif des filtres réalisés suivant le matériau et la température du substrat. Etude de la stabilité au cours du temps et de la réponse spectrale sans prendre en compte le substrat.

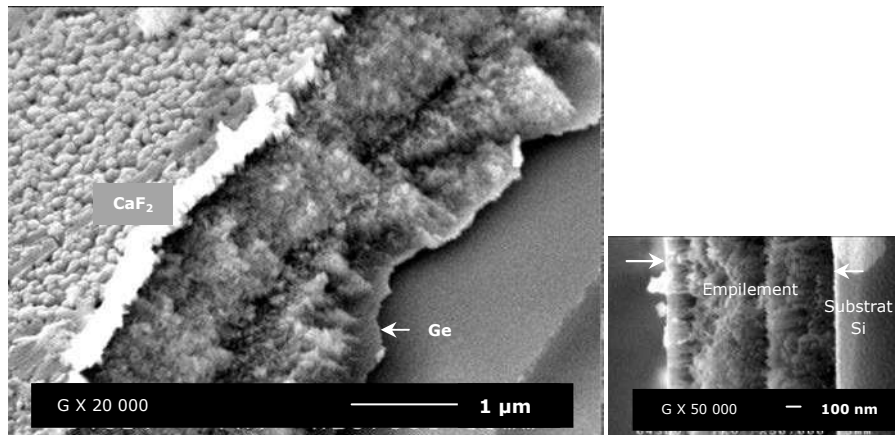


Figure 98 : Empilement associant le germanium au CaF_2 avec une couche de protection de YF_3

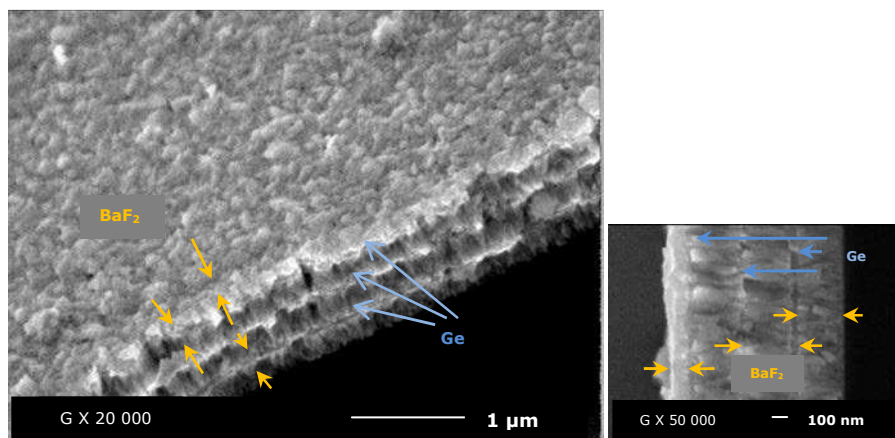


Figure 99 : Empilement associant le germanium au BaF_2

Nous constatons donc que le CaF_2 , dans ces conditions de dépôt, conduit à un filtre instable optiquement. De plus le résultat est assez éloigné de la théorie. En revanche, le filtre associant le BaF_2 au germanium offre de bonnes perspectives.

1.2.2 Filtres antireflet [3-5] μm

Des essais pour un filtre antireflet sur la gamme spectrale de [3-5] μm ont été réalisés.

1.2.2.1 Germanium associé au YF_3

L'empilement associant le YF_3 au germanium nécessite une épaisseur totale théorique de 1,30 μm et est constitué de dix couches. Les substrats sont chauffés pendant une heure puis jusqu'à la fin du dépôt à 210°C.

Les clichés MEB montrent une structure du YF_3 dans l'empilement plutôt dense, mais avec une croissance filaire (Fig. 100). Nous constatons la présence

de différents défauts comme des gouttelettes à la surface ou au sein d'une couche de YF_3 . Les couches de germanium de cet empilement sont fines, elles sont plus difficiles à distinguer mais se repèrent sur la tranche par les bandes les plus sombres.

Par rapport au CaF_2 , ces clichés montrent une nette différence de microstructure. Les couches de YF_3 sont plus compactes ce qui explique pourquoi les spectres en transmission sont stables au cours du temps

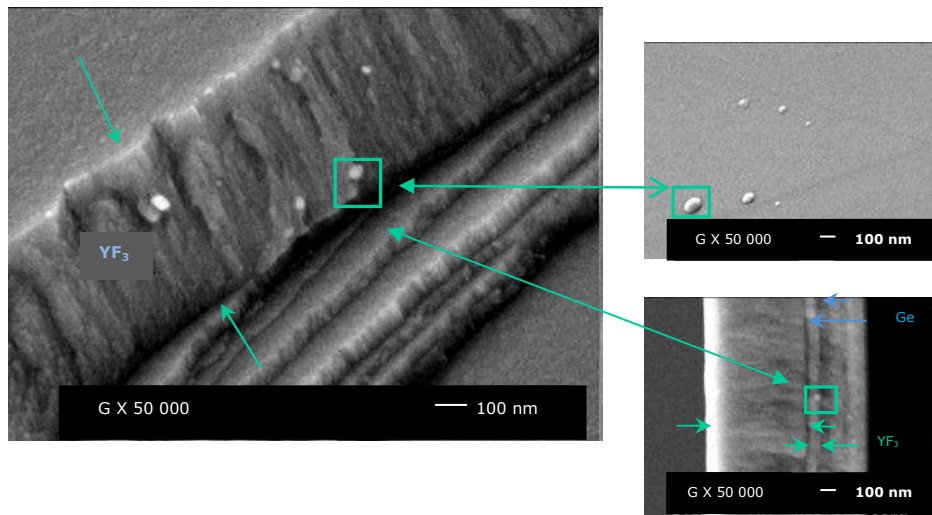


Figure 100 : Empilement associant $Ge + YF_3$ $T_{substrat} = 210^\circ C$

Les spectres en transmission ou réflexion révèlent des pics d'absorption (autour de $3 \mu m$ et $6 \mu m$) de l'eau présents dès la sortie du bâti d'évaporation (Fig. 101-a). L'eau serait alors, contrairement au CaF_2 , piégée dans les couches de YF_3 lors de la formation de l'empilement. En effet, ces pics révélant la présence d'eau sont mesurés directement à la sortie de la chambre à vide. L'étude des monocouches de YF_3 indique également que chauffer les pièces à $210^\circ C$ n'est pas suffisant pour évaporer toute l'eau présente dans le bâti d'évaporation (Chap. 4 § 3.3). Cependant, contrairement au CaF_2 , la réponse optique reste stable. Aussi, nous observons, par rapport à la théorie, un décalage en longueur d'onde provoqué par un décalage en épaisseur (Fig. 101-b). Toutefois, dû au pic d'absorption présent à $3 \mu m$, il est impossible de répondre aux spécificités demandées avec ces conditions de dépôt, dans cette gamme spectrale.

Les analyses EDS de ce filtre ont détecté environ 3% d'oxygène. Ce résultat signale la présence d'eau dans l'empilement, confirmée par spectroscopie infrarouge. Cependant, cette quantité est beaucoup moins importante par rapport au filtre associant le germanium au CaF_2 . Ces données sont en accord avec la stabilité optique et l'aspect dense du filtre.

1.2.2.2 Germanium associé au BaF₂

L'empilement utilisant le BaF₂ comme indice faible est calculé pour une épaisseur totale de 1,22 µm et est également constitué d'une dizaine de couches. La dernière est une couche de BaF₂ qui a été diminuée pour insérer une couche de protection de YF₃ (épaisseur 100 nm). Les substrats sont chauffés pendant une heure et jusqu'à la fin du dépôt à 300°C.

Le spectre en transmission de ce filtre est proche de la théorie (différence de 0,5%). Ce filtre est stable au cours du temps (Fig. 101-c).

Les clichés MEB montrent que les empilements constitués de BaF₂ associé au germanium ne présentent pas de défaut dans la structure et sont beaucoup plus compacts que ceux réalisés avec du YF₃. (Fig. 99).

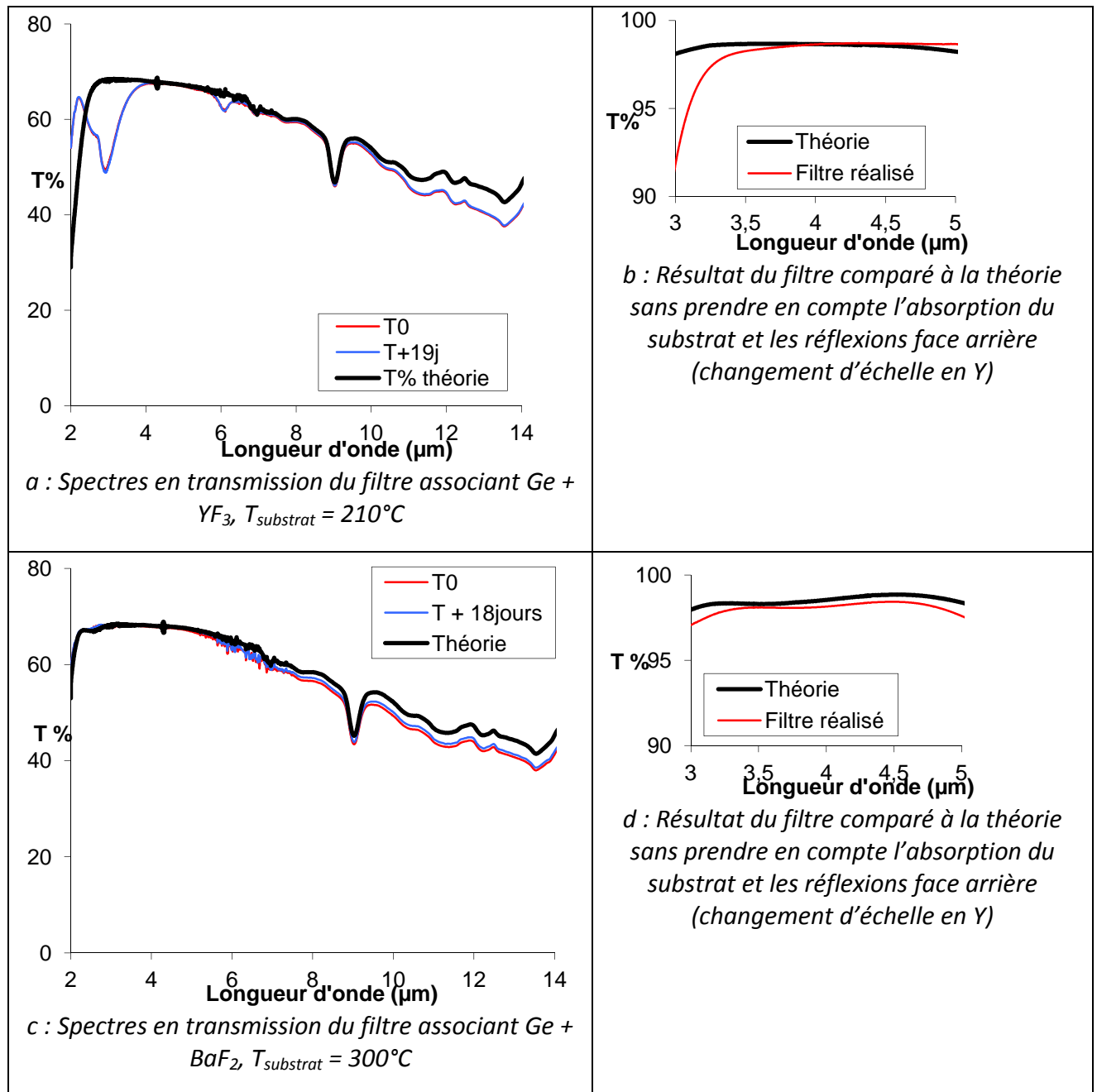


Figure 101 : Comparatif des filtres réalisés suivant le matériau et la température du substrat

Nous pouvons conclure, à partir de ces deux exemples que pour la réalisation de filtres infrarouge, l'empilement associant le YF₃ au germanium (avec une température de substrat inférieure) est stable optiquement mais contient de l'eau ce qui restreint la gamme spectrale potentielle pour cette association de matériaux et n'assure pas une bonne qualité du filtre. Les résultats des caractérisations des monocouches de YF₃ réalisées sur un substrat à 300°C n'étant pas satisfaisants dus à la présence d'eau et à l'instabilité des spectres en transmission et réflexion, nous avons décidé de ne pas réaliser de filtres associant le YF₃ au germanium sur des substrats chauffés à 300°C et nous avons travaillé directement avec le BaF₂. Les résultats de ces derniers essais sont

satisfaisants. Le filtre est stable et la réponse spectrale obtenue est proche de la théorie.

Nous avons également réalisé plusieurs filtres simples dans ces conditions de dépôt (BaF_2 associé au germanium avec une température de substrat à 300°C) pour un client qui a effectué des tests de tenue en température (30 mn à 310°C puis une heure à 350°C et 20 mn à 400°C) et des tests de tenue environnementale en effectuant un cyclage thermique (500 cycles de -55°C à $+85^\circ\text{C}$) et des tests d'humidité à forte température (95°C avec 95% d'humidité pendant 500h). Les résultats ne montrent aucune évolution des propriétés optiques. Nous pouvons affirmer que ces filtres sont stables même pour des environnements sévères.

A ce stade, nous savons que nous pouvons réaliser et commercialiser des filtres simples dans la gamme $[2-8] \mu\text{m}$. Les conditions de dépôt sont d'associer le germanium évaporé à $10 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ avec du BaF_2 , évaporé à une vitesse de $20 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. Les substrats doivent être chauffés pendant une heure puis jusqu'à la fin du dépôt à 300°C .

1.3 Développement de filtres plus complexes comme doubles ou triples bandes

Ces travaux ont été réalisés avec Astrid Linge, stagiaire de Master 2 physique et nanotechnologie Paris 13 Villetaneuse, pendant six mois, présente dans l'entreprise Kerdry, co-encadrée par Damien Deubel et moi-même.

D'après nos premiers essais encourageants, un client, très intéressé par la nature des matériaux utilisés, a demandé un filtre plus compliqué à réaliser (Fig. 102). Ces empilements exigent un nombre plus important de couches et ayant une gamme spectrale plus large ($[1-14] \mu\text{m}$).

La difficulté première est de combiner deux fonctions dans un même filtre.

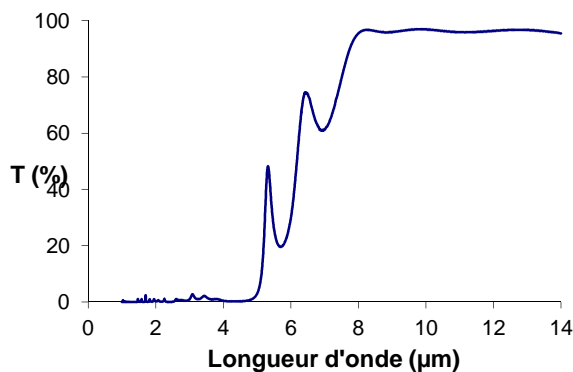


Figure 102 : Filtre théorique en transmission avec des spécificités plus sévères. (Substrat silicium, semi-infini)

Une fonction où la transmission doit être nulle sur une assez large gamme ($[1-5] \mu\text{m}$) associée à une transmission élevée ($[8-14] \mu\text{m}$). La première crainte est de vérifier si l'empilement adhère avec peu de contraintes entre les couches. La deuxième difficulté sera de maintenir une transmission élevée à $14 \mu\text{m}$ alors que cette longueur d'onde approche de la limite de transparence des matériaux.

Les spécifications de ce filtre sont :

- [1-3] μm : $T < 1\%$ absolue
- [3-5] μm : $T < 3\%$ absolue
- [8-14] μm : $T > 96\%$ moyenne.

Cet empilement est composé de 24 couches. Les épaisseurs des couches de germanium sont comprises entre 20 et 400 nm et celles de BaF_2 , entre 25 à 300 nm.

1.3.1 Rugosité des couches de BaF_2

Nous avons vu au chapitre 3 § 3.4 que la rugosité des monocouches de BaF_2 augmente avec l'épaisseur. Nous supposons que cette rugosité engendre de l'absorption optique. Pour pallier ce problème, nous avons décidé de découper les monocouches de BaF_2 par des couches de 20 nm de germanium (Tabl. 8-b). Ce découpage des couches nécessite un calcul afin d'ajuster le résultat comme le montre le tableau 8 ci-dessous. Pour cet exemple (filtre antireflet sur la gamme spectrale [8-14] μm , nous voyons que la réponse spectrale de l'empilement recalculé avec des couches plus fines de BaF_2 est proche du premier empilement simulé (Fig. 103).

Pour des raisons de confidentialité, les épaisseurs indiquées dans le tableau ci-dessous ne sont pas les épaisseurs réelles.

	Matériau	Epaisseur (nm)		Matériau	Epaisseur (nm)		Matériau	Epaisseur (nm)
1	BaF_2	1200	1	BaF_2	280	1	BaF_2	338
2	Ge	150	2	Ge	20	2	Ge	20
3	BaF_2	210	3	BaF_2	280	3	BaF_2	340
4	Ge	180	4	Ge	20	4	Ge	20
5	BaF_2	300	5	BaF_2	280	5	BaF_2	342
Sub	Silicium		6	Ge	20	6	Ge	20
				
			13	BaF_2	300	13	BaF_2	250
			Sub	Silicium		Sub	Silicium	

a : Empilement de base

b : Découpage des couches de BaF_2 par 20 nm de Ge

c : Calcul du filtre avec épaisseur max $\text{BaF}_2 = 350$ nm

Tableau 8: Illustration de découpage des couches de BaF_2 sur un empilement antireflet [8-14] μm

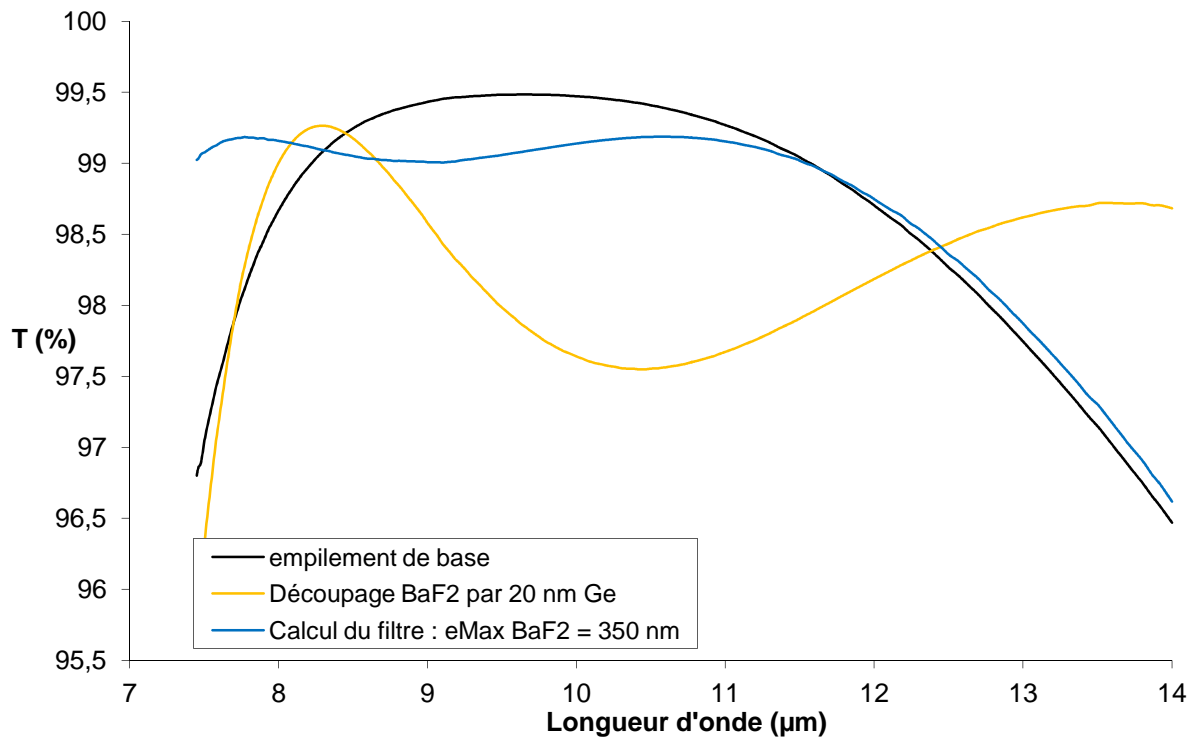


Figure 103 : Résultat des empilements sur un filtre antireflet [8-14] μm

Nous avons effectué plusieurs essais afin d'améliorer la réponse spectrale du filtre répondant aux spécifications souhaitées. Nous avons observé l'influence de l'assistance ionique (en comparant un dépôt réalisé avec et sans assistance), puis nous avons tenté de résoudre le problème de rugosité en déposant des couches de BaF₂ plus fines. Pour ces essais, les substrats sont chauffés pendant une heure à 300°C puis jusqu'à la fin du dépôt.

L'état de surface a été observé au microscope optique. Nous constatons que le dépôt réalisé dans ces conditions avec assistance ionique provoque une rugosité de surface importante avec des défauts typiques provenant soit d'un bombardement d'ions argon trop fort ou associé à une grande quantité de matière éjectée de la source (Fig. 104-a). A cette température de substrat, le dépôt sans assistance ionique présente un meilleur état de surface avec une rugosité plus faible (les trous observés paraissent moins profonds) (Fig. 104-b). Enfin, découper les couches de BaF₂ avec des couches de 20 nm de germanium, en gardant l'assistance ionique révèle le meilleur état de surface (Fig. 104-c).

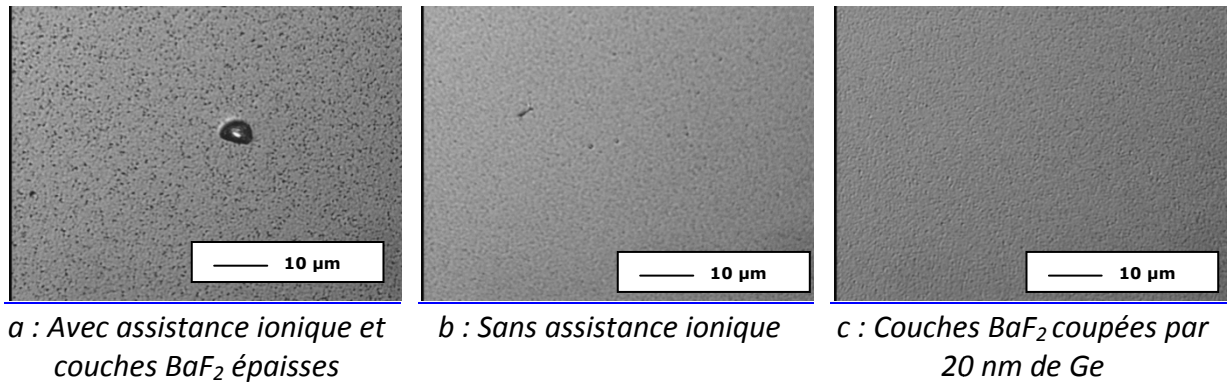


Figure 104 : Etat de surface observé au microscope optique (G X 500) des différents essais.
Température du substrat = 300°C

La réponse spectrale sur la gamme antireflet du filtre [6-14] μm est comparée suivant ces différents essais (Fig. 105).

Nous remarquons que l'assistance ionique (IAD) influe sur la réponse spectrale du filtre. En effet, par rapport au dépôt réalisé sans assistance, à $\lambda = 8 \mu\text{m}$, le facteur de transmission est plus élevé de 2,3 % et à $\lambda = 13 \mu\text{m}$, l'augmentation est de 1,2 % ce qui est déjà important.

Découper les monocouches de BaF₂ permet de s'approcher encore de la théorie. A $\lambda = 8 \mu\text{m}$, le facteur de transmission est semblable à la théorie avec une augmentation de 8,5%. Sur les longueurs d'onde plus lointaines, l'amélioration est de 1%. Le résultat est encore trop éloigné de la théorie pour les longueurs d'onde supérieures à 12 μm pour une commercialisation. Cette gamme spectrale correspond à la limite de transparence des matériaux ce qui engendrerait cette absorption optique.

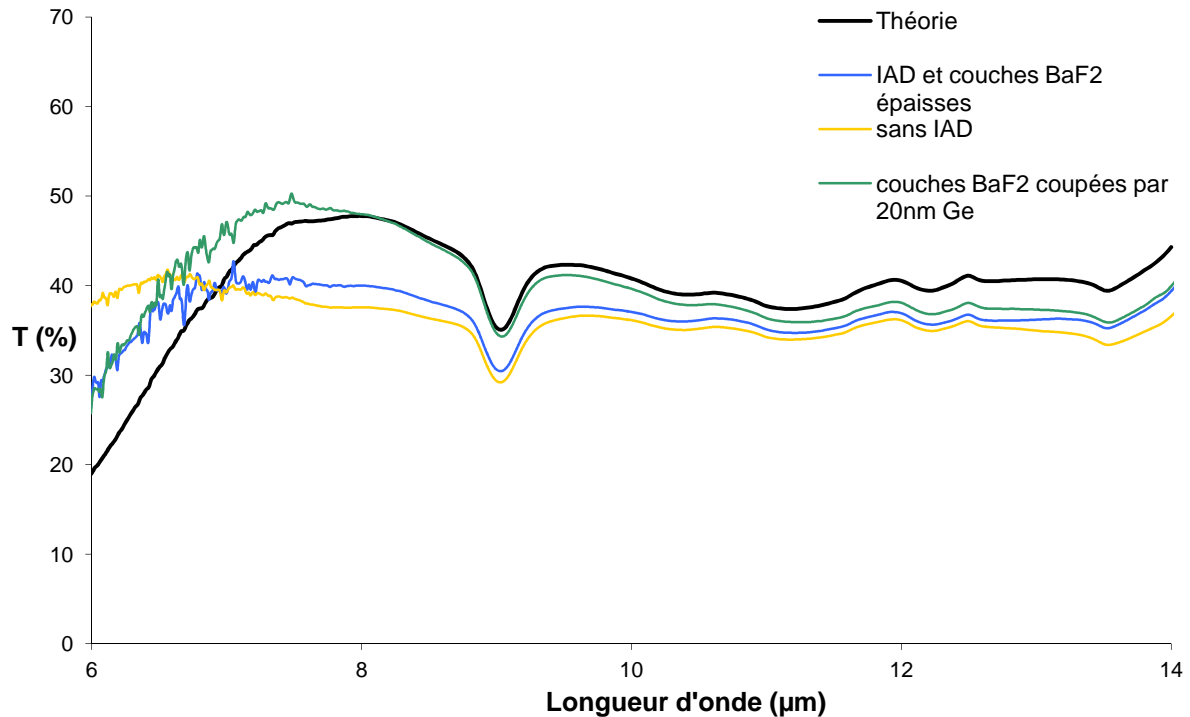


Figure 105 : Essais sur un empilement issu des études de la faisabilité du filtre compliqué. Spectres en transmission en fonction de différents paramètres de dépôt $T_{substrat} = 300^{\circ}\text{C}$

Cette étude permet de déterminer qu’une partie de l’absorption optique des filtres réalisés et la rugosité de surface sont fortement diminuées en déposant des couches de BaF_2 plus fines. Les résultats sont en accord avec l’étude présentée au chapitre 3 § 3.4. L’assistance ionique est également un paramètre important. Nous avons également étudié l’influence de l’accélération du faisceau d’ions. Les spectres mesurés sont semblables. Cependant, la géométrie des défauts présents sur la surface de ces dépôts diffère suivant l’accélération du faisceau d’ions.

1.3.2 Température du substrat

La poursuite de nos travaux nous a conduits à étudier plus en détail les monocouches de germanium (Chap. 3 § 3.1). Le germanium est absorbant si la température du substrat est trop élevée ($> 200^{\circ}\text{C}$) [110] [111]. Nous avons donc étudié l’influence de la température du substrat sur les dix premières couches du filtre à réaliser.

La rugosité de surface semble plus importante pour le filtre réalisé sur le substrat chauffé à 150°C (Fig. 106-a). L’état de surface observé au microscope optique est semblable pour les températures supérieures à 180°C (Fig. 106-b,-c,-d).

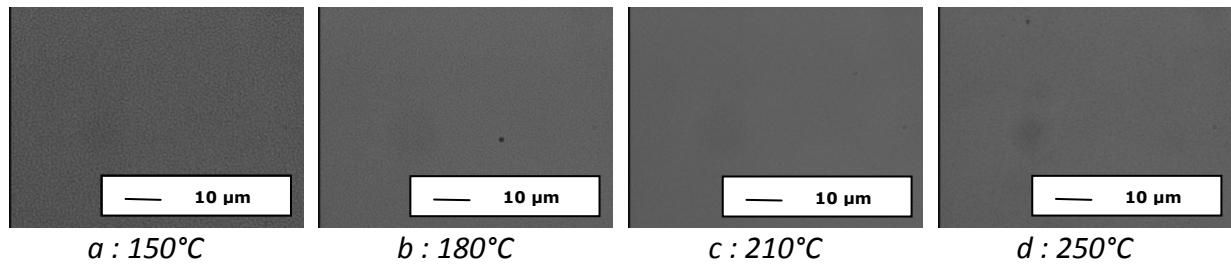


Figure 106 : Etat de surface des 10 premières couches de l'empilement réalisé en fonction de la température (G X 500)

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 107, nous remarquons que la température de dépôt influe sur la réponse optique de l'empilement. Une température de substrat à 250°C diminue fortement la transmission sur la gamme antireflet du filtre ([8-14] μm). Nous supposons que ce résultat est dû à l'absorption du germanium. L'épaisseur totale de germanium est en effet plus conséquente que les premiers filtres simples réalisés. Le spectre en transmission du filtre déposé sur un substrat à 150°C montre une perte à partir de 10 μm trop importante. Ce mauvais résultat pourrait être la conséquence de l'absorption du BaF_2 provoquée par l'humidité. Effectivement, il est recommandé d'évaporer ce matériau entre 200°C et 300°C [112]. Finalement, la température de substrat s'approchant le plus du spectre théorique est de 180°C.

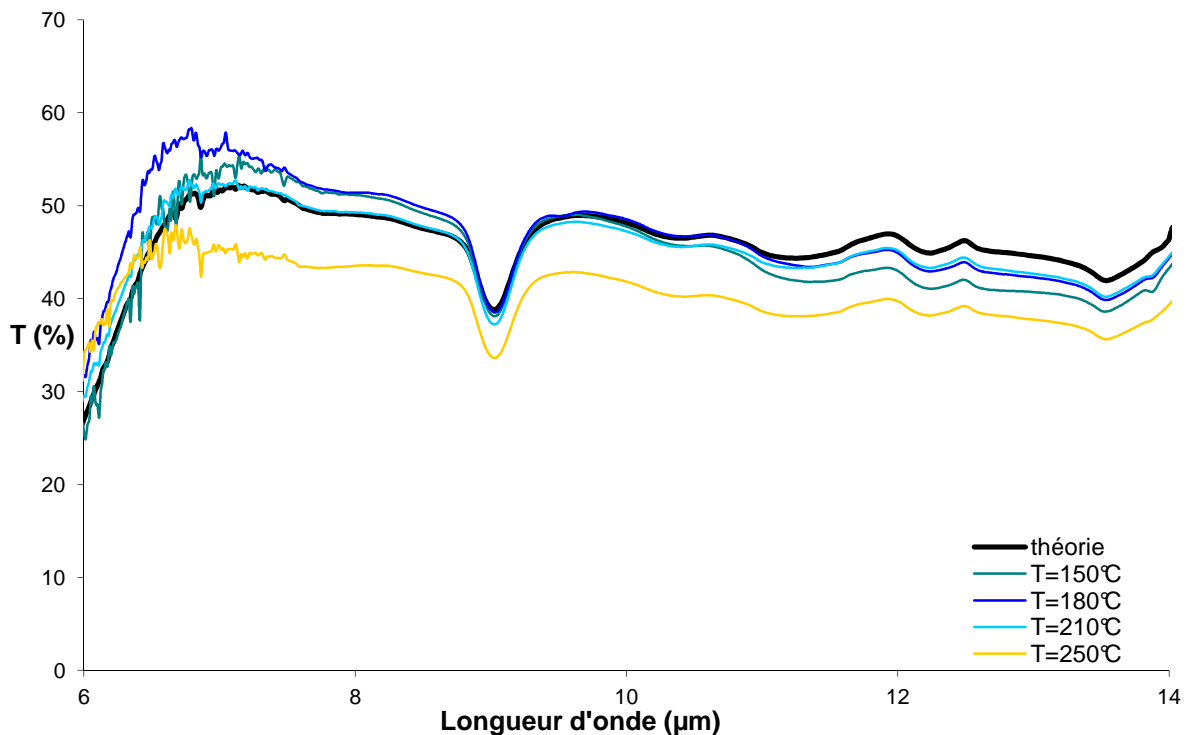


Figure 107 : Spectres en transmission des 10 premières couches du filtre réalisé en fonction de la température du substrat

1.4 Conclusion

Des filtres optiques assez simples (d'une dizaine de couches) dans la gamme spectrale [2-8] μm ont été réalisés et les résultats satisfont les spécifications demandées par rapport au marché. Nous avons trouvé et vérifié plusieurs conditions de dépôt commercialement viables pour ce type de filtre (température de substrat 300°C et 210°C).

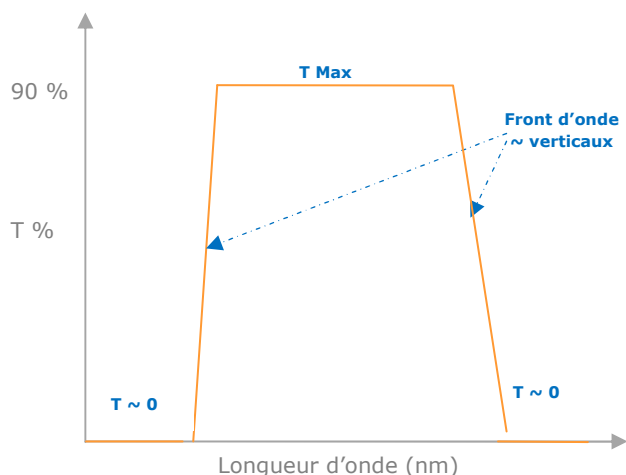
Cependant, à l'issue de cette thèse, les réglages des paramètres de dépôt ne sont pas encore trouvés pour des filtres plus compliqués dans la gamme [2-14] μm . La difficulté principale est d'obtenir une transmission élevée après 12 μm . Nous avons déterminé que la température est un paramètre très important. Des essais sont programmés pour tester différentes températures de recuit dans l'enceinte à vide ou à l'air. A.S. El-Said et M. Cranney ont montré qu'un recuit de 400°C aplanit l'état de surface des couches de BaF_2 [113]. Ce matériau subirait alors un changement de microstructure et pourrait augmenter nos performances dans la gamme [12-14] μm . Nous supposons également que nos difficultés à ces longueurs d'onde seraient dues à l'oxyde de germanium (Chap. 3 § 3.1.2). Cet oxyde proviendrait de l'humidité dans l'air [114] [115] et sa présence engendre des pics d'absorption dans cette gamme.

Lorsque les réglages en température seront optimisés, ces nouvelles conditions de dépôt pourront entraîner un ajustement des réglages de l'assistance ionique. Nous avons vérifié brièvement l'influence de l'accélération du faisceau d'ions mais pas encore l'influence de la densité d'ions (intensité du faisceau). Aussi, l'influence de la vitesse d'évaporation de chacun des matériaux pourra être étudiée.

2 Filtres complexes

Le nombre croissant d'applications contenant des empilements de couches minces entraînent des spécifications variées. Certaines d'entre elles sont compliquées à modéliser et à réaliser. Différents filtres, pour des applications dans le domaine de l'aérospatial par exemple, sont des filtres passe-bandes qui demandent une haute transmission sur une large gamme spectrale et une transmission quasi nulle avant et après cette gamme spectrale (Fig. 108). Cette transition rapide entre la large gamme de transmission et les gammes de réflexion demande un nombre conséquent de couches (Chap. 1 § 4.2.5) dont les épaisseurs varient entre 15 et 300 nm. De nos jours, fabriquer des miroirs diélectriques avec beaucoup de couches sur une large gamme spectrale devient courant. Ces miroirs sont constitués de couches d'épaisseur identique relative au matériau, basés sur la géométrie des miroirs de Bragg (Chap. 1 § 4.2.2). En revanche, réaliser des filtres passe-bandes avec des couches d'épaisseur

diversifiée, tout en étant reproductible est très difficile. Ces contraintes rendent



donc ce projet innovant. Effectivement, pouvoir réaliser de tels filtres demande une technicité pour arrêter la croissance des couches de manière fiable et répétable et ce, quelle que soit leur épaisseur. Parmi ces filtres, au cours de cette thèse, nous avons essayé de réaliser un filtre dont les spécifications sont les suivantes :

Figure 108 : Illustration d'un filtre passe-bande

- T % > 90 % pour la gamme spectrale [460-890] nm
- T % < 2 % pour les gammes spectrales [300-440] nm et [910-1200] nm.

Pour correspondre à ces gammes spectrales de transparence, les matériaux choisis sont le TiO_2 et le SiO_2 .

Comme nous l'avons vu (Chap. 2 § 3), différents essais pour la faisabilité de ces filtres ont été effectués au cours du développement de l'enceinte de dépôt. Ainsi, les conditions de dépôt ont été optimisées en fonction des spécifications de ce filtre. A travers ces études, nous allons comprendre la difficulté de l'optimisation des réglages et l'origine des différentes études exposées précédemment comme celle sur la variation de l'indice en fonction de l'épaisseur. Dans un premier temps, sont présentés les travaux sur la réalisation d'un filtre antireflet caractéristique de certaines des difficultés rencontrées pour la réalisation du filtre d'une centaine de couches. Ensuite, nous verrons, à travers les différents filtres réalisés, leur complexité et l'influence des réglages sur leur réponse spectrale. Enfin, le résultat final sera discuté.

2.1 Antireflet représentatif

		Air
1	SiO_2	91 nm
2	TiO_2	118 nm
3	SiO_2	36 nm
4	TiO_2	14 nm
	Substrat (Borosilicate)	

Figure 109 : Empilement théorique du filtre antireflet 4 couches

Au cours de nos différents essais, nous avons été amenés à travailler sur plusieurs filtres optiques dont un filtre antireflet sur la gamme [450-650] nm. Ce filtre est constitué de quatre couches, deux couches épaisses superposent deux couches fines (Fig. 109).

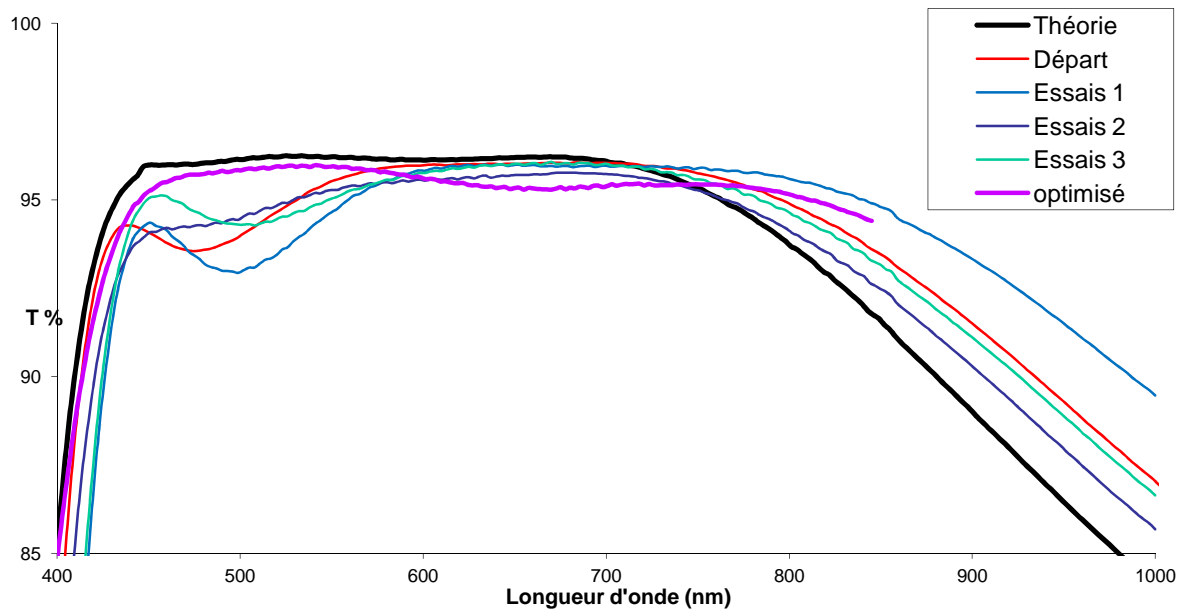
Cet empilement représente des problèmes typiques que nous rencontrons lors de la réalisation du filtre d'une centaine de couches. En effet, la réalisation de ce filtre nécessite de connaître les propriétés optiques des couches fines de TiO_2 . Ces deux couches fines nous ont conduits à l'optimisation des réglages

pour leur dépôt. Par exemple, il est plus aisé de déposer ces couches avec une vitesse d'évaporation inférieure, afin de gagner en stabilité. Ces réglages sont aussi nécessaires afin d'éviter une trop forte « bouffée » de matière à l'ouverture du cache. Ainsi, les réglages du préchauffage des deux matériaux ont été adaptés afin d'obtenir une vitesse d'évaporation stable le plus rapidement possible (Chap. 2 § 3.4). Afin de comprendre l'influence des réglages et l'influence de chaque couche sur la réponse optique du filtre réalisé, nous avons effectué différents essais en arrêtant la croissance des couches à l'aide du contrôle optique (Fig. 110) et à l'aide de la balance à quartz (Fig. 111).

Par ailleurs, un filtre antireflet aux propriétés similaires est commercialisé par la société et réalisé dans une autre machine d'évaporation. Les difficultés rencontrées sont les mêmes. Aussi, cet empilement par la configuration de la machine, ne peut être déposé qu'à l'aide de la balance à quartz. Pour contourner le problème, le SiO_2 est remplacé par le MgF_2 , où l'indice est plus faible. Cette propriété optique permet ainsi d'augmenter l'épaisseur physique pour conserver la même épaisseur optique (Chap. 1 § 4.2), ce qui facilite le dépôt (Fig. 112). Cependant, le MgF_2 n'est pas adaptable pour toutes les pièces car les substrats doivent être chauffés à 300°C. Il serait donc intéressant de savoir le réaliser avec du SiO_2

2.1.1 Filtre optique réalisé au contrôle optique

Nous avons vu que l'optimisation du préchauffage du SiO_2 dans le large creuset (Chap. 2 § 3.5.1) n'a pas permis d'améliorer la réponse optique de l'empilement. Nous remarquons l'influence du choix des longueurs d'onde de contrôle sur le résultat (Essais 1, 2 et Essai 3) (Fig. 110). Néanmoins, ces résultats sont encore insuffisants. Le dernier essai (« optimisé ») offre le meilleur résultat bien qu'il soit encore éloigné du spectre théorique. Ce dernier empilement est réalisé en prenant en compte la variation de l'indice de réfraction du TiO_2 en fonction de l'épaisseur de la couche (Chap. 3 § 4.2). La connaissance de ces propriétés optiques (entrées dans le logiciel Essential Macleod et dans les logiciels du contrôle optique) a nettement amélioré le résultat. L'écart avec la courbe théorique est dû à la dernière couche de SiO_2 que le contrôle arrête trop tard. A ce jour, les raisons ne sont pas connues.



Départ	Premier empilement réalisé au contrôle optique
Essai 1	Optimisation du préchauffage du SiO_2 évaporé dans le large creuset (Chap. 2 §3.5.1)
Essai 2	Changement des longueurs de contrôle
Essai 3	Longueur d'onde de contrôle = 455nm pour toutes les couches
Optimisé	Empilement réalisé après le réglage de : <ul style="list-style-type: none"> - Préchauffage du SiO_2 évaporé dans le petit creuset - Prise en compte de la variation d'indice des couches de TiO_2 en fonction de l'épaisseur (Chap. 3 § 4.2)

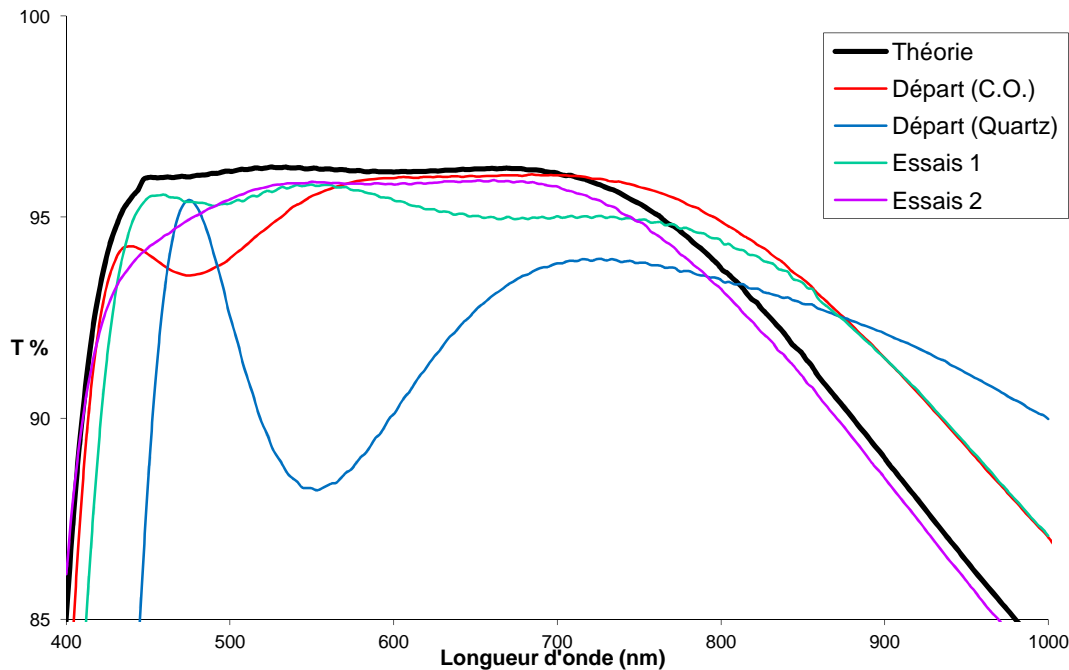
Figure 110 : Récapitulatif des essais pour la réalisation du filtre antireflet ([450-700] nm) déposé à l'aide du contrôle optique

Afin d'améliorer encore la réponse spectrale du filtre par rapport à la théorie, il est nécessaire de déterminer le rôle de chacune des couches dans l'empilement et de discerner la (ou les) couche(s) qui pose(nt) problème. Lorsque nous réalisons le dépôt par contrôle optique, les épaisseurs dépendent les unes des autres car elles sont corrigées en temps réel en fonction du signal optique mesuré au cours de la croissance des couches. Déterminer l'épaisseur des couches réellement déposées par le logiciel Essential Macleod est alors plus compliqué notamment dû aux premières couches fines de l'empilement. En arrêtant les couches par la balance à quartz, il est plus facile de déterminer le rôle de chacune des couches. En effet, les couches sont alors arrêtées à leur épaisseur physique et sont indépendantes les unes des autres.

2.1.2 Filtre déposé par balance à quartz

La réponse optique du premier empilement réalisé à l'aide de la balance à quartz est très éloignée de la courbe théorique (Fig. 111). Un coefficient correcteur est appliqué sur l'épaisseur de chacune des couches en fonction des calculs du logiciel déterminant l'épaisseur des couches déposées. Ce coefficient permet d'entrer une nouvelle épaisseur de consigne dans l'automate pour chacune des couches. Ces écarts sont dus à la précision de cette méthode qui est de 10 % et à la position du quartz, différente de celle des pièces positionnées sur

le porte-échantillons. Les pièces ne peuvent donc recevoir la même quantité de matière que le quartz. Cette correction d'épaisseur (Essai 1) (Fig. 111) améliore grandement le résultat mais n'est pas suffisante. Différents essais (réalisés à l'aide de la balance à quartz) ont clairement mis en évidence que la première couche de TiO_2 déposée pose problème. Une erreur de quelques nanomètres influe beaucoup sur la réponse optique de l'empilement et sur la répétabilité de celui-ci (Fig. 111, Essai 1-Essai 2). Les résultats ont été fortement améliorés en affinant le préchauffage des deux matériaux et en prenant en compte la différence de l'indice de réfraction du TiO_2 en fonction de l'épaisseur de la couche.



<i>Départ (C.O.)</i>	<i>Premier empilement réalisé au contrôle optique</i>
<i>Départ (Quartz)</i>	<i>Premier empilement réalisé au quartz</i>
<i>Essai 1</i>	<i>Réglage des épaisseurs en appliquant un coefficient correcteur pour chacune des couches (nécessaire car le quartz n'est pas à la même position que les pièces)</i>
<i>Essai 2</i>	<i>Réglage du préchauffage et de l'épaisseur de la première couche de TiO_2 déposée</i>

Figure 111 : Récapitulatif des essais pour la réalisation du filtre antireflet ([450-700] nm) déposé à l'aide de la balance à quartz

Après certaines modifications, nous remarquons (Fig. 112) que le contrôle optique produit de meilleurs résultats que la balance à quartz. Nous confirmons également que cette méthode offre une meilleure répétabilité.

Cependant, malgré les différents essais de longueurs d'onde de contrôle, la dernière couche de SiO_2 est trop épaisse car arrêtée trop tard par rapport à la théorie. Nous avons observé que le signal de l'empilement final est assez faible. Ce résultat est logique puisque nous demandons de réaliser un filtre antireflet c'est-à-dire que les réflexions sont annulées et il ne reste que les réflexions de la face arrière dans la gamme spectrale du filtre demandé. Ce faible signal peut être la cause du mauvais résultat que produit le contrôle optique. Une solution serait de changer le montage de mesure du signal optique et de l'installer en mode transmission et non en mode réflexion face arrière comme lors de ce

développement. Nous avons également tenté de réaliser ce filtre en déposant cette dernière couche de SiO_2 arrêtée par la balance à quartz, afin de pallier ce problème. Le résultat n'est pas non plus satisfaisant. Lors de ces essais, nous avons encore des incertitudes sur l'épaisseur et l'indice de réfraction de la première couche (fine) de TiO_2 . Une autre solution serait de réaliser ce filtre en utilisant deux verres témoins du contrôle optique permettant ainsi de s'affranchir de la fonction antireflet du filtre. Les deux premières couches seraient déposées sur un verre puis les deux dernières sur un autre verre de contrôle. Ainsi nous enlevons les propriétés antireflets qui semblent gêner le contrôle optique, et les pièces situées sur le porte-échantillons reçoivent les quatre couches d'épaisseur correcte.

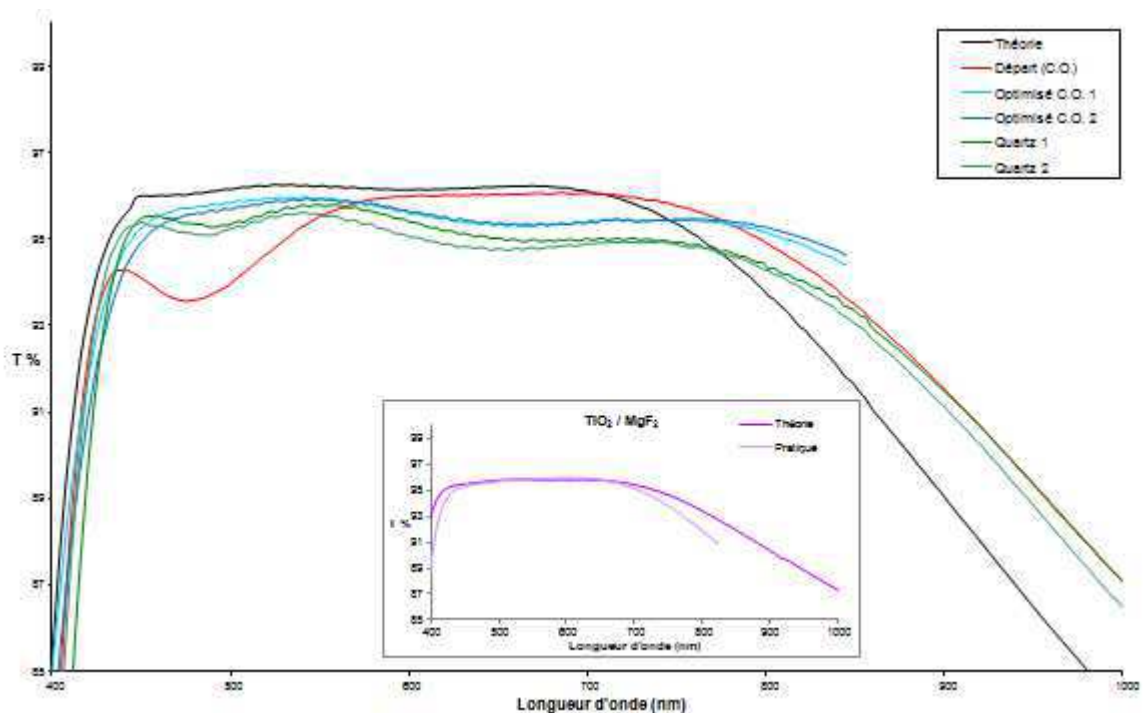


Figure 112 : Spectres en transmission du filtre antireflet suivant la méthode d'arrêt des couches.

2.1.3 Etudes complémentaires

Cette étude a été complétée par des analyses MEB. L'objectif est de mesurer les épaisseurs réellement déposées et pouvoir vérifier les calculs du logiciel Essential Macleod. Les mesures ont été réalisées sur les différents substrats (borosilicate et silicium). Le silicium étant plus conducteur, il est censé améliorer le contraste et mieux discerner la première couche déposée.

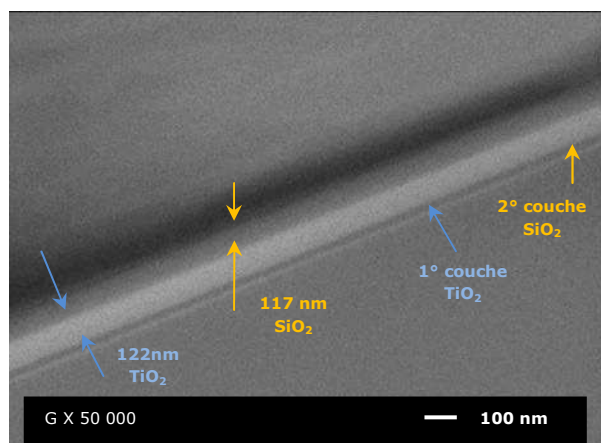


Figure 113 : Cliché MEB d'un empilement 4 couches. Coupé par "Cross-polisher"

Cependant, seules les couches épaisses peuvent être mesurées en fonction de la résolution de notre appareil. En effet, les premières couches fines sont difficiles à distinguer l'une de l'autre.

Pour augmenter la précision de la mesure de ces couches, nous avons utilisé la technique « cross-polisher ». La découpe de l'échantillon s'effectue par un faisceau ionique (Ar^+) qui polit la tranche de la coupe. Ainsi, nous pouvons observer et distinguer les quatre couches plus nettement (Fig. 113). Les analyses de différents

échantillons montrent que, pour plusieurs empilements réalisés au contrôle optique, la dernière couche de SiO_2 est trop épaisse par rapport à la théorie. Ce résultat confirme les calculs du logiciel Essential Macleod. Néanmoins, il est impossible de mesurer les couches fines avec la précision désirée de 1 nm.

2.1.4 Conclusion

Toutes ces données nous ont permis de repérer un problème sur les couches fines de TiO_2 , aujourd'hui résolu. Toutes ces analyses montrent également que la dernière couche déposée de SiO_2 est trop épaisse pour l'obtention d'une réponse spectrale s'approchant du facteur de transmission théorique. Déposer cette couche au quartz, pour l'arrêter à l'épaisseur physique n'assure pas de bons résultats. Des discussions avec la société ayant conçu le contrôle optique sont en cours afin de résoudre ce problème.

2.2 Filtre d'une centaine de couches

Dès le commencement de l'étude, nous avons décidé de découper le filtre en plusieurs parties. Chaque partie du filtre commence par une couche fine de TiO_2 ($\sim 15nm$), espérant ainsi que le contrôle optique corrige l'erreur sur cette couche avec la suite de l'empilement. L'indice de réfraction du SiO_2 étant proche

de l'indice du verre témoin utilisé (borosilicate), nous devons commencer par une couche de TiO_2 . L'arrêt de la croissance de la couche (fine) est basé seulement par le signal théorique du contrôle optique, entraînant une grande incertitude.

L'indice de réfraction évolue en fonction des conditions de dépôt qui sont ajustées au cours du développement de la machine d'évaporation. C'est pourquoi, après chaque détermination de l'indice de réfraction des matériaux, les épaisseurs des couches constituant l'empilement total sont à nouveau calculées par le logiciel Essential Macleod afin d'obtenir les épaisseurs optiques ($n \times e$) adéquates pour répondre aux spécifications du filtre. Les calculs sont adaptés aux indices de réfraction des matériaux afin de toujours obtenir la même réponse spectrale du filtre entier. Cependant, les courbes théoriques de chacun des découpages sont, elles, différentes d'un filtre à l'autre.

L'évolution de la réponse spectrale en fonction des réglages de dépôt est donc présentée suivant les trois filtres complexes réalisés. Dans un premier temps, l'évolution de chaque partie de l'empilement est exposée afin de comprendre le résultat final. Les résultats des spectres en transmission montrés sont la réponse optique des filtres déposés sur les verres utilisés pour le contrôle optique. Ensuite la comparaison du filtre entier déposé au niveau du contrôle optique et au niveau des pièces est discutée.

Le premier essai (intitulé départ) est celui réalisé avant le changement de la persienne (Chap. 2 § 3.6), c'est-à-dire en ayant un indice différent à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte. L'homogénéité sur le porte-échantillons n'est alors pas encore étudiée. Avec les conditions d'évaporation de ces premiers essais, le signal mesuré à l'arrêt de la croissance de la couche est éloigné du signal théorique et non reproductible. De plus, le degré d'incertitude acceptable pour la mesure du signal optique n'est pas maîtrisé. Par conséquent, ces couches fines sont arrêtées à l'aide de la balance à quartz.

Lorsque nous avons réussi à obtenir un indice stable des monocouches de TiO_2 , les couches fines de ce matériau sont arrêtées au contrôle optique. Certaines couches fines de SiO_2 n'ayant pas suffisamment d'amplitude en signal sont cependant arrêtées à l'aide de la balance à quartz.

L'essai intermédiaire est réalisé avec les réglages de la pression et de l'assistance ionique permettant d'avoir un indice des couches de TiO_2 stable à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte (Chap. 2 § 3.6, 3.7). Des progrès ont également été réalisés pour le choix des longueurs d'onde de contrôle et autre fixation des paramètres du logiciel « FilmMaker » (Chap. 2. § 1.3).

Enfin, le dernier essai à ce jour est réalisé avec la prise en compte de l'évolution de l'indice de réfraction des monocouches de TiO_2 en fonction de l'épaisseur. Des réglages ont été effectués pour être le plus homogène possible en indice et en épaisseur sur le porte-échantillons (Chap. 2. § 3.8)

Pour résumé, sur les différents graphes présentés, les courbes nommées « Théorie départ » sont les parties du filtre calculées avec les premiers indices de réfraction déterminés. Ces essais ont donc été réalisés avant d'avoir pu obtenir

des couches stables dans et en dehors de l'enceinte à vide. Les spectres de ces filtres réalisés dans ces conditions sont appelés « Pratique départ ».

Les résultats intermédiaires (« Théorie et Pratique ») sont les spectres des filtres conçus et réalisés avec des constantes optiques stables. La pression de dépôt a été abaissée suite au changement de persienne, stabilisée suite aux différents travaux de préchauffage et les réglages de l'assistance ionique optimisés.

Les spectres « Théorie finale » et « Pratique finale » sont les derniers résultats des filtres conçus et réalisés en prenant en compte la variation de l'indice en fonction de l'épaisseur des couches de TiO_2 .

2.2.1 Découpage du filtre

2.2.1.1 Première partie de l'empilement complet

Cette partie du filtre contient des couches d'épaisseur moyenne de SiO_2 (entre 50 et 120 nm) et des couches fines de TiO_2 (entre 20 et 35 nm).

Comme nous pouvons le constater sur la figure 114, au premier essai (« départ »), nous remarquons des différences d'amplitude d'oscillations entre la théorie et la pratique. Ces différences signifient que l'indice théorique utilisé est faux et/ou que les épaisseurs des couches déposées ne correspondent pas à la théorie. Comme nous l'avons vu lors du développement de la machine d'évaporation, ces écarts sont dus à la non stabilité de l'indice de réfraction des couches de TiO_2 et à la mauvaise microstructure des couches de SiO_2 . Ces raisons expliquent ce mauvais résultat.

La réponse optique du filtre réalisé dit « intermédiaire » est un très bon résultat. Les modifications apportées à la machine d'évaporation et l'ajustement des réglages des canons à ions et à électrons (changement de persienne, réglage de la quantité de gaz injecté, réglage du préchauffage des matériaux avant ouverture du cache...) sont concluants.

Nous notons quelques variations sur le résultat final. Les essais précédents réalisés dans ces conditions de dépôt montrent de très bons résultats, similaires à l'essai intermédiaire. Ces différences sont la conséquence de faibles variations de la pression au cours des premières couches fines de TiO_2 . En effet, ces variations auraient eu pour conséquence une variation de l'indice de réfraction par rapport à la théorie. De plus, ces variations de pression, malgré un préchauffage adéquat, seraient dues à la quantité de matériau neuf de TiO_2 ajoutée plus importante que l'essai précédent où nous n'observions pas de décalage. Cette partie du filtre déposé (Fig. 115) est celle réalisée pour le filtre entier.

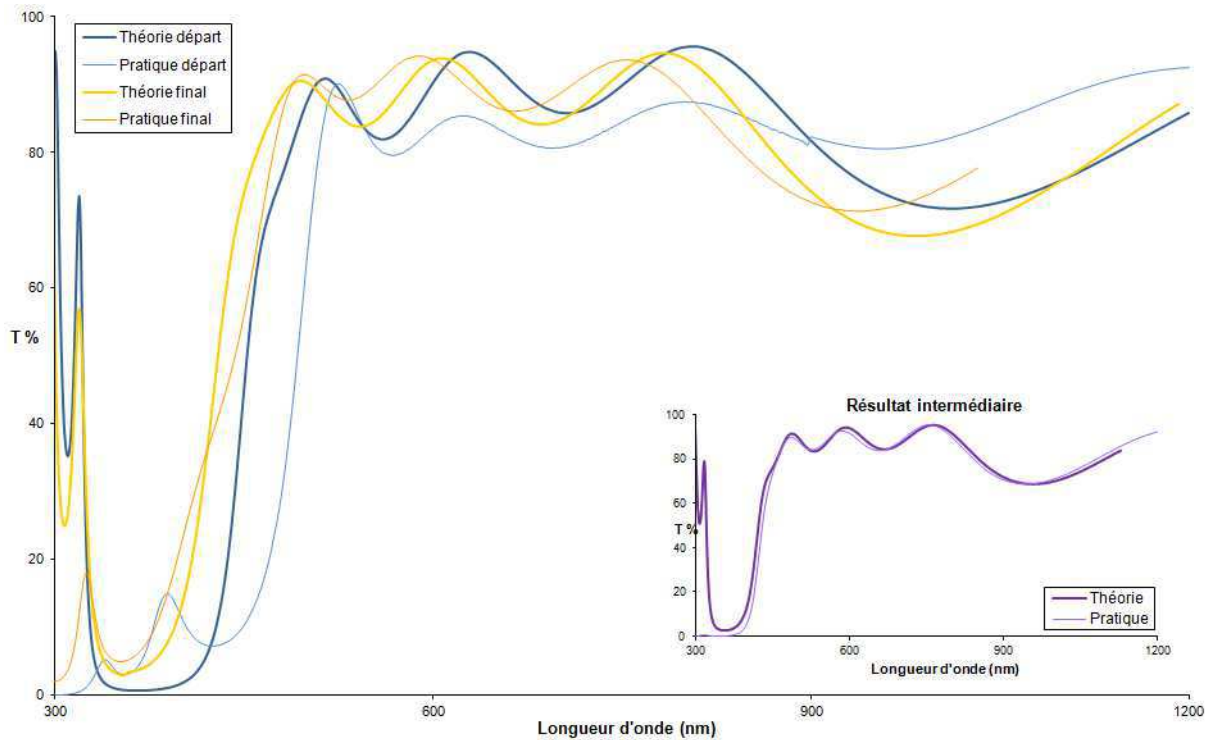


Figure 114 : Spectres en transmission des premières couches de l'empilement

2.2.1.2 Deuxième partie de l'empilement complet

Cette deuxième partie du filtre contient des couches de TiO_2 d'épaisseur de 15 à 40 nm et des couches de SiO_2 d'épaisseur très différente allant de 15 à 300 nm.

Au premier essai et à l'essai dit « intermédiaire » (Fig. 116), les couches fines ont été arrêtées par la balance à quartz. Le fait de réaliser des couches ayant un indice de réfraction stable améliore grandement le résultat (résultat intermédiaire). Nous constatons également, sur le résultat final, que l'étude de l'indice des couches de TiO_2 en fonction de l'épaisseur a permis d'améliorer encore la réponse spectrale du filtre par rapport à la théorie.

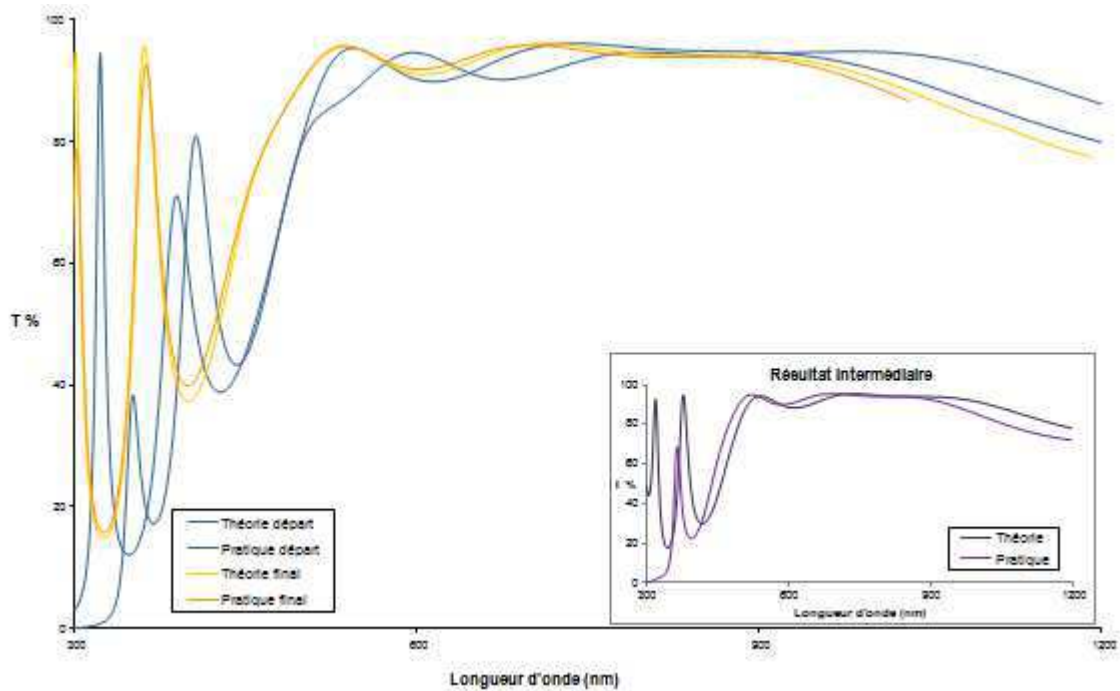


Figure 115 : Spectres en transmission de la deuxième partie du filtre.

2.2.1.3 Troisième partie de l'empilement complet

Au cours des essais, nous avons également travaillé sur le découpage du filtre. Nous avons testé plusieurs découpages (Fig. 116) afin d'améliorer la réponse spectrale du filtre et trouver au mieux les longueurs d'onde du contrôle optique tout en essayant d'obtenir assez d'amplitude pour chaque couche déposée. Les deux premières parties sont identiques entre les deux découpages. Ensuite, l'empilement (partie 3 et 4 du premier découpage) est très difficile à modéliser pour trouver les longueurs d'onde de contrôle adéquates. La difficulté est due à deux séries consécutives de trois couches fines, séparées par une couche épaisse (280 nm).

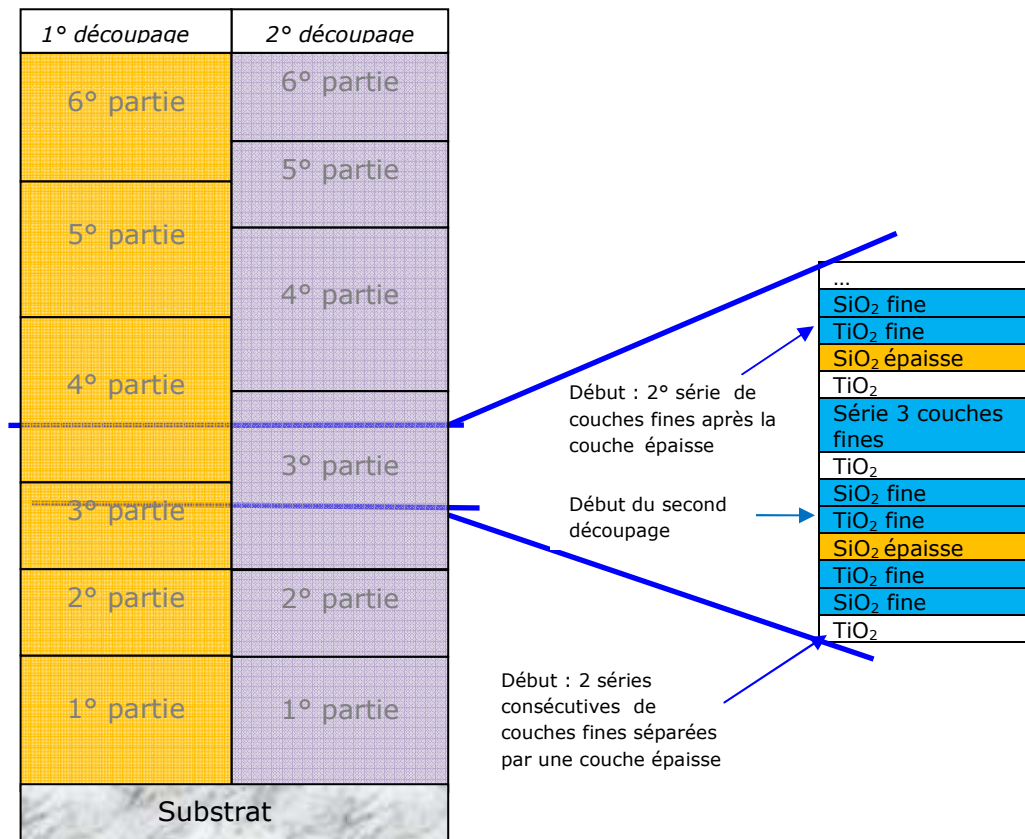


Figure 116 : Schéma des découpages testé pour la réalisation du filtre complet

La partie 3 du premier découpage ne présente pas de difficultés à réaliser (Fig. 118-a). Elle contient deux couches fines de TiO₂ et des couches d'épaisseur moyenne de SiO₂ (entre 40 et 80 nm). En revanche, le résultat de la partie 4 est très éloigné de la théorie. L'empilement commence par la première couche fine de ces deux séries et inclut les couches épaisses suivantes. Même en ayant des couches d'indice de réfraction stable, la fonction antireflet du filtre optique n'est pas obtenue. Nous avons donc essayé de découper le filtre autrement en arrêtant la troisième partie après la couche épaisse séparant ces deux séries.

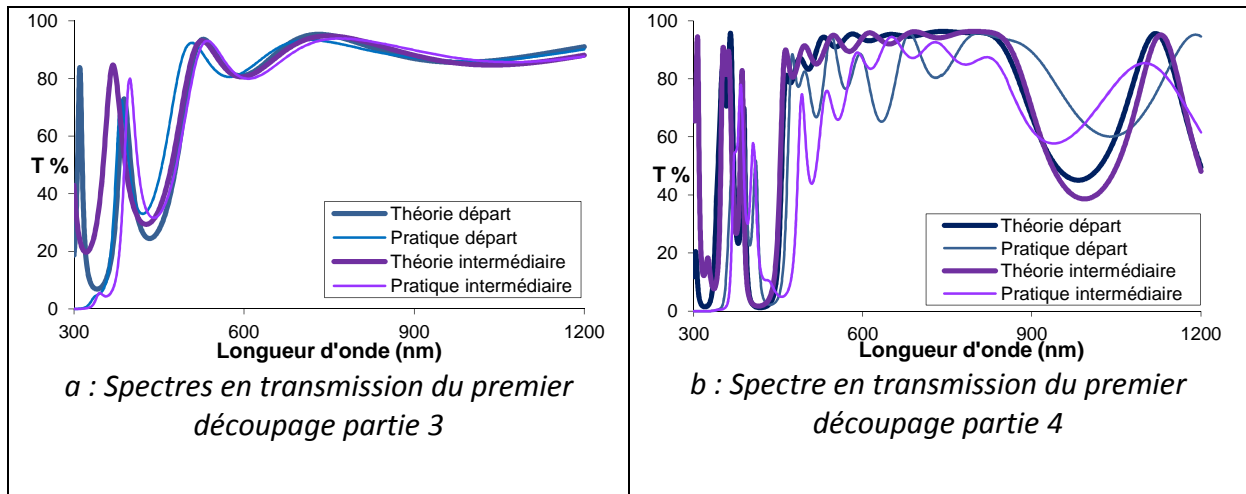


Figure 117 : essais du premier découpage pour l'empilement après la 2° partie

La partie 3 du second découpage contient alors une des deux séries difficiles à réaliser de trois couches fines, également deux couches fines de TiO_2 et deux autres couches fines de SiO_2 entre des couches d'épaisseur moyenne (Fig. 117).

Nous voyons clairement (Fig. 118) que le fait de prendre en considération la variation de l'indice de réfraction des couches de TiO_2 suivant l'épaisseur, a permis d'améliorer considérablement la réponse optique de cette partie du filtre qui est dorénavant semblable à la théorie.

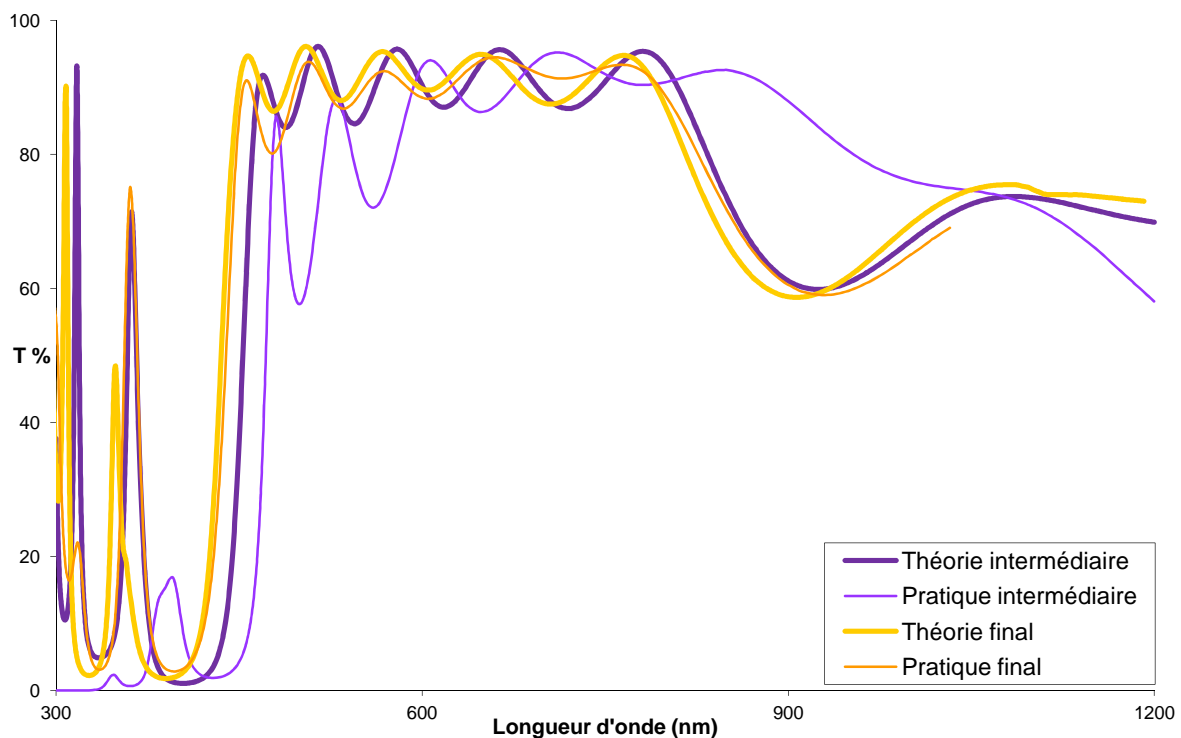


Figure 118 : Spectre en transmission de la troisième partie de l'empilement, 2° découpage.

2.2.1.4 Quatrième partie de l'empilement complet

La majorité des couches de cette partie de l'empilement (2° découpage) contient des couches épaisses (200-300 nm), deux couches fines de TiO_2 et deux couches fines de SiO_2 séparées par une couche épaisse de TiO_2 .

Le premier essai de ce découpage (intermédiaire) montre un décalage du front d'onde de gauche (à $\lambda = 460 \text{ nm}$) (Fig. 119), mais le filtre correspond à la théorie à droite (à $\lambda = 1020 \text{ nm}$). Ceci est la conséquence de variations d'épaisseur entre la théorie et les couches déposées.

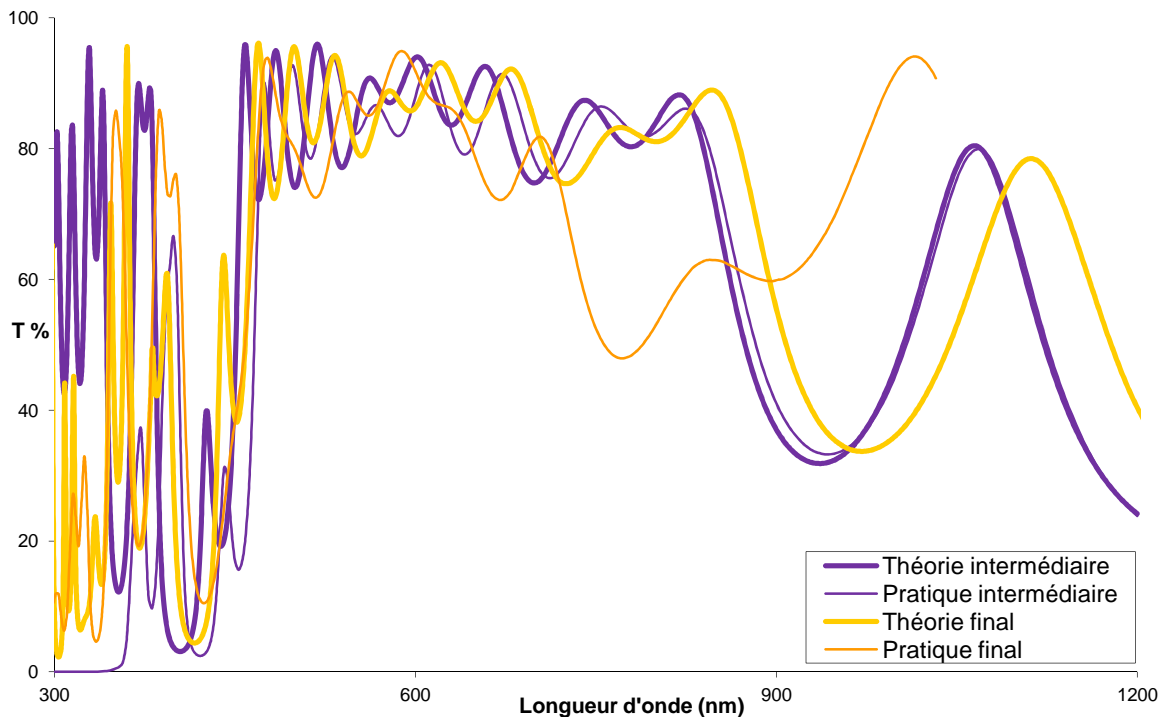


Figure 119 : Spectres en transmission de la quatrième partie de l'empilement, 2° découpage

Le résultat final est un exemple typique d'un mauvais choix sur une longueur d'onde de contrôle provoquant une erreur sur l'arrêt de la couche. En conséquence, le contrôle optique peine à corriger cette erreur et la réponse optique finale du filtre devient mauvaise. Nous retrouverons ce défaut (à $\lambda = 770 \text{ nm}$) dans l'empilement complet du filtre déposé sur un témoin positionné au centre du porte-échantillons. Pour répondre à ce problème, nous avons cherché d'autres longueurs d'onde de contrôle pour finalement couper cette portion de l'empilement en deux nouvelles parties (Fig. 120).

Nous avons encore des différences entre le spectre théorique et celui du filtre déposé. Cet écart est dû à un arrêt trop tardif de certaines couches épaisses de SiO_2 . La raison de ce phénomène est encore inconnue mais nous avons constaté ce même problème lors de la réalisation du filtre antireflet quatre couches (§ 2.1). La seconde partie de ce filtre (Fig. 120-b) contient deux couches très fines de SiO_2 séparées d'une couche épaisse de TiO_2 (300 nm). L'écart par rapport à la courbe théorique peut aussi être dû à l'évaporation du SiO_2 . En effet,

les couches fines de SiO_2 sont déposées avec une vitesse d'évaporation plus faible (3 \AA.s^{-1} au lieu de 6 \AA.s^{-1}). Cependant, la puissance fournie pour ces deux vitesses d'évaporation reste identique. Nous supposons que cet effet est dû à l'alimentation haute tension des canons à électrons de cette machine de dépôt. Le SiO_2 demande très peu de puissance pour s'évaporer par rapport au TiO_2 , et la puissance fournie est équivalente aux bruits électroniques de cette alimentation. La vitesse d'évaporation à 3 \AA.s^{-1} du SiO_2 ne peut pas être réglée correctement dans ces conditions.

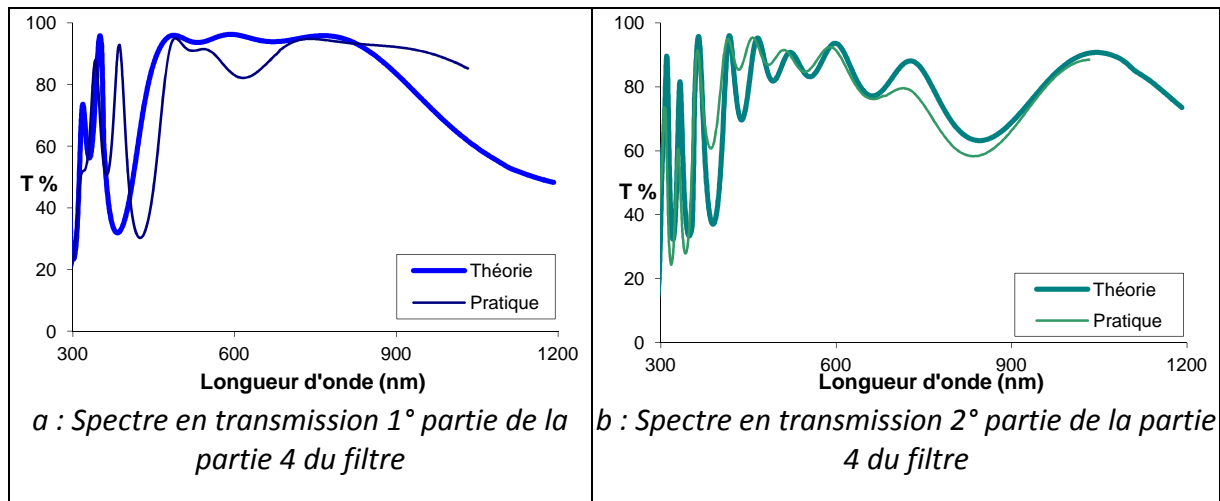


Figure 120 : Découpage de la partie 4 de l'empilement. Filtre réalisé dans l'empilement total des témoins positionnés sur le porte-échantillons au niveau des pièces.

2.2.1.5 Cinquième partie de l'empilement complet

Cet empilement (du 2° découpage) ne se compose que de couches moyennes à épaisses, (entre 100 et 250 nm).

Le résultat du spectre en transmission n'atteint pas nos espérances (Fig. 121). Malgré un changement de longueur d'onde de contrôle entre les essais, le contrôle optique a des difficultés pour arrêter correctement certaines couches de SiO_2 . Lors du dernier essai (« Pratique final »), nous n'avons pas laissé le contrôle optique corriger toutes les épaisseurs et nous avons coupé les dernières couches à l'aide de la balance à quartz. Le résultat est amélioré et confirme les difficultés du contrôle optique à réaliser des filtres antireflets dans cette gamme spectrale ([450-850] nm).

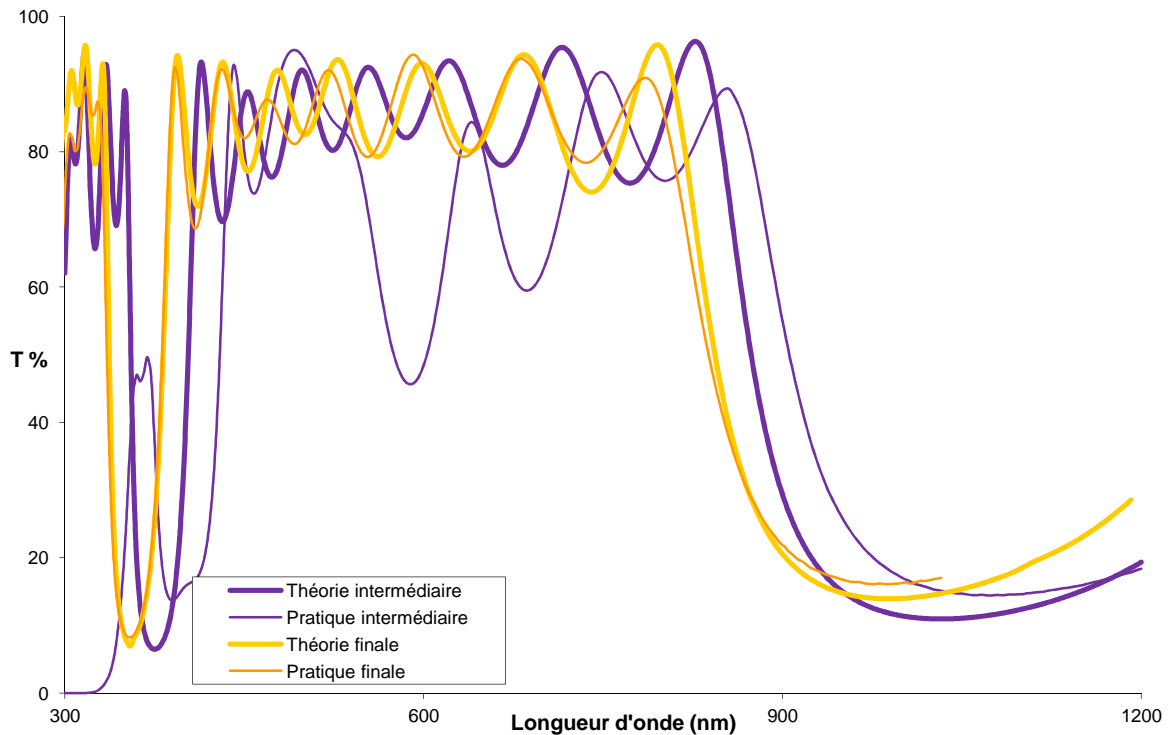


Figure 121 : Spectres en transmission de la partie 5 de l'empilement

2.2.1.6 Sixième et dernière partie du filtre

Ce dernier empilement est constitué de couches d'épaisseur de 150 à 250 nm quel que soit le matériau et d'une couche fine de TiO_2 (20 nm).

Pendant le premier essai, nous pouvons remarquer, comme pour les autres empilements réalisés avec les mêmes conditions de dépôt, que les amplitudes des oscillations sont différentes entre la théorie et la réponse spectrale de l'empilement réalisé. De plus, nous constatons (Fig. 122-a-b) une nouvelle fois, que la partie antireflet ([500-900]) nm reste difficile à modéliser et à réaliser au contrôle optique.

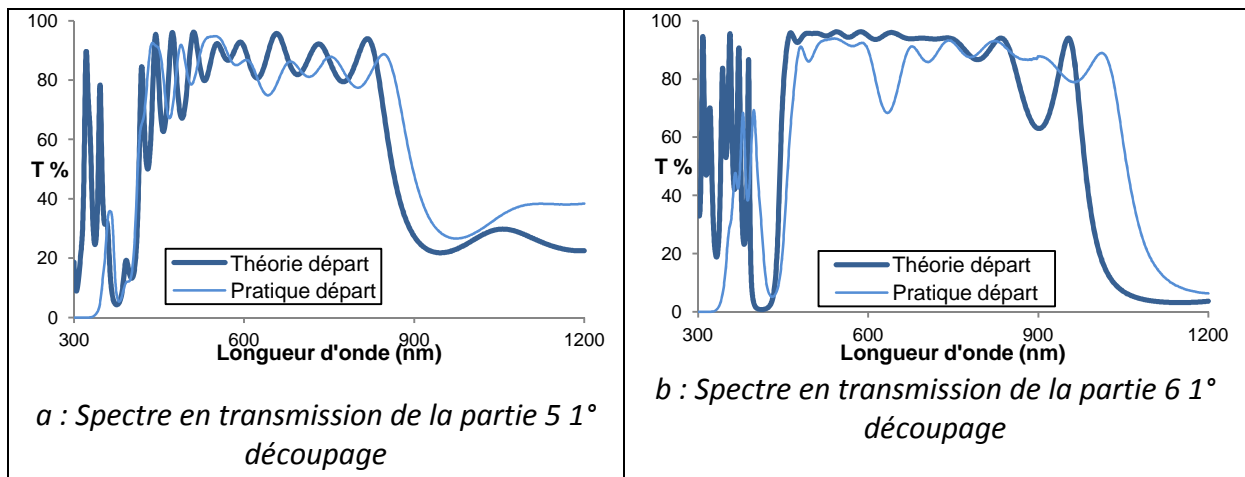


Figure 122 : Résultats des dernières parties de l'empilement. 1° découpage

Le résultat s'est amélioré avec les nouvelles conditions de dépôt permettant un indice stable (Fig. 123). Tout comme la partie 4 (2° découpage) du filtre, nous avons utilisé des longueurs d'onde de contrôle différentes entre ces deux essais (« intermédiaire » et « final »). Cependant, quelles que soient les longueurs d'onde de contrôle testées, le contrôle optique n'a pas su arrêter correctement la croissance de certaines couches à la bonne épaisseur. Lors du dernier essai (résultat final), au vu du signal optique lu au cours du dépôt, nous avons décidé d'arrêter les dernières couches à l'aide de la balance à quartz, comme pour le dépôt précédent. Ceci entraîne un meilleur résultat mais non satisfaisant. En effet, nous obtenons un décalage des fronts d'onde à $\lambda = 450$ nm et à $\lambda = 980$ nm.

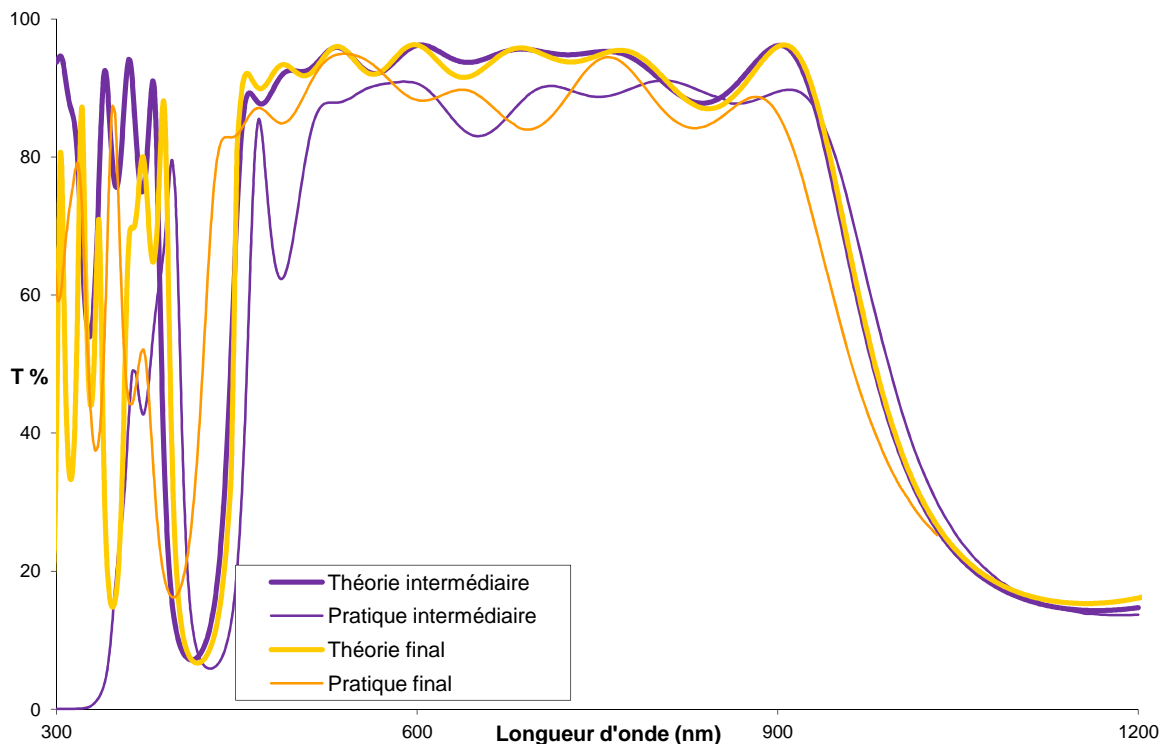


Figure 123 : Spectres en transmission de la 6° partie du filtre 2° découpage

2.2.2 Filtre entier

2.2.2.1 Comparaison des différents filtres entiers réalisés

Les filtres entiers ont été déposés sur des verres positionnés au bas du porte-échantillons, où seront positionnés les pièces de production et au centre du porte-échantillons qui reçoivent les mêmes épaisseurs que les verres témoins utilisés pour le contrôle optique.

Nous remarquons de nets progrès depuis l'essai de départ (Fig. 124). Cependant le résultat n'est pas encore satisfaisant. Les bandes du filtre où la transmission doit être nulle correspondent aux spécifications demandées. Nous

observons un léger rebond des fronts d'onde qui a pour conséquence de diminuer la bande de transmission. La partie antireflet est à travailler. Néanmoins, l'optimisation de la machine de dépôt et des procédés a permis d'augmenter la transmission de 30% minimum par rapport au premier filtre réalisé.

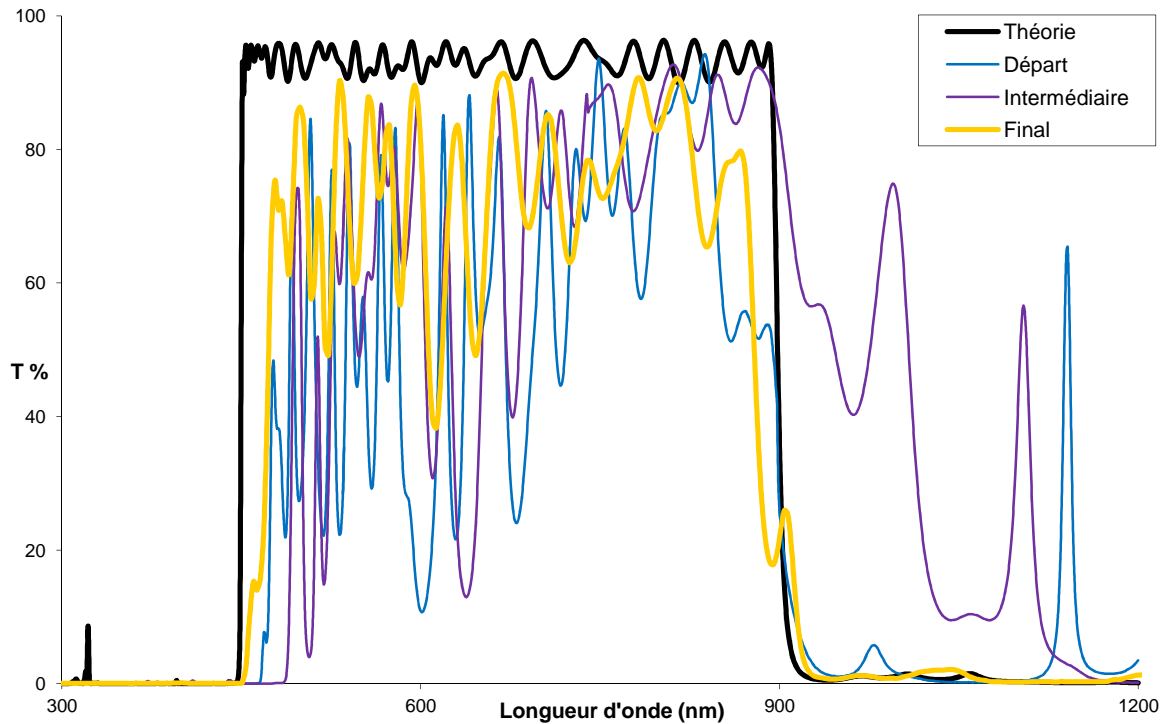


Figure 124 : Résultat du filtre complet sur un témoin positionné au bas du porte-échantillons

Ces résultats nous montrent l'importance de savoir réaliser des couches stables. Connaître parfaitement l'indice de réfraction est primordial. Les progrès effectués sur l'ajustement des réglages de dépôt, la configuration de la machine de dépôt, ainsi que les caractérisations déterminant la microstructure et les caractéristiques optiques des couches ont engendré une nette amélioration des résultats.

2.2.2.2 Dernier filtre entier réalisé

En étudiant le résultat final du filtre déposé au centre du porte-échantillons, c'est-à-dire à la même position que ce que voit le contrôle optique nous constatons plusieurs effets (Fig. 125).

Premièrement, nous observons un rebond du front d'onde à $\lambda = 475$ nm et à $\lambda = 870$ nm dû à un décalage des fronts d'onde de certaines parties. Ces écarts sont la conséquence des dépôts assistés par la balance à quartz. En effet, les dépôts réalisés à l'aide de la balance à quartz, qui ont une incertitude de 10% sur l'épaisseur déposée, entraînent fréquemment un décalage en longueur d'onde des fronts d'onde.

Ensuite, nous observons des pertes en transmission suivant certaines longueurs d'onde. Nous retrouvons ces décalages sur les résultats des différentes parties. Certains décalages sont très importants car ils se sont additionnés d'un empilement à l'autre. Comme nous l'avons vu, ces décalages sont dus à un mauvais choix de longueur d'onde de contrôle, à l'arrêt tardif de certaines couches épaisses de SiO_2 , lorsque la partie du filtre présente une fonction antireflet.

Enfin, si nous assemblons par le biais du logiciel Essential Macleod, tous ces empilements réalisés un à un et comparons cet assemblage au résultat final, nous constatons des différences. Sans découper les filtres, nous aurions au final une meilleure transmission. Ces écarts peuvent s'expliquer par la non-prise en compte des couches précédentes lors des dépôts et indiquent qu'il serait plus judicieux de réaliser le filtre avec des empilements contenant plus de couches. En effet, à ce jour, les temps de calculs des logiciels du contrôle optique ne permettent pas de réaliser des filtres avec autant de couches (une centaine). Cependant cette solution permettrait de mieux compenser les erreurs sur le filtre entier.

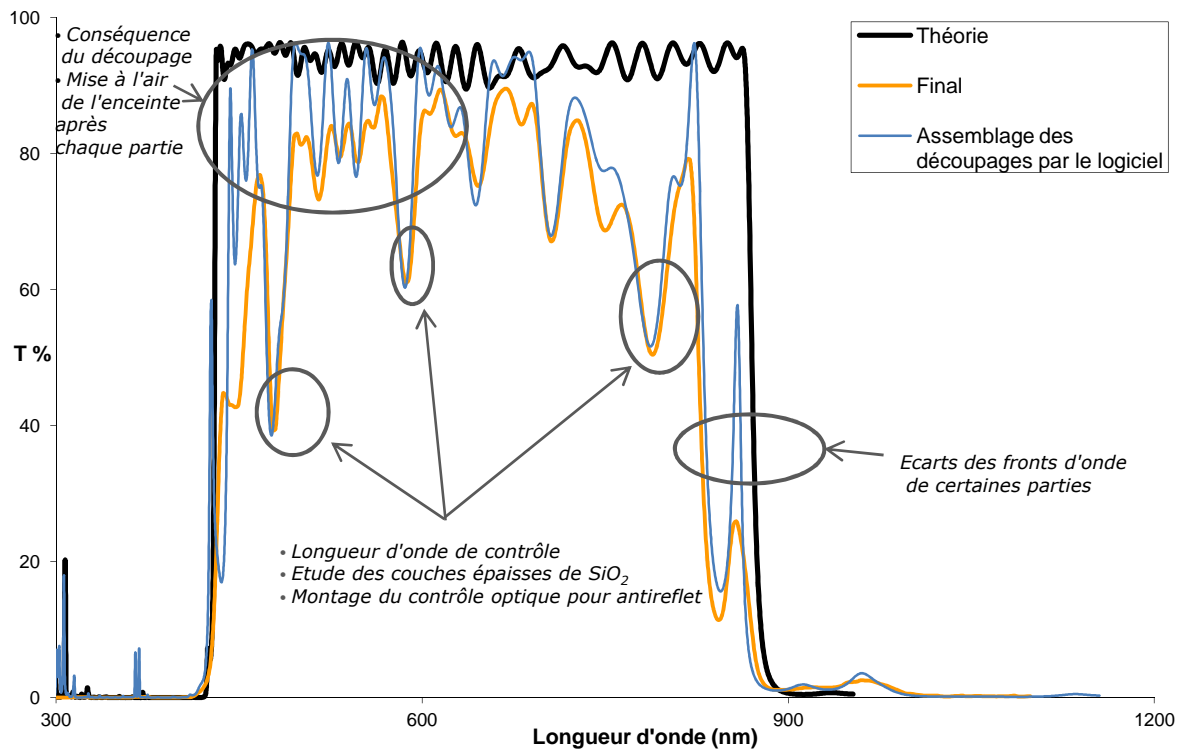


Figure 125 : Illustration des explications des écarts entre Théorie et Pratique du dernier essai déposé au centre du porte-échantillons

2.2.3 Conclusion

Nous concevons intuitivement la complexité d'un tel filtre en observant les théories et empilements réalisés pour les différentes parties.

Au cours de ces essais, nous constatons qu'il est primordial de trouver les bonnes conditions de dépôt afin d'obtenir des couches denses et stables pour la faisabilité de ces filtres complexes. Il est également nécessaire d'avoir une connaissance approfondie de l'indice de réfraction des couches, en fonction du matériau et de l'épaisseur. Beaucoup de progrès ont été réalisés dans ce domaine au cours de cette thèse.

Au terme de ces études, afin de pouvoir réaliser ces filtres optiques répondant aux spécifications demandées, il nous faut comprendre pourquoi le contrôle optique arrête tardivement certaines couches épaisses de SiO_2 , lorsque le filtre présente une fonction antireflet. Des discussions sont également en cours avec la société ayant conçu ce contrôle optique. Les résultats pourraient être améliorés avec un montage en transmission et non en réflexion face arrière. L'asservissement de la haute tension sera revu dans le but d'améliorer les conditions d'évaporation du SiO_2 . Des hypothèses sont avancées et des modifications sont à l'étude. Ces modifications pourraient corriger les pertes de transmission actuelles observées sur certaines parties de l'empilement.

Pouvoir déposer le filtre en entier ou découper seulement en deux ou trois parties permettrait également d'améliorer la transmission générale. En effet, la correction des épaisseurs optiques d'une couche à l'autre serait plus efficace. Aussi, nous pourrions assurer une répétabilité pour un tel filtre. Le principe de l'instrument est que le signal optique est contrôlé sur une seule longueur d'onde suivant la couche. L'épaisseur optique de la couche déposée est donc exacte sur cette longueur d'onde de contrôle mais nous n'avons aucune information ni de contrôle sur l'ensemble du spectre désiré au cours du dépôt. En conséquence, le spectre en transmission (ou réflexion) en fonction de la gamme spectrale peut être différent de la théorie.

3 Conclusion

Ces deux projets montrent que la faisabilité d'un filtre optique n'est pas une simple addition de couches minces. Réaliser un filtre complexe entraîne souvent une révision complète des conditions de dépôt et un approfondissement des connaissances sur la microstructure et les constantes optiques de chaque couche, correspondant à chaque condition de dépôt testée. Contrairement à l'étude d'une monocouche seule, l'étude du filtre optique en fonction des conditions de dépôt permet de comprendre l'influence des différents paramètres

et d'orienter leurs réglages. La conception du filtre optique calculée doit prendre en compte les caractéristiques optiques représentant au mieux chacune des couches qui sera déposée. Le filtre réalisé pourra être proche de la théorie. Ainsi l'étude des monocouches est donc nécessaire. L'empilement est un révélateur de défauts et permet de définir les tolérances (tolérance de rugosité par rapport au BaF_2 par exemple, tolérance sur la stabilité de la vitesse d'évaporation à l'ouverture du cache pour les filtres complexes...).

Dans ce chapitre, nous avons vu que nous pouvons réaliser des filtres infrarouge simples d'une dizaine de couches dans la gamme [2-8] μm avec des matériaux peu toxiques. Plusieurs conditions de dépôt offrent les mêmes résultats satisfaisants par rapport aux spécifications demandées. L'étude de la faisabilité de filtre sur une gamme plus large [2-14] μm est en cours. Nous avons déterminé que la température joue un rôle très important. Pour cette gamme, nous avons défini que le germanium est absorbant s'il est évaporé à plus de 200°C , mais le BaF_2 est à priori absorbant s'il est évaporé à une température inférieure à 180°C . Des études sont en cours pour tester différentes températures de substrat et de recuit. L'assistance ionique ainsi que la vitesse d'évaporation de ces deux matériaux pourront être également étudiées plus précisément. Ensuite, le protocole ordinaire sera de calculer les constantes optiques de ces matériaux avec ces nouvelles conditions de dépôt puis de calculer le filtre avec ces bons paramètres pour que l'empilement réalisé corresponde au spectre théorique.

Nous avons également compris l'effet des conditions de dépôt et l'importance des réglages de chaque paramètre lors du développement de la machine de dépôt dédiée à l'étude de la faisabilité des filtres complexes. Déposer des filtres avec des couches d'épaisseurs très variées a posé beaucoup de difficultés comme la caractérisation des couches et surtout la détermination des bonnes conditions de dépôt. Nous avons nettement amélioré la réponse optique du filtre. Cependant, d'autres études et développements sont en cours afin d'optimiser encore les conditions de dépôt pour une commercialisation.

Conclusion Générale

Durant cette thèse, nous avons entrepris la conception, réalisation et la caractérisation d'empilements métallo-diélectriques optiques dans la gamme spectrale [0,3-15] μm . Un contrat Cifre a été signé entre la société Kerdry et l'université de Rennes 1 pour répondre à des problématiques industrielles.

Dans le premier chapitre, nous avons placé les travaux de cette thèse dans leur contexte général. Ces travaux se sont inscrits autour de deux projets innovants. Le premier traité a été l'étude de la faisabilité de filtres infrarouge utilisant des matériaux peu toxiques et nouveaux pour la société (germanium, CaF_2 , YF_3 , BaF_2) dans la gamme spectrale [2-15] μm . Le second projet était de réaliser un filtre d'une centaine de couches d'épaisseur variable (de 15 à 300 nm) dans la gamme [300- 1200] nm. Ces projets ont permis de lier les paramètres de dépôt aux constantes optiques à travers l'étude de la microstructure des monocouches et empilements réalisés. Dans ce chapitre, nous avons également vu l'importance et la méthode de détermination des constantes optiques et la méthode de conception des filtres à travers les lois optiques.

Le deuxième chapitre a exposé des différents travaux réalisés pour le développement des machines de dépôt en fonction des contraintes de production. L'optimisation des réglages, associée aux techniques de caractérisation nous a permis de mieux comprendre l'effet des paramètres de dépôt sur la microstructure.

Une des contraintes que s'impose encore Kerdry était de savoir réaliser des dépôts à froid, permettant de traiter des surfaces fragiles ou de supporter des masques de photolithographie (la résine utilisée polymérisant à 120°C), contrairement à la littérature où les monocouches de TiO_2 sont déposées sur des substrats à chaud ou avec recuit. Nous avons vu l'importance et la difficulté des réglages de l'assistance ionique pour l'obtention de couches de TiO_2 stables, denses et non absorbantes dans la gamme spectrale de travail. Ce paramètre de dépôt influe sur la microstructure (densité et aspect de surface) ayant des conséquences directes sur les propriétés optiques des couches déposées. Nous avons également déterminé l'influence de la pression de dépôt et du préchauffage des matériaux sur la stabilité de l'indice de réfraction des couches. Grâce à ces travaux, le développement d'autres bâtis d'évaporation (comme l'acquisition d'une nouvelle machine, l'ajout d'un canon à ions, par exemple) sera plus rapide car les étapes sont aujourd'hui mieux établies et nous connaissons mieux l'influence de chaque paramètre sur la microstructure des monocouches.

La réalisation de filtres complexes nous a conduits à affiner les réglages pour l'évaporation des couches fines et cela a entraîné un développement théorique et pratique poussé.

Le système de chauffage des substrats de la machine de dépôt dédiée aux filtres infrarouge est développé. Des études d'homogénéité sur le porte-échantillons sont en cours.

Pour la machine de dépôt dédiée à la faisabilité des filtres complexes, les réglages des paramètres de dépôt ont été trouvés et optimisés. Les constantes optiques de TiO_2 et SiO_2 sont satisfaisantes. L'homogénéité sur le porte-échantillons correspond aux exigences actuelles des demandes. Les premiers objectifs sont donc atteints.

Le troisième chapitre a porté sur les caractérisations des monocouches de chacun des matériaux suivant différentes conditions d'évaporation. Pour obtenir les meilleures propriétés optiques, il semblerait que la microstructure adéquate soit nanostructurée ou amorphe. Nous avons aussi noté que la densité des couches est essentielle pour la stabilité optique des monocouches.

La température du substrat influe sur la microstructure des monocouches du germanium (densité et taille des cristallites). Il est préférable de chauffer le substrat à 210°C (plutôt que 300°C). Les monocouches à cette température sont nanostructurées et présentent des propriétés optiques acceptables.

Le CaF_2 déposé dans les conditions testées ont donné des couches poreuses et non stables. Ce matériau n'a pas été retenu pour la faisabilité des filtres infrarouge.

Les couches épaisses (≥ 250 nm) de YF_3 ont présenté une anisotropie et un pic d'absorption de l'eau autour de $3 \mu\text{m}$ pour les deux températures de substrat testées (210°C et 300°C). Cependant, les couches fines (50 nm) ont eu de bonnes propriétés optiques.

Le BaF_2 est un matériau qui, déposé sur un substrat à 300°C , est fortement rugueux. Nous avons vu que cette rugosité augmentait en fonction de l'épaisseur de la monocouche. Aussi, l'aspect de surface était très différent suivant la température du substrat. Les monocouches étaient stables quelles que soient les conditions de dépôt testées. Cependant, pour la réalisation des filtres, il est nécessaire de déposer des couches inférieures à 400 nm d'épaisseur.

En ce qui concerne le SiO_2 , les monocouches ont été essentiellement sensibles à la pression de dépôt.

Nous avons réalisé une étude complète de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur des monocouches de TiO_2 (déposées dans les conditions de dépôt optimisées). Nous avons remarqué une différence d'indice en fonction de l'épaisseur, certainement due à une évolution de la microstructure pendant la croissance de la monocouche.

Enfin, le dernier chapitre a détaillé les résultats des différents essais pour la faisabilité des filtres infrarouge avec ces matériaux (germanium, CaF_2 , YF_3 et BaF_2) et des filtres complexes montrant l'influence des conditions d'évaporation sur la réponse spectrale des empilements réalisés.

Les filtres antireflets simples ont donné des résultats semblables aux réponses spectrales théoriques. Les empilements optiques associant le

germanium au BaF_2 sont stables quelles que soient les conditions de dépôt testées.

Des filtres infrarouge dans une gamme spectrale plus large ([2-14] μm) ont demandé une révision des conditions de dépôt notamment sur la température du substrat ce qui a entraîné les différentes études des monocouches. Les premiers ajustements ont permis d'améliorer le facteur de transmission du filtre souhaité jusqu'à 12 μm .

En ce qui concerne les filtres complexes, nous avons vu les améliorations de la réponse spectrale en fonction des ajustements des réglages des paramètres de dépôt. Nous avons vu qu'optimiser les réglages du préchauffage, de l'assistance ionique et l'importance de la pression de dépôt a conduit à une nette amélioration de la réponse spectrale du filtre complexe réalisé. Ensuite, avoir pris en compte l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur dans la conception théorique du filtre et dans les logiciels du contrôle optique a permis d'améliorer encore le résultat.

Au terme de cette thèse, la faisabilité de filtres optiques infrarouge est validée en associant le germanium au BaF_2 . Une commercialisation de ces filtres est possible dans la gamme spectrale [2-8] μm . Les résultats sont corrects et stables même dans des conditions sévères. Les conditions de dépôt ont été révisées notamment avec un travail sur la température du substrat pour la réalisation de filtres sur une gamme spectrale en transmission plus large. Cette voie a amélioré les résultats et l'optimisation est en cours.

La machine de dépôt développée depuis son installation au commencement de cette thèse pour les filtres complexes, est dès lors utilisée pour la production. Des filtres complexes d'une trentaine à une quarantaine de couches peuvent également être commercialisés. Des études sont en cours pour le réglage de l'alimentation de la haute tension afin d'optimiser le préchauffage et la régulation de la vitesse d'évaporation du SiO_2 .

Ces travaux sur le développement de cette enceinte peuvent également servir de base pour le développement d'autres machines de dépôt (achat d'une nouvelle machine, ajout d'un canon à ions dans une enceinte déjà installée par exemple).

Dans un avenir plus lointain, ces études pourraient également mener à la faisabilité de filtres complexes dans l'infrarouge. Les fluorures étudiés étant également transparents dans l'UV, la conception et la réalisation de filtres dans cette gamme peuvent également être envisagées.

Bibliographie

- [1] Geffcken, «Interferenzlichtfilter» *Germany Patent*, 1939.
- [2] kerdry, «www.kerdry.com» [Accès le 2013].
- [3] E. Picard et E. Hadji, «Microsources IR pour la mesure de gaz. Application à l'automobile» *Technique de l'ingénieur*, 2002.
- [4] H. Debada, L. Dulau, P. Dondon, F. Menil, C. Lucat et P. Massok, «Development of reliable methane detector» *Sens. Actuators B*, vol. 44, pp. 248-256, 1997.
- [5] «Sofradir Pure infrared Market» Available: www.sofradir.com/pure-infrared/fr/18/commercial-applications.html. [Accès le 5 Septembre 2013].
- [6] D. Grevey, C. Langlade-Bomba, P. Sallamand et B. Vannes, «Lasers de puissance et traitements superficiels» *Technique de l'ingénieur*, 2002.
- [7] G. Brassart, J.-. L. Meyzonnette et J.-. P. Pocholle, «Sources laser» *Technique de l'ingénieur*, 1996.
- [8] C. Kumar et N. Patel, «Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂» *Physical Review Letters A*, vol. 136, pp. 1187-1193, 1964.
- [9] Parlement Européen et Conseil de l'union Européenne relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, «Directive 2002//95/CE du parlement européen et du conseil» *Journal officiel de l'Union Européenne*, 27/01/2003.
- [10] Démarest. N., «Développement de filtres optiques infrarouge» rapport stage Kerdry, 2010.
- [11] C. Bundesmann, I.-. M. Eichertopf, S. Mändl et H. Neuman, «Stress relaxation and optical characterization of TiO₂ and SiO₂ films grown by dual beam deposition» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 8604-8608, 2008.
- [12] S.-H. Jeong, J.-K. Kim et B.-S. Kim, «Characterization of SiO₂ and TiO₂ films prepared using rf magnetron sputtering and their application to antireflection coating» *Vacuum*, vol. 76, pp. 507-515, 2004.
- [13] C. Martinet, V. Paillard, A. Gaganire et J. Joseph, «Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 216, pp. 77-82, 1997.

- [14] J.-M. Figerio, «L'ellipsométrie spectroscopique» *Journées SFV (Société Française du Vide)*, 2010.
- [15] J.-P. Parisot, P. Segonds et S. Le Boiteux, Livre "Optique", Dunod, 2003.
- [16] J.-P. Pérez, Livre "Optique - Fondements et applications", Dunod, 2004.
- [17] C. Amra et Grèzeq-Besset, «Couches minces optiques et filtrage interférentiel» *Technique de l'ingénieur*, 2012.
- [18] W. Vargas, D. Azofeifa et N. Clark, «Retrieved optical properties of thin films on absorbing substrates from transmittance measurements by application of a spectral projected gradient method» *Thin Solid Films*, vol. 425, pp. 1-8, 2004.
- [19] I. An, H. Arwin, C. Chen, R. Collins, A. Ferlauto, J. Hilfiker et J. Humlicek, Livre "Handbook of ellipsometry", William Andrew Publishing and Springer, 2005.
- [20] D. Pekker, «A method for determining thickness and optical constants of absorbing thin films» *Thin Solid Films*, vol. 425, pp. 203-209, 2003.
- [21] P. G. P. Sharlandjiev, «Optical characteristics of very thin films» *Vacuum*, vol. 69, pp. 399-403, 2003.
- [22] J.-J. Chen, J.-D. Lin et L.-J. Sheu, «Simultaneous measurement of spectral optical properties and thickness of an absorbing thin film on a substrate» *Thin Solid Films*, vol. 354, pp. 176-186, 1999.
- [23] J. Manificier, J. Gassiot et J.-P. Fillard, «A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film» *Journal of Physics E*, vol. 9, pp. 1002-1004, 1976.
- [24] H. Macleod, Livre "Thin Film Optical Filters" chapitre 11 : Production Methods and Thin Film Materials, CRC Press, 2010.
- [25] R. R. Willey, Livre "Practical Design and Production of Optical Thin Films", Marcel Dekker, 2002.
- [26] R. Willey, Livre "Practical Design and Production of Optical Thin Films" Chapitre 1 Fundamental, Marcel Dekker, 2002.
- [27] C. Dufour et A. Herpin, «Applications des méthodes matricielles au calcul d'ensembles complexes de couches minces alternées,» *Optica Acta*, pp. 1-8, 1954.

- [28] A. Thelen, «Equivalent layers in multilayer filters» *Journal of the Optical Society of America*, vol. 56, pp. 1533-1538, 1966.
- [29] F. Lemarquais, «Synthèse d'Empilements Multicouches Interferentiels,» chez *Couches minces optiques : approche théorique et mise en oeuvre*, 2006.
- [30] H. Macleod, Livre "Thin Film Optical Filters" Chapitre 8 : Band-Pass Filter, CRC Press, 2010.
- [31] H. Macleod, Livre "Essential Macleod Optical coating Design Program User's Manual", Thin Film Center Inc, 2005.
- [32] E. Pelletier, «La réalisation des traitements optiques de surface» chez *Ecole d'été Systèmes Optiques*, 1971.
- [33] R. Willey, Livre "Practical Design and Production of Optical Thin Films" chapitre 6 «Materials and Process Know-How,» Marcel Dekker, 2002, pp. 171-203.
- [34] E. Grassi, «Thème Technique du vide» 2007.
- [35] R. Willey, Livre "Practical Design and Production of Optical Thin Films" «Chapitre 4 Typical Equipment for Optical Coating Production» Marcel Dekker, 2002, pp. 151-155.
- [36] J. Leclerc, «Nature et qualité du vide - Contamination» *Technique de l'ingénieur*, 1997.
- [37] J. Ruste, «Chapitre V Technique du vide EDF R&D Département matériaux et Mécanique des composants».
- [38] F. B. Scientific, «Mode d'emploi Régulateur de débit massique» 1997.
- [39] M.-. A. Pinault, «Cours Master Matec Techniques de dépôt» 2006.
- [40] H. Macleod, «Thin Film Optical Filters,» *Chapitre 11 Production Methods and Thin Film Materials*, CRC Press, 2010, p. 500.
- [41] T. Pauporté et D. Lincot, «Microbalance à cristal de quartz» *Technique de l'ingénieur*, 2006.
- [42] G. Sauerbrey, «theuse of a quartz crystal oscillator for weighing thin layers and micoweighing applications» *Z. Phys.*, vol. 155, p. 206, 1959.
- [43] Inficon, «Sensor & Source Setup» *User' guide Thin Film Deposition Controllers* *User' guide Thin Film Deposition Controllers*, 2009, pp. 2-9.

- [44] Intellimetrics, «Impact on Product Performance and Manufacturing» *IL55x Series Dual beam Integrated Optical Monitor Systems User Manual Part 1*, 2010, p. 19.
- [45] Intellimetrics, «Optical Monitoring Configurations» *IL55x Series Dual Beam integrated Optical Monotor Systems*, 2010, p. 5.
- [46] S. Yoon, S. Kang, W. Jung, S. Kim et D. Yoon, «Effect of assist beam voltage on intrinsic stress and optical properties of Ta₂O₅ thin films deposited by dual ion beam sputtering» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3582-3585, 2008.
- [47] L. Yuan, C. Wang, Y. Zhao et J. Shao, «Influence of oxygen post-treatment on laser induced damage antireflection coatings prepared by electron-beam evaporation and ion beam assisted deposition» *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 6346-6349, 2008.
- [48] S.-S. Lin, Y.-H. Hung et S.-C. Chen, «Optical properties of TiO₂ thin films deposited on polycarbonate by ion beam assisted evaporation» *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 4621-4625, 2009.
- [49] Plasma Process group, «Ion beam source power supply manual» 2011.
- [50] H. Kaufman et R. Ronbinson, «Broad-Beam Ion Sources» Livre *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes Pub, 1990, pp. 183-193.
- [51] M. Chakaroun, Thèse : "Composants Optoélectroniques Organiques : Etude des effets de l'assistance ionique sur le dépôt de la cathode", 2008.
- [52] N. Démarest, «Développements de filtres infrarouge,» 2010.
- [53] Umicore, «Special Materials for precison Optics & laser oatings Fluoride and special materials for IR coatings» 2012. Available: www.thinfilmpproducts.umicore.com/Products/TechnicalData/show_datenblat_t_fluor.pdf. [Accès le 01 2013].
- [54] materion, «Silcon Sioxide SiO₂ For Optical Coating». Available: www.materion.com/ResourceCenter/Newsletters/NewsletterArchives/CoatingMaterialsNews/SiliconDioxideSiO2.aspx. [Accès 2010].
- [55] C. Shou, Z. Luo, T. Wang, W. Shen, G. Rosengarten, W. Wei, C. Wang, M. Ni et K. Cen, «Investigation of a broadband TiO₂/SiO₂ optical thin-film filter for hybrid solar power systems» *Applied Energy*, vol. 92, pp. 298-306, 2012.

- [56] F. Zhang, H. Zhu, W. Yang, Z. Wu, H. Qi, H. He, Z. Fan et J. Shao, «Al₂O₃/SiO₂ films prepared by electron-beam evaporation as UV antireflective coating on 4H-SiC,» *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 3045-3048, 2008.
- [57] K. Shimazaki, M. Imaizumi et K. Kibe, «SiO₂ and Al₂O₃/SiO₂ coatings for increasing emissivity of Cu(In,Ga)Se thin-film solar cells for space applications» *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 2218 - 2224, 2008.
- [58] L. Liborio et N. Harrison, «Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: A first-principles study» *Physical Review B*, vol. 77, p. 104104, 2008.
- [59] materion, «Titanium oxides for optical coating» Available: www.materion.com/ResourceCenter/ProductData/InorganicChemical/Oxides/BrochuresAndDataSheets/TitaniumOxides.aspx. [Accès 2010].
- [60] Yamine et Leprince-Wang, «Mémoire HDR Elaboration et caractérisation des matériaux à l'échelle micro et nanométrique» Université de Marne La Vallée, 2003.
- [61] G. Parjadis de Larivière, J. Frigerio, F. Bridou et J. Rivory, «Modelling of ellipsometric data of inhomogeneous TiO₂ films» *Thin Solid Films*, vol. 234, pp. 458-462, 1993.
- [62] Veeco Ion tech, Instruction Manual 16 cm RF Ion Source.
- [63] P. Dubourg, «Spectroscopie Infrarouge» cours, 2000.
- [64] D. Bonn et J.-P. Bouchaud, «L'obscur nature du verre» *cnrs le journal*, 1974.
- [65] J. Mercier, «Méthodes physiques de détermination des imperfections dans les couches hétéroépitaxiées de silicium sur substrat alumine» *Revue de Physique Appliquée*, vol. 4, p. 345, 1969.
- [66] J. Fitremann. N. Gherardi. G. Laroche, «FTIR-ATR spectroscopy in thin film studies : The importance of sampling depth and deposition substrate» *Applied Surface Science*, vol. 273, pp. 632-637, 2013.
- [67] V. Sorianello, L. Colace, G. Assanto, A. Notargiacomo, N. Armani, F. Rossi et C. Ferrari, «Thermal evaporation of Ge on Si for near infrared detectors : Material and device characterization» *Microelectronic Engineering*, vol. 88, pp. 526-529, 2011.

- [68] K. Prabhakaran et T. Ogino, «Oxidation of Ge (100) and Ge (111) surfaces : an UPS and XPS study» *Surface Sciences*, vol. 325, pp. 263-271, 1995.
- [69] M. Bass, C. Decusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan et E. Van Stryland, Livre Handbook of optics 3rd edition Vol.4 : Optical properties of materials, Nonlinear Optics, Quantum optis, McGraw-Hill Professional, 2009.
- [70] Sopra, «Sopra N&K Database,» Available: <http://refractiveindex.info/?group=CRYSTALS&material=Ge>. [Accès le 02 2013].
- [71] J. K. Ko, D. Y. Kim, J. H. Park, S.-W. Choi, S. H. Park et J. Yi, «The properties of fluoride/glass and fluoride/silicon» *Thin Solid Films*, vol. 427, pp. 259-265, 2003.
- [72] I. Malitson, «A redetermination of some Optical Properties of Calcium Fluoride» *Applied Optics*, vol. 2, pp. 1103-1107, 1963.
- [73] H. Kim et A. King, «Control of porosity in fluoride thin films prepared by vapor deposition» *Materials Research Society*, vol. 22, 2007.
- [74] A. Klust, M. Bierkandt et J. Wollschläger, «Low-temperature interface structure of CaF₂/Si (111) studied by combining x-ray waves with component-reslved photoemission» *Physical Review B*, vol. 65, p. 193404, 2002.
- [75] L. Pei, Z. Yuankun et H. Jiecai, «Preparation and optical properties of sputtered-deposition yttrium fluoride film» *Nuclear Instruments and Methods in Phycis Research B*, vol. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.02.047>, 2013.
- [76] D. Bezuidenhout et K. Clarke, «The optical properties of YF₃ films» *Thin Solid Films*, vol. 155, pp. 17-30, 1987.
- [77] Cerac incorporated Subsidiary of Williams Advanced MAterials, «Yttrium Fluoride, YF₃ For Optical Coating» 2007.
- [78] Horiba Jobin Yvon, Delta Psi 2 Software Reference Manual, 2005.
- [79] D. Bhattacharyya, N. Sahoo, S. Thakur et N. Das, «Spetroscopy ellipsometry of TiO₂ layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation» *Thin Solid Films*, vol. 360, pp. 96-102, 2000.

- [80] E. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit et P. Limsuwan, " A spectroscopic ellipsometry study of TiO₂ thin films prepared by ion assisted electron beam evaporation " *Current Applied Physics*, vol. 9, p. 707, 2009.
- [81] C. Yang, H. Fan, Y. XI, J. Chen et Z. Li," *Applied Surfaces Science*, vol. 254, p. 2685, 2008.
- [82] C.-C. Lee, H.-C. Chen et C.-C. Jaing, «Effect of thermal annealing on the optical properties and residual stress of TiO₂ films produced by ion-assisted deposition» *Applied Optics*, vol. 44, pp. 2996-3000, 2005.
- [83] A. Forouhi et I. Bloomer, «Optical Dispersion Relations for Amorphous Semiconductors and amorphous Dielectrics» *Physical Review B*, vol. 34, pp. 7018-7026, 1986.
- [84] D. Li, A. Granier, J.-. P. Landesman et A. Goulet, «Spectroscopic ellipsometry analysis of TiO₂ films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition in oxygen/titanium tetraisopropoxide plasma» *Thin Solid Films*, vol. 522, pp. 366-371, 2012.
- [85] L. Sun et P. Hou, «Spectroscopic Ellipsometry Study on E-beam Deposited Titanium Dioxide Films» *Thin Solid Films*, Vols. 455-456, pp. 525-529, 2004.
- [86] A. Ghosh et P. Bandyopadhyay, «Broad band antireflection coating on silicon from 1.5 to 6 μm spectral band» *Infrared Physics and Technology*, vol. 46, pp. 408-411, 2005.
- [87] A. Ghosh et A. Upadhyaya, «Broad band antireflection coating on zinc sulphide simultaneously effective in SWIR, MWIR and LWIR regions» *Infrared Physics & Technology*, vol. 52, pp. 109-112, 2009.
- [88] A. Rizzo, M. Tagliente, L. Caneve et S. Scaglione, «The influence of the momentum transfer on the structural and optical properties of ZnSe thin films prepared by r.f. magnetron sputtering» *Thin Solid Films*, vol. 368, pp. 8-14, 2000.
- [89] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, K. Kim et J. Yi, «Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films» *Physica B*, pp. 27-35, 2005.
- [90] D.-P. Zhang, J. Shao, H. Qi, M. Fang, K. Yi et Z. Fan, «Defect induced failure of optical coating filters» *Optics & laser technology*, vol. 38, pp. 654 - 657, 2006.

- [91] J. Tissot, «Advanced IR detector technology development at CEA/LETI» *Infrared Physics and Technology*, vol. 43, pp. 223-228, 2002.
- [92] S. Hus et M. Parlak, «Electrical, photo-electrical, optical and structural properties of CdSe thin films deposited by thermal and e-beam techniques» *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, 2008.
- [93] W. Ren, W. Cao, S. Wang, M. Sui et H. Lu, «The effect of substrate bias voltage on PbTe films deposited by magnetron sputtering» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 5947-5951, 2011.
- [94] E. Barthélémy, Thèse «Développement de guides d'onde IR à base de couches épaisses de verres tellurures pour l'interférométrie spatiale» Université Montpellier II, 2010.
- [95] P. Petkov, M. Wuttig, I. Ilchev et T. Petkova, «Optical band gap of gallium containing telluride thin films» *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, p. 1101, 2003.
- [96] N. Hô, M. Phillips, H. Qiao, P. Allen, K. Krishnaswami, B. Riley, T. Myers et N. Anheier, «Single-mode low loss chalcogenide glass waveguides for the mid-infrared» *Optics Letters*, vol. 31, p. 1860, 2006.
- [97] C. Vigano, J. Ruyschaert et E. Goormaghtigh, «Sensor applications of attenuated total reflection infrared spectroscopy» *Talanta*, vol. 65, pp. 1132-1142, 2005.
- [98] G. Hawkins, R. Hunneman, M. Gardner et G. Babcock, «An ultra-wide passband (5-30 μm) filter for FTIR studies of Photosystem II» *Infrared Physics & Technology*, vol. 39, pp. 296-306, 1998.
- [99] G. Atanassov, D. Popov et P. F. Gu, «Antireflection coatings on KCl single-crystal windows with low optical loss» *Thin Solid Films*, vol. 261, pp. 256-262, 1995.
- [100] S. Scaglione, D. Flori, I. Soymié et A. Piegari, «Laser optical coatings produced by ion beam assisted deposition» *Thin Solid Films*, vol. 214, pp. 188-193, 1992.
- [101] R. Hunneman et G. Hawkins, «Novel material combinations for enhanced infrared filter performance» *Applied Optics and Optoelectronics Conference*, 1996.

- [102] ECHA Agence Européenne des Produits Chimiques, «Notified Classification and labelling n° 7439-92-1,» Available: www.clp-inventory.echa.europa.eu/SummaryOfClassAndLabelling.aspx?SubstanceID=141161HarmOly=nop?.
- [103] Y. Pan, L. Hang, Z. Wu et Y. Yin, «Design and fabrication of ultra broadband infrared antireflection hard coatings on ZnSe in the range from 2 to 16 μm » *Infrared Physics and Technology*, vol. 52, pp. 193-195, 2009.
- [104] Neyco, «Fiche Technique de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31 n° CAS : 1315-09-9» 2010.
- [105] Neyco, «Fiche de Données de Sécurité n° CAS 7440-56-4» 2011.
- [106] Umicore, «Fiches de données de sécurité n° CAS : 7787-32-8» 2009.
- [107] Umicore, «Fiche De Données Sécurité n° CAS : 13709-49-4» 2009.
- [108] Umicore, «Fiche de Données de Sécurité n° CAS : 7789-75-5» 2009.
- [109] M. Bass, C. Decusatis, J. Enoch et ..., Livre Handbook of Optics. Third Edition Volume IV : Optical properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics, McGraw Hill Professional, 2009.
- [110] V. Soriano, L. Colace, A. Assanto, A. Notargiacomo, N. Armani, F. Rossi et C. Ferrari, «Thermal vaporation of Ge on Si for near infrared detectors : Material and device characterization» *Microelectronic Engineering*, vol. 88, pp. 526-529, 2011.
- [111] G. Pérez, A. Bernal-Oliva, E. Marquez, J. Gonzalez-Leal, C. Morant, I. Génova, J. Trigo et J. Sanz, «Optical and structural characterization of single and multilayer germanium/silicon monoxide systems» *Thin Solid Films*, vol. 485, pp. 274-283, 2005.
- [112] Umicore, «Barium Fluoride (BaF_2)» 2009.
- [113] A. El-Said, M. Cranney, N. Ishikawa, A. Iwase, R. Neumann, K. Schwartz, M. Toulemonde et C. Trautmann, «Study of heavy-ion induced modifications in BaF_2 and LaF_3 single crystals» *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 218, pp. 492-497, 2004.
- [114] J. Davey, R. Tiernan, T. Pankey et D. Montgomery, «The effect of vacuum-evaporation parameters on the structural electrical and optical properties of thin germanium films» *Solid State Electronic*, vol. 6, pp. 205-216, 1963.

- [115] A. Khan, M. Mehmood, A. Rana et T. Muhammad, «Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of nanostructured Ge thin films» *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 2031-2037, 2010.
- [116] J. Dubard, J. Hameury, J.-R. Voyer, J. Filtz «Etalonnage en transmission spectrale de filtres pour lecteur de micro-plaque Elisa» 2007.
- [119] Agence Européenne des Produits Chimiques, «ECHA Information sur les produits chimiques» Available: echa.europa.eu/information-on-chemicals. [Accès le Septembre 2013].

Annexes

Annexe 1 Système de fonctionnement des pompes à vide

Pompage primaire

Pompe à palette

La pompe à palette évacue le gaz dans l'enceinte pour atteindre la consigne de $8 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Le principe est d'aspirer le gaz qui est ensuite transféré dans le rotor et enfin refouler vers l'extérieur (Fig. 1). D'un point de vue mécanique, dans un stator cylindrique, un rotor excentré tourne dans de l'huile. Le rotor possède deux palettes qui dans leur logement sont poussées vers le stator par des ressorts. En tournant, les volumes croissants et décroissants sont ainsi créés et chaque rotation produit une compression qui refoule sur la pression atmosphérique.

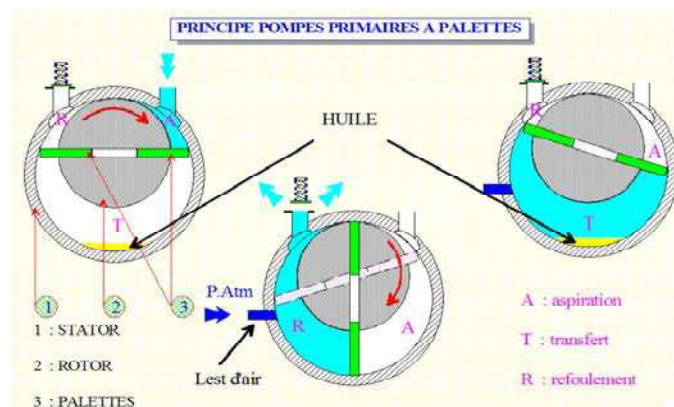


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'une pompe à palette

Pompe roots

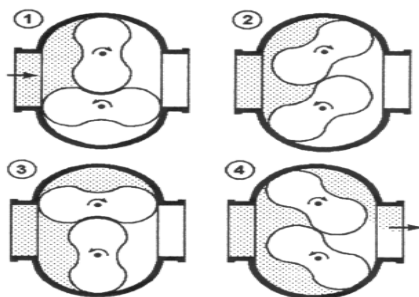


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une pompe roots

Associer une pompe roots à une pompe à palette permet d'augmenter les performances de la pompe primaire car dans ce domaine de pression ($8 \cdot 10^{-1}$ à $8 \cdot 10^{-2}$ mbar), le débit de la pompe primaire décroît rapidement. Les pompes roots ne peuvent fonctionner qu'en série après une pompe primaire.

Ce sont des pompes birotors (Fig. 2) qui tournent en sens inverse dans un carter en s'insérant l'un dans l'autre avec un jeu minimum entre elles et le carter. Ce type de pompe aide le pompage à partir de $6 \cdot 10^1$ mbar pour atteindre la consigne de $8 \cdot 10^{-2}$ mbar, où le pompage secondaire

prend le relai.

Pompage secondaire

Les pompes à vide ne peuvent pomper que les molécules qui se trouvent en phase gazeuse. Or à partir de 1.10^{-2} mbar, les molécules de gaz sont plus nombreuses sur la surface des parois fixées par adsorption que dans le volume de l'enceinte. Les molécules restantes, dont le libre parcours moyen est devenu grand, viennent se piéger dans la pompe secondaire cryogénique. Le but est d'empêcher que ces molécules, après fixation sur les parois (temps de séjour) et réémission, ne retournent dans l'enceinte.

Dans la phase de vide secondaire, il reste dans l'atmosphère gazeuse un nombre très important d'espèces chimiques. La plus importante est la vapeur d'eau. Ces molécules se combinent avec les éléments présents sur les surfaces des parois de tous les objets de l'enceinte pour former des oxydes, des hydroxydes, des hydrures. Entre 0,1 et 1.10^{-5} mbar, l'atmosphère gazeuse est constituée de 60 à 80% d'eau provenant des monocouches adsorbées sur les parois lors des dépôts réalisés précédemment. Les autres espèces chimiques sont celles émanant des matériaux et produits de l'enceinte.

Pompe cryogénique

Ce type de pompe est basé sur la condensation des gaz. Cet ensemble de pompage comprend une cryopompe associée à son compresseur d'hélium qui est le gaz réfrigérant du système. La cryopompe fonctionne suivant le procédé du cycle de Gifford-McMahon, qui est basé sur la détente d'un gaz caloporteur (He). Cette détente est réalisée par le placement d'un volume constant qui absorbe et restitue une grande quantité de chaleur. Ce principe thermodynamique refroidit deux étages en conductifs sur lesquels sont montés des écrans froids de pompage (Fig. 3). Le premier étage écran froid est à 77°K. Le second est à environ 20°K. Les molécules de gaz qui sont en agitation permanente dans l'enceinte heurtent ces surfaces froides et s'y condensent. Ces parois ne sont pas assez froides pour adsorber certains gaz comme l'hydrogène, l'hélium ou le néon. Ces molécules sont piégées par du charbon actif qui recouvre les parois.

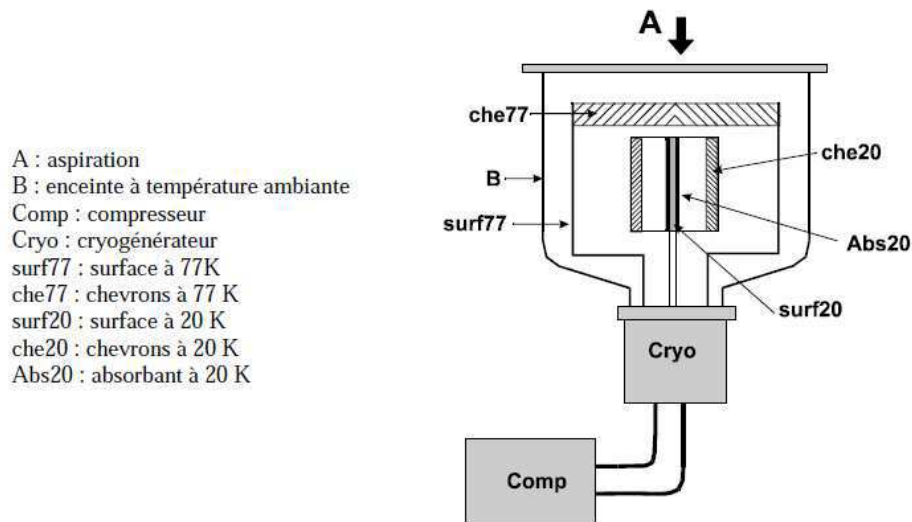


Figure 3 : Principe de fonctionnement d'une pompe cryogénique

La pompe en capturant ces molécules finit par être saturée. Il faut alors régénérer la pompe. La pompe est isolée de l'enceinte et le compresseur est arrêté. Ainsi, la pompe atteint la température ambiante. Les molécules, avec l'augmentation de la température se désorbent des parois puis sont ensuite pompées par la pompe primaire. Le cycle reprend à nouveau la descente en froid en allumant le compresseur. Les parois se refroidissent et ayant atteint la température adéquate sur les deux écrans, la pompe peut reprendre les cycles de pompage dans l'enceinte.

Générateur cryo Polycold®

Ce processus de réfrigération cryogénique fonctionne sur le principe de piégeage Meissner. Des bobines sont positionnées autour des parois de l'enceinte. Ces bobines sont refroidies par le groupe froid du Polycold®. Ainsi les molécules, notamment la vapeur d'eau, y sont adsorbées. Ce processus est utilisé pour les enceintes de grande taille (à partir de 0,9 m de diamètre) permettant de diminuer le temps de pompage secondaire.

Annexe 2 : Principe de fonctionnement des instruments de mesures utilisés

Microscopie Electronique à Balayage : MEB

Le microscope électronique à balayage est un instrument qui produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres, ajouté à une très grande profondeur de champ. Le principe de fonctionnement de cette technique (Fig. 4) est basé sur diverses interactions électrons-matière.

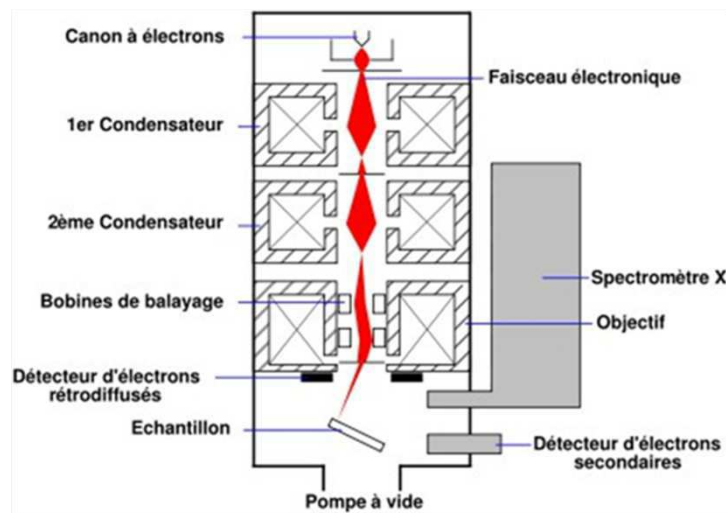


Figure 4 : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X

Le microscope est composé d'un canon à électrons qui produit des électrons et les envoie dans une colonne électronique. Une chambre contenant un porte objet permet de déplacer l'échantillon suivant les trois dimensions. Le microscope est aussi muni d'une pompe à vide d'une part pour éviter l'oxydation de la source et d'autre part pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air. Les électrons de ce microscope sont émis par effet de champ, avec une pointe métallique très aigüe dont l'extrémité ne comporte qu'un ou quelques atomes. Le champ électrique local, extrêmement intense car lié à l'inverse du rayon de courbure, est suffisant pour extraire les électrons avec un fort rendement (brillance) à partir d'une surface très faible (ponctualité de la source). Le gain est considérable sur les performances de l'instrument par rapport aux MEB classiques utilisant un filament de tungstène pour l'extraction des électrons. Ensuite, les électrons sont accélérés entre le « wehnelt » et une anode. Une tension est appliquée sur l'anode afin d'extraire et

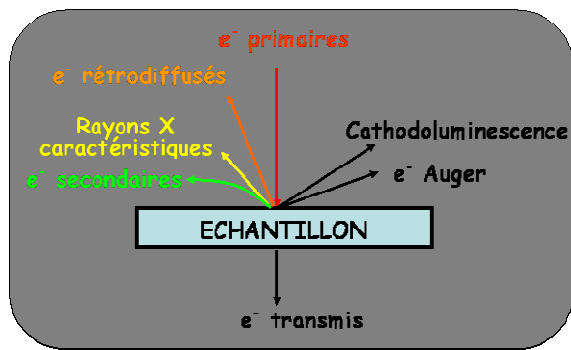


Figure 5 : Schéma des interactions électrons-matière issu d'un faisceau d'électrons primaires

accélérer les électrons en direction de la colonne sous forme d'un faisceau. Le rôle de la colonne est de focaliser le faisceau au niveau de l'échantillon. Elle est constituée de bobines électromagnétiques que l'on peut assimiler à des lentilles convergentes. Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion. Le faisceau se déplace alors sur la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Un oscilloscope cathodique est synchronisé avec le

balayage. Il y a donc relation biunivoque entre un point de l'échantillon et un point sur l'écran. Différentes interactions électrons-matière se produisent lors du bombardement des électrons sur la surface. Différentes informations sur l'échantillon (morphologie, nature chimique...) sont obtenues suivant la nature des interactions (Fig. 5).

Les interactions élastiques produisent des électrons rétrodiffusés. Ils permettent de visualiser le relief de l'échantillon.

Les interactions des électrons primaires avec l'échantillon produisent des rayons X étudiés pour l'analyse des constituants. Cette caractérisation est appelée analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Microscope à force atomique (AFM)

La rugosité de surface est un paramètre physique ayant une influence importante sur les propriétés optiques.

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation de surface. Elle est utilisée pour étudier la rugosité de surface de nos couches. Le principe de cette technique consiste à mesurer la force d'interaction entre l'atome de l'extrémité de la pointe et les atomes de la surface. La pointe est solidaire à un bras de levier (appeler « cantilever »). L'échantillon est placé au-dessous de la pointe. Quand deux atomes (celui de la pointe et un atome de la surface) se font face, ils s'attirent par interactions de Van Der Waals. En mesurant la déflexion du bras de levier, la force pointe-substrat est mesurée directement suivant la loi de Hooke : $F = -kx$ Où k est la constante de raideur du ressort et x la déflexion du levier.

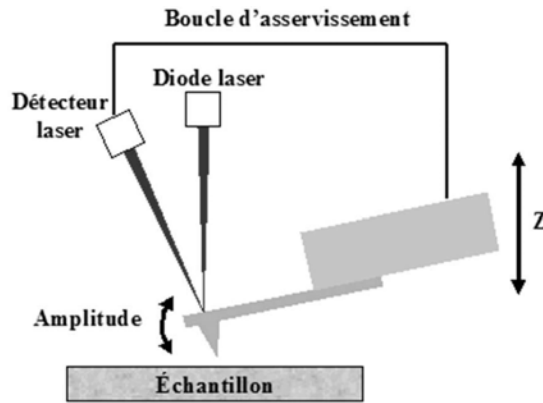


Figure 6 : Principe de fonctionnement de l'AFM

Ce mouvement du micro-levier est détecté par l'intermédiaire du faisceau laser. Lors du balayage du faisceau de l'échantillon par la pointe, la mesure de la déviation verticale du micro-levier permet l'acquisition d'images morphologiques tridimensionnelles de très haute résolution. Grâce à une boucle d'asservissement, les images sont obtenues suivant l'axe z (Fig. 6). Cette technique apporte alors des résultats fidèles à la topographie de l'échantillon étudié.

Le mode utilisé (« tapping ») est un mode résonnant non linéaire avec de grandes amplitudes d'oscillations et où la position de la pointe est assez proche de la surface.

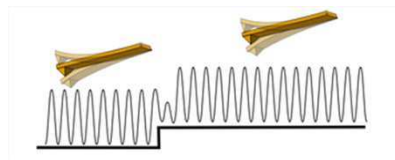


Figure 7 : Illustration du mode "tapping"

Précisément, le bras de levier oscille à sa fréquence de résonance. Le faisceau laser réfléchi révèle des informations sur les différences de hauteur repérées sur la surface de l'échantillon. La pointe dévie quand elle rencontre la surface. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur la surface ce qui permet d'éviter la déformation de certains échantillons. L'avantage d'utiliser ce mode est d'avoir une résolution pour la plupart des échantillons de 1 nm à 5 nm.

Diffraction des rayons X

Le principe de la diffraction des rayons X est basé sur les interactions des rayons X avec le nuage électronique des atomes (Fig. 8). La diffusion élastique est une des interactions possibles. Les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie, la même longueur d'onde. Lorsque les rayons X (quasi monochromatiques) frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible et interfèrent entre eux. Si les atomes sont

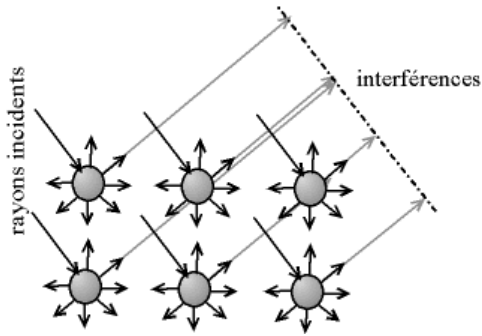


Figure 8 : Interférences des ondes diffusées. Phénomènes de diffraction

ordonnés, c'est à dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent) (Fig. 8) ou destructrices pour les autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment alors le phénomène de diffraction.

Lorsque les interférences sont constructives, les conditions sont respectées pour appliquer la loi de Bragg (Fig. 9):

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

d est la distance réticulaire c'est-à-dire la distance entre plans réticulaires, θ est l'angle formé par l'onde incidente et le plan d'atomes, n est un entier appelé ordre de diffraction, et λ la longueur d'onde des rayons X.

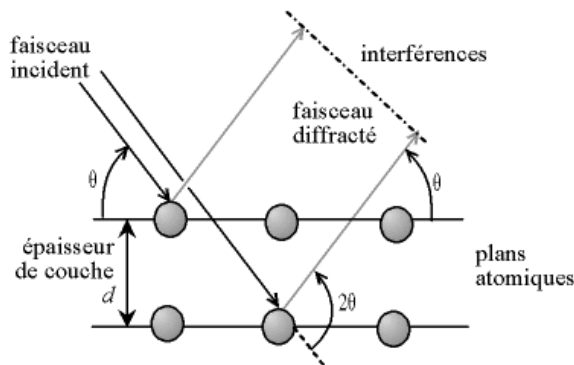


Figure 9 : Schéma illustrant la loi de Bragg lors d'interférences constructives.

A la lecture du diagramme ($I(\theta) = f(2\theta)$) (Fig. 10), la position des pics en fonction de 2θ , comparée avec les fiches de données, permettent de déterminer les phases cristallines. La nature de chaque matériau déposé ainsi qu'une présence de contamination peut être ainsi identifiée.

L'analyse des phases cristallines s'effectue par l'étude du réseau cristallin. Un réseau est un ensemble de nœuds en trois dimensions qui présente une périodicité spatiale (représentée par la loi de Bragg). Par les trois nœuds non colinéaires passe un « plan réticulaire ». L'ensemble des nœuds se répartit alors dans une famille de plans parallèles équidistants de « d » (distance réticulaire). Il existe une infinité de famille de plans réticulaires où sont répartis l'ensemble des nœuds. Chaque famille de plans réticulaires est repérée par les indices de Miller, notés (hkl) (Fig. 10).

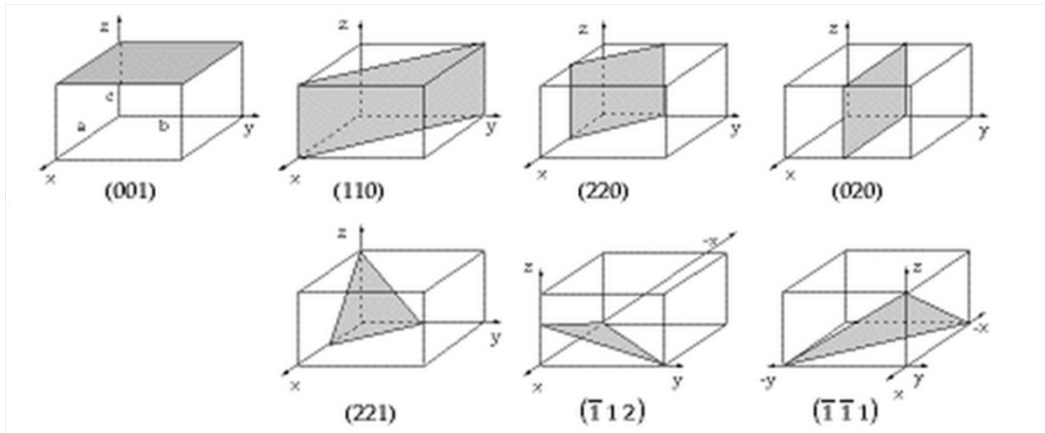


Figure 10 : Divers plan remarquables et leurs indices de Miller

La distance réticulaire est définie par : $d_{hkl} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{n}}{h} = \frac{\vec{b} \cdot \vec{n}}{k} = \frac{\vec{c} \cdot \vec{n}}{l}$

Ou encore $d_{hkl} = \frac{1}{d^*}$ avec $\vec{d}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

Le carré de cette norme s'obtient en multipliant scalairement d^* par lui-même

$$(d^*)^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma + 2klb^*c^* \cos \alpha + 2hla^*c^* \cos \beta$$

Par exemple, pour le réseau orthorhombique: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$a^* = 1/a \quad b^* = 1/b \quad c^* = 1/c$$

$$\text{Et } d_{hkl} = 1/\sqrt{(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)}$$

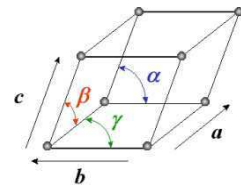
Et dans le cas cubique : $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ donc

$$d_{hkl} = a/\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

Les directions d'interférences constructives données par la relation de Bragg ne dépendent que des paramètres de la maille et de la longueur d'onde utilisée. Par contre, les valeurs des intensités diffractées dépendent, elles, de la nature et la position des atomes et de la structure.

La lecture du diffractogramme $I(\theta) = f(2\theta)$ apporte de nombreuses informations sur l'échantillon à étudier.

Par exemple, la forme des pics représentée par le facteur de forme renseigne sur la taille et la forme du cristal. Les fluctuations de la distance réticulaire (étudiée par la variation en 2θ) déterminent le calcul des contraintes internes. Plus précisément, l'intensité diffractée s'exprime par :



$$I_{hkl} = K.L.A.m_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2$$

K est de facteur de proportionnalité qui dépend de la longueur d'onde utilisée et de l'échantillon.

L est le facteur de Lorentz qui dépend de la géométrie de la technique expérimentale utilisée. P est le facteur de polarisation.

A est le facteur de transmission.

m_{hkl} est le facteur de multiplicité. Il indique le nombre de familles de plans réticulaires qui ont même valeur de structure et mêmes valeurs de θ , et donc qui contribuent toutes, de façon générale, à la même raie.

$|F_{hkl}|$ est le module du facteur de structure. Il dépend du nombre d'atomes de « type j » dans le réseau de translation, du facteur de diffusion de l'atome j (relié au nombre d'électrons), à l'agitation thermique et isotrope de l'atome j, et aux coordonnées de cet atome.

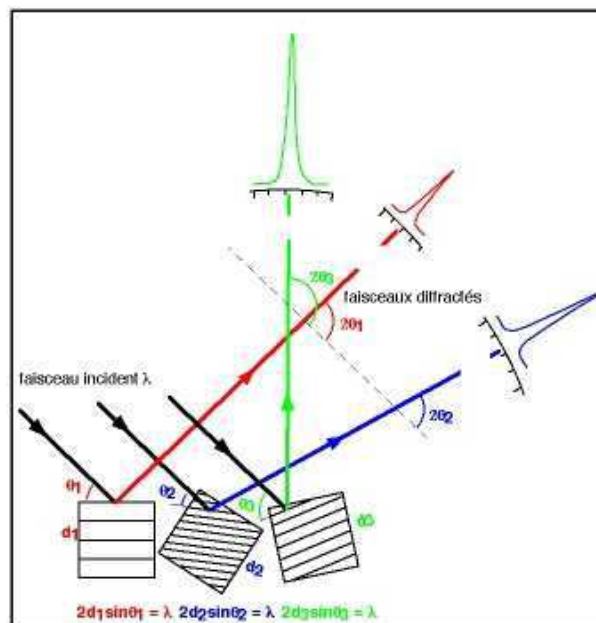


Figure 11 : Géométrie des faisceaux diffractés.

Le diffractomètre utilisé est en géométrie Bragg-Brentano. La source à rayons X se situe le cercle de focalisation. Le faisceau diffracté converge vers le détecteur. Les réflexions collectées sont celles de plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. Lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en 2θ par rapport à la direction incidente. Sur ce type de diffractomètre, d'une mesure à l'autre il peut y avoir une incertitude sur l'origine des valeurs de 2θ (défaut « zéro ») qui introduit un décalage identique $\Delta 2\theta(^{\circ})$ sur les positions des raies.

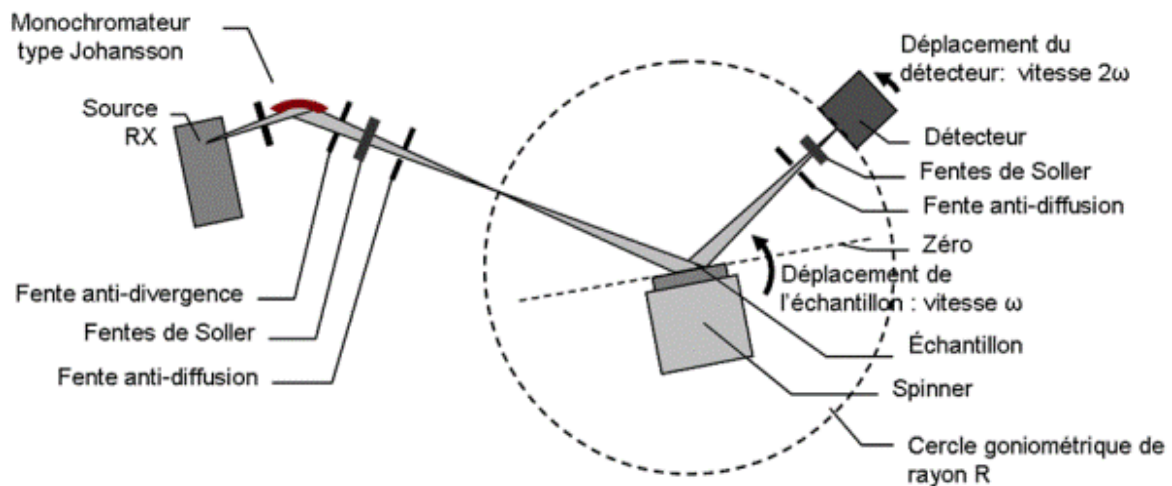


Figure 12 : Schéma de principe d'un diffractomètre à poudre en géométrie Bragg-Brentano

Analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

L'analyse EDS est une technique complémentaire à la diffraction des rayons X. Elle permet d'identifier les éléments chimiques que constituent nos couches.

Le détecteur EDS est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé. Un analyseur multicanaux permet de classer le nombre d'événements en fonction de leur énergie et donc de reconstituer le spectre d'émission de l'échantillon. La rencontre entre le faisceau électronique incident et les atomes de la surface de l'objet génère des photons X, captés par un détecteur. Un élément donné émet des photons X caractérisés par leur énergie car chaque émission correspond à une transition électronique entre niveaux de cœur de l'atome. Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie. Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée sur la surface de l'échantillon. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. Suivant l'énergie du faisceau, l'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. Une contrainte de cette technique est que la profondeur analysée est de l'ordre du micron, ce qui peut poser des problèmes particuliers pour l'analyse de couches trop minces. Si l'énergie du faisceau d'électrons n'est que peu supérieure à celle d'une raie d'émission, celle-ci ne sera émise qu'avec un faible rendement.

Spectroscopie UV/ visible

L'appareil mesure l'intensité de la lumière en fonction de la longueur d'onde sur un spectre de 175 à 3300 nm. C'est un spectrophotomètre à doubles faisceaux. Il compare quasi-instantanément l'intensité de deux faisceaux lumineux suivant deux parcours distincts, dont l'un traverse un milieu de référence et l'autre l'échantillon à analyser (Fig. 13).

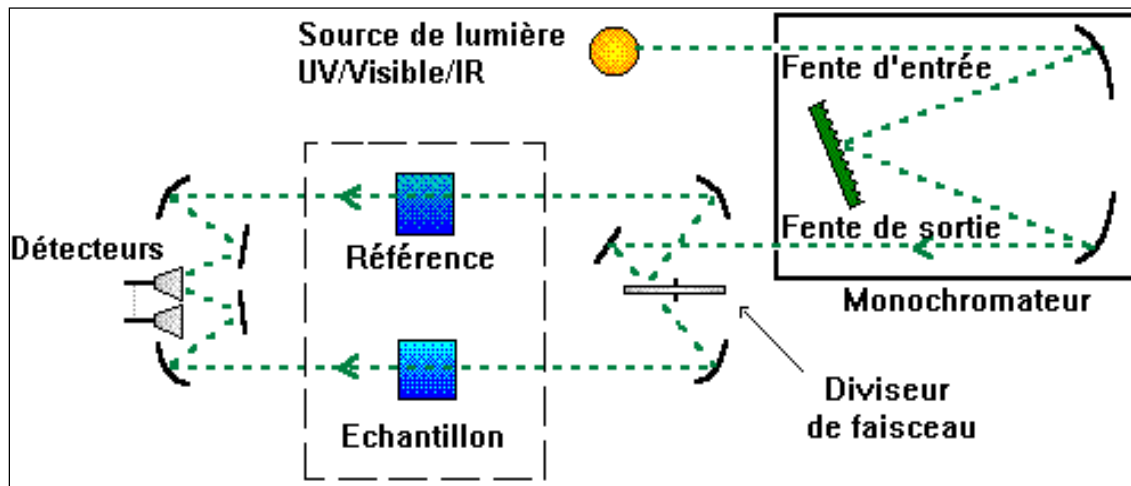


Figure 13 : Schéma de principe du spectromètre visible, proche-infrarouge

Les éléments principaux du spectromètre sont ses deux sources de rayonnement (une lampe de deutérium pour l'UV et une lampe halogène pour la gamme visible proche-infrarouge). Il est aussi constitué d'un monochromateur à réseau double, d'un système optique mettant en forme le faisceau et permettant le fonctionnement en mode « double-faisceau » et de deux détecteurs (un photomultiplicateur Multialkali de 175 à 860 nm et une photodiode au Sulfure de Plomb de 860 à 3300 nm).

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectromètre à transformée de Fourier est constitué d'une source lumineuse, d'un interféromètre, de capteurs photosensibles et d'un convertisseur analogique numérique. Le faisceau sortant de l'interféromètre est réfléchi vers l'échantillon (Fig. 14). Il arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur donne un interférogramme, puis suite au traitement par la transformée de Fourier inverse, le logiciel Spectrum calcule directement le spectre.

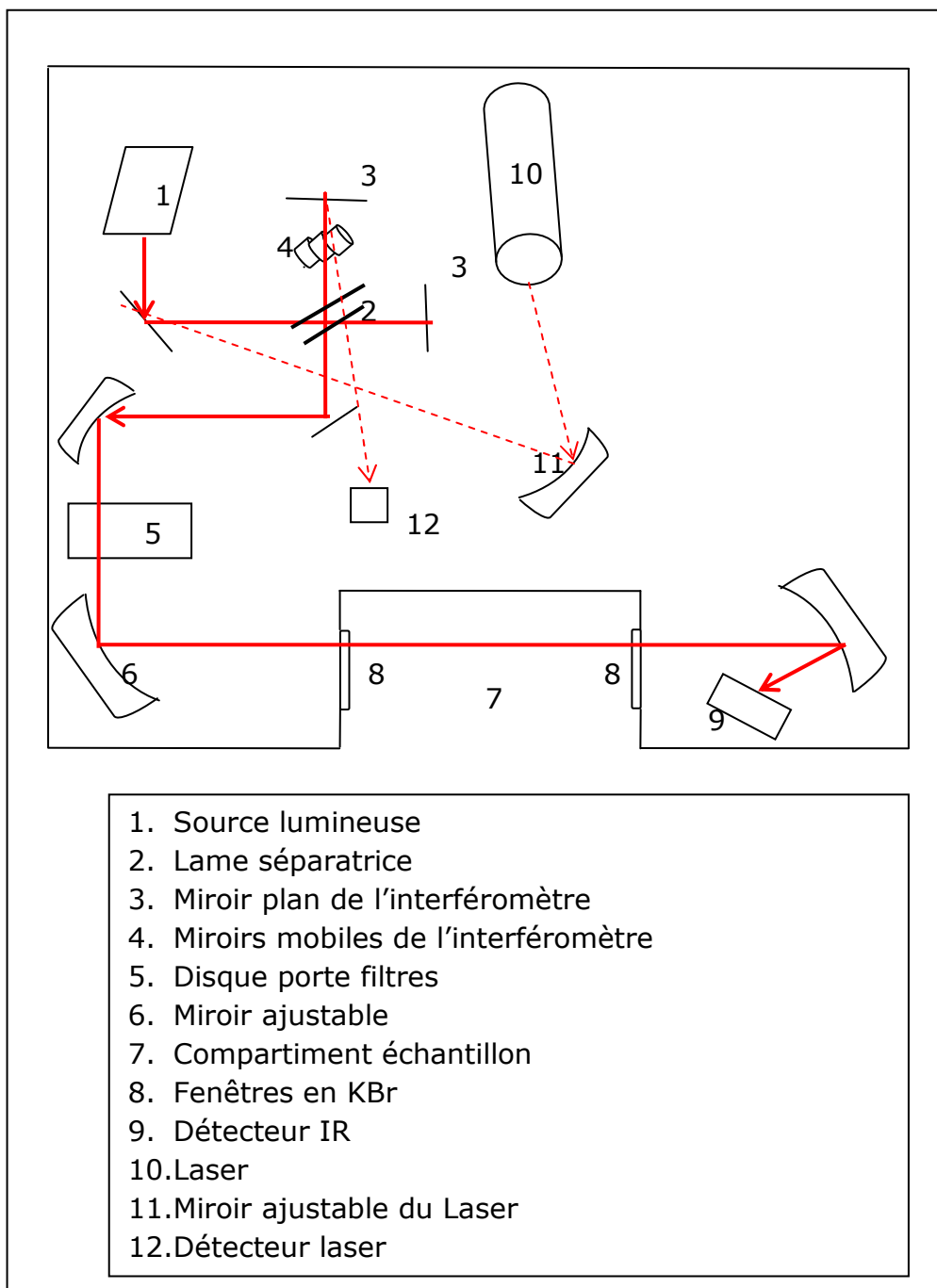


Figure 14 : principe de fonctionnement du spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IR TF)

L'un des éléments clés des spectromètres à transformée de Fourier est l'interféromètre de Michelson (Fig. 15). Il est constitué de deux miroirs plans réticulaires, l'un mobile et le second fixe et de deux lames parallèles identiques inclinées à 45° sur l'axe de propagation.

Un faisceau parallèle de radiation issu de la source est dédoublé par la séparatrice en un faisceau transmis d'intensité I_m vers le miroir mobile, et un faisceau d'intensité I_f vers le miroir fixe. Ces deux faisceaux traversent à

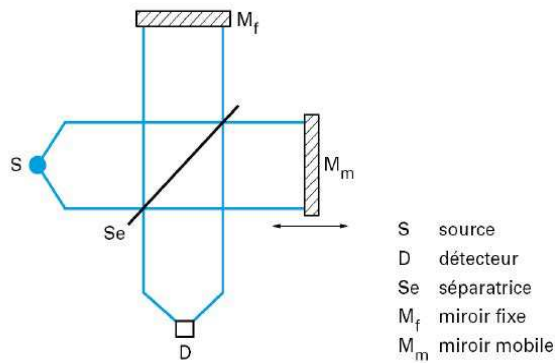


Figure 15 : interféromètre de Michelson

nouveau la séparatrice et en émergent avec des amplitudes identiques en interférant entre eux. Le faisceau résultant traverse l'échantillon et est recueilli par le détecteur qui en mesure l'intensité globale. Si la distance entre le miroir mobile et la séparatrice par rapport à la distance entre le miroir fixe et la séparatrice sont différentes, alors les deux faisceaux sont en déphasage. Le signal obtenu au cours du temps par

le détecteur se traduit sous la forme d'un interférogramme.

$$I = F(\delta)$$

δ étant la différence de trajet optique entre les deux faisceaux.

Lorsque $\delta=0$, les intensités s'additionnent au niveau du détecteur quelque soit la longueur d'onde. En revanche, lorsque $\delta \neq 0$, un déphasage apparaît entre les deux voies. Les interférences sont constructives ou destructives suivant la longueur d'onde. Il faut alors convertir l'interférogramme $I=F(\delta)$ en spectre $I=F(\lambda)$

$$I(\delta) = I(\nu)[1 + \cos(2\pi\nu\delta)]$$

$$I(\delta) = I(\nu) + V(\delta)$$

Où $I(\nu)$ est l'intensité du flux, indépendante de δ . $V(\delta)$ est l'intensité du flux mesuré. Le signal $I(\nu)$ qui fournit le spectre est extrait de l'interférogramme par la transformée de Fourier de $V(\delta)$

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta$$

Tout point de l'interférogramme contient des informations sur toutes les longueurs d'onde du spectre.

Premièrement, l'interférogramme référence est mesuré. La courbe d'énergie référence après la transformée de Fourier est stockée. Ensuite, nous mesurons l'interférogramme de l'échantillon où sa courbe énergie après la transformée de Fourier est stockée (Fig.16). Le calcul point par point est le rapport entre ces deux courbes d'énergie $\frac{I_{ech}(\nu)}{I_{ref}(\nu)}$

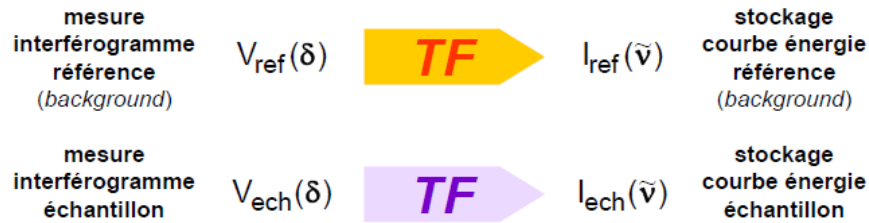


Figure 16 : Schéma du principe calculatoire d'une mesure

Ce spectromètre est doté d'une suppression atmosphérique. Cette fonction permet d'enlever l'absorption de CO₂ et H₂O présents dans l'air lors de l'acquisition de l'interférogramme de référence.

Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique qui permet d'évaluer les indices optiques quelle que soit l'épaisseur de la monocouche (contrairement à la méthode de l'enveloppe utilisée jusqu'alors). Elle peut aussi donner des indications sur l'épaisseur des couches. Suivant le modèle physique adopté, elle contribue également à définir la microstructure de la couche.

Cette technique d'analyse de surface et de structure est non destructive. La mesure est basée sur le changement d'état de polarisation d'une lumière initialement polarisée linéairement après sa réflexion sur la surface de l'échantillon.

Le faisceau incident est une onde électromagnétique plane polarisée linéairement arrivant sur l'interface entre deux milieux d'indices N_0 et N_1 (Fig. 17). Le champ électrique de l'onde incidente est la somme de deux composantes orthogonales : la première appelée polarisation p, d'amplitude complexe E_{ip} , est dans le plan d'incidence. La seconde appelée polarisation s, d'amplitude E_{is} est orthogonale au plan d'incidence.

Les coefficients de réflexion r_p et r_s correspondent respectivement aux polarisations p et s :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p|e^{i\delta_p} \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s|e^{i\delta_s}$$

$|r_p|$ et $|r_s|$ sont les modules. δ_p et δ_s sont les phases de r_p et r_s .

La réflectivité R_p pour la polarisation p, et la réflectivité R_s pour la polarisation s sont définies par les relations :

$$R_p = |r_p|^2 \quad \text{et} \quad R_s = |r_s|^2$$

Pour un échantillon semi-infini, d'après les lois de Fresnel et Descartes :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1}$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1}$$

N_0 et N_1 sont les indices de réfraction complexes des milieux 0 et 1 respectivement.

Après la réflexion de l'onde électromagnétique sur la surface, celle-ci se transforme en onde de polarisation elliptique (Fig. 17).

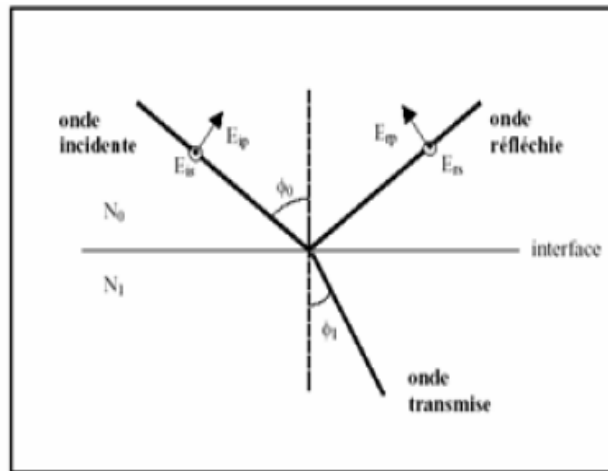


Figure 17 : Polarisation elliptique de la lumière réfléchie

L'ellipsomètre consiste à analyser cette ellipse de polarisation par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion parallèle (p) et perpendiculaire (s).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Entrainant : $\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$

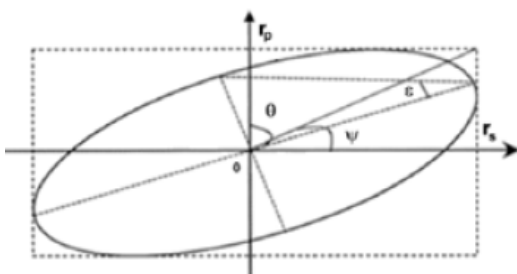


Figure 18 : Etat de polarisation d'un faisceau lumineux traversant un dioptre

Où Ψ et Δ sont les angles ellipsométriques. Ces deux paramètres permettent d'obtenir les propriétés optiques du système réfléchissant. L'ellipticité ϵ (Fig.18) est donnée par le rapport du grand axe et du petit axe. $\tan \Psi$ est liée à ce rapport. Φ est l'angle de rotation entre le grand axe et l'axe de polarisation P ; Δ est lié à cet angle de rotation.

Les propriétés optiques du système réfléchissant résultent de la mesure des deux paramètres ellipsométriques Ψ et Δ

$$N_1 = N_0 \tan \Phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2 \Phi_0}$$

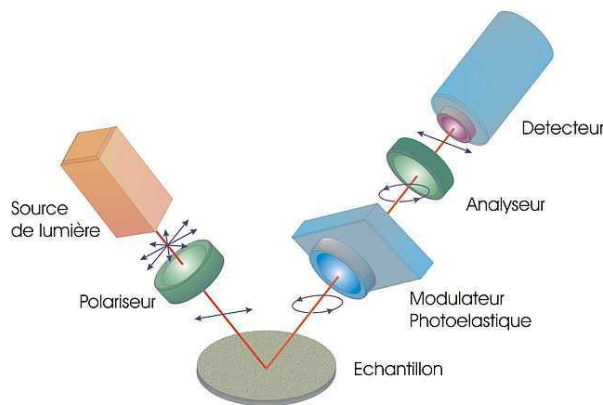
Φ_0 est l'angle d'incidence, Φ_1 l'angle de réflexion. N_0 est l'indice de réfraction complexe du milieu extérieur et N_1 , le coefficient de réflexion complexe de l'échantillon.

En utilisant des modèles physiques appropriés, l'ellipsométrie peut aider à déterminer si une couche est rugueuse ou non ou encore si la couche est inhomogène ou non (loi de mélange de type de Bruggeman par exemple équation ci-dessous). Pour cela, une certaine quantité de vide est introduite dans la couche de matériau d'indice de réfraction n .

$$\gamma \left(\frac{n^2 - n_{eff}^2}{n^2 + 2n_{eff}^2} \right) + (1 - \gamma) \left(\frac{n_{air}^2 - n_{eff}^2}{n_{air}^2 + 2n_{eff}^2} \right) = 0$$

γ est le taux de remplissage, il correspond au pourcentage de vide à simuler. n est l'indice de réfraction du matériau, n_{eff} l'indice effectif et $n_{air}=1$ l'indice de l'air qui peut aussi être l'indice du milieu mélangé à l'indice du matériau recherché.

Un ellipsomètre est constitué d'une source, d'un polariseur, d'un modulateur photoélastique, d'un analyseur et d'un détecteur. Il est possible de mesurer par angle variable (VASE : par Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry). Pour chaque angle, les interférences se situent sur des longueurs d'onde différentes. Le fait d'effectuer les simulations suivant plusieurs angles permet d'affiner le résultat et de diminuer fortement l'erreur sur le calcul de l'épaisseur de la couche.



Ellipsomètre à modulation de phase

Figure 19 : Schéma de principe d'un ellipsomètre

En résumé, l'ellipsométrie est un outil de caractérisation identifiant à la fois des propriétés optiques et physiques des monocouches. Seulement, c'est une méthode indirecte qui dépend des modèles physiques (de structure) pensés et du choix du modèle de dispersion. Un mauvais modèle ou un modèle inapproprié donnera toujours un résultat. C'est pourquoi des caractérisations avec d'autres techniques sont nécessaires afin de confirmer ou non les modèles physiques élaborés.

Annexe 3 : Fiches techniques des matériaux

Germanium

Bande de transparence :	1,7 - 23 μm
Indice de réfraction :	$n = 4,3 - 4,4$ à $\lambda = 1,7 \mu\text{m}$ $n = 4,2 - 4,4$ à $\lambda = 2 \mu\text{m}$ $n = 4 - 4,1$ à $\lambda = 10 \mu\text{m}$
Densité :	$5,4 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion :	937°C
Vitesse d'évaporation :	$< 5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$
Technique d'évaporation :	Evaporation par canon à électrons
Température du substrat conseillée :	$< 200^\circ\text{C}$

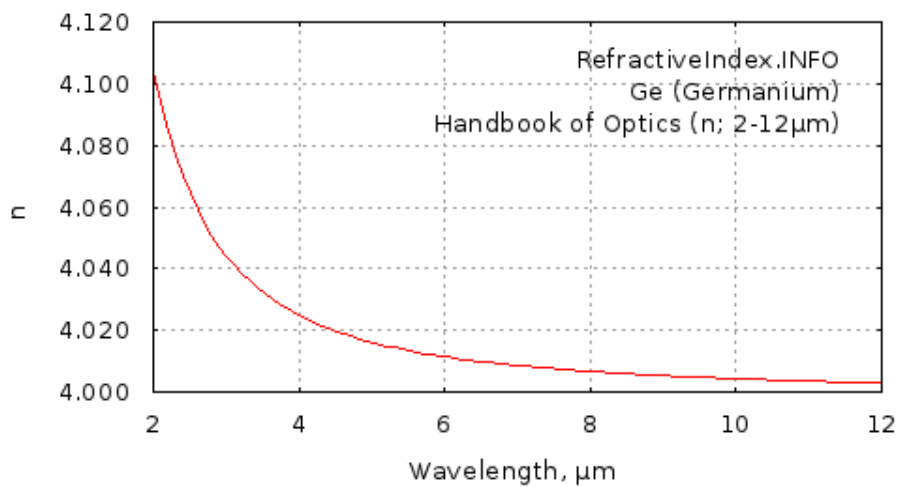


Figure 20 : indice de réfraction théorique du germanium

CaF₂

Bande de transparence : 0,13 - 10 μm

Indice de réfraction :
n = 1,49 à λ = 0,2 μm
n = 1,43 à λ = 0,55 μm
n = 1,31 à λ = 9,43 μm

Densité : 3,18 g/cm³

Température de fusion : 1360°C

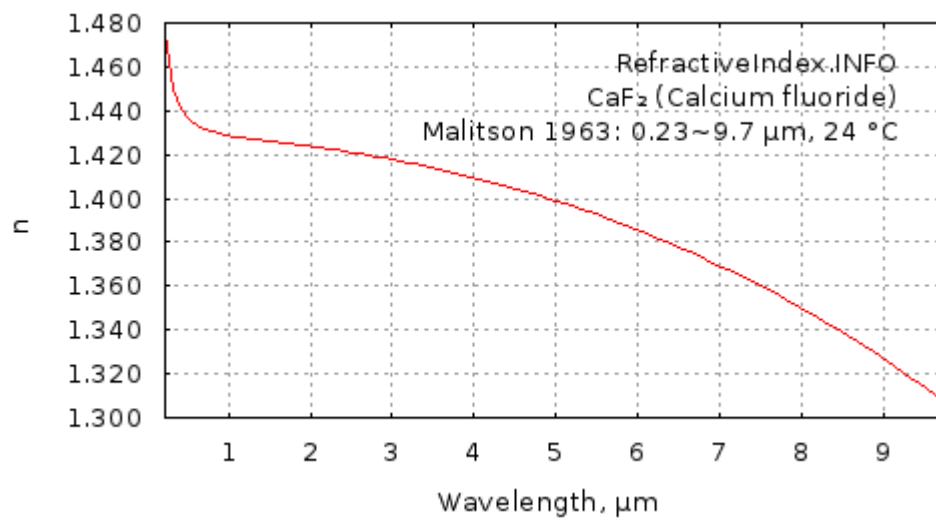


Figure 21 : indice de réfraction théorique du CaF₂

YF₃

Bande de transparence :	0,19 - 12 μm
Indice de réfraction :	$n = 1,5 - 1,65$ à $\lambda = 0,2 \mu\text{m}$ $n = 1,48 - 1,52$ à $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$ $n = 1,28 - 1,42$ à $\lambda = 10 \mu\text{m}$
Densité :	$4,8 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion :	1155°C
Vitesse d'évaporation :	$0,5 - 1,5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$
Technique d'évaporation :	Evaporation par canon à électrons
Température du substrat conseillée :	$150^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$

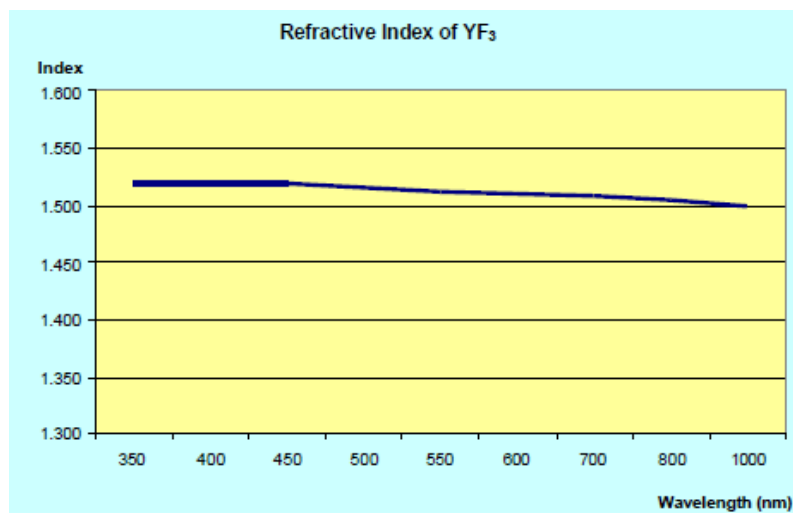


Figure 22: Indice de réfraction théorique d'une monocouche de YF₃

BaF₂

Bande de transparence :	0,25-15 μm
Indice de réfraction :	$n = 1,51$ à $0,26 \mu\text{m}$ $n = 1,47 - 1,48$ à $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$ $n = 1,33 - 1,42$ à $\lambda = 10 \mu\text{m}$
Densité :	$4,9 \text{ g/cm}^3$
Température de fusion :	1280°C
Vitesse d'évaporation :	$1,5-5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$
Technique d'évaporation :	Evaporation par canon à électrons
Température du substrat conseillée :	$> 200^\circ\text{C}$

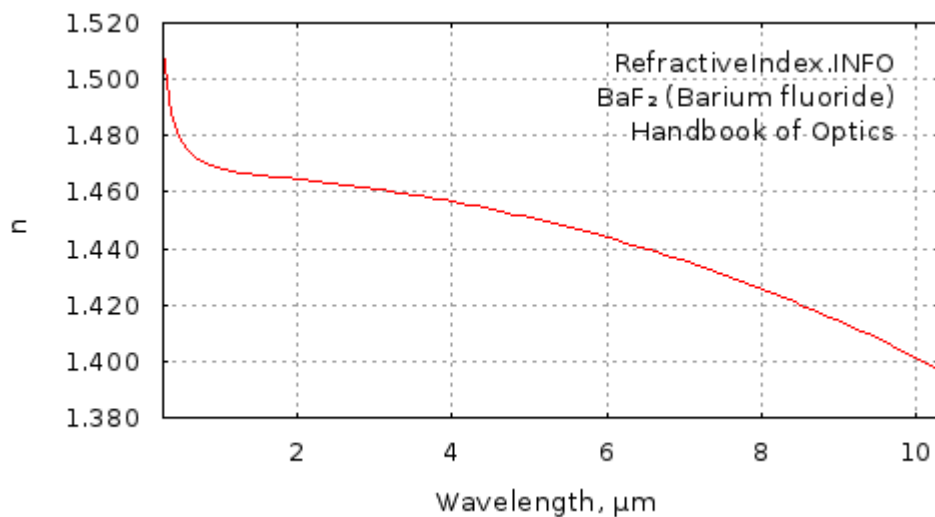


Figure 23 : Indice de réfraction théorique d'une monocouche de BaF₂

SiO₂

Bande de transparence :	0,25-5 μm
Indice de réfraction :	n = 1,48 à λ = 0,4 μm n = 1,45 à λ = 1,4 μm
Densité :	2,17 g/cm ³
Température de fusion :	1700°C
Vitesse d'évaporation :	2 Å.s ⁻¹
Technique d'évaporation :	Evaporation par assistance ionique, pulvérisation, ou sur substrat à haute température Dans une atmosphère réactive en oxygène

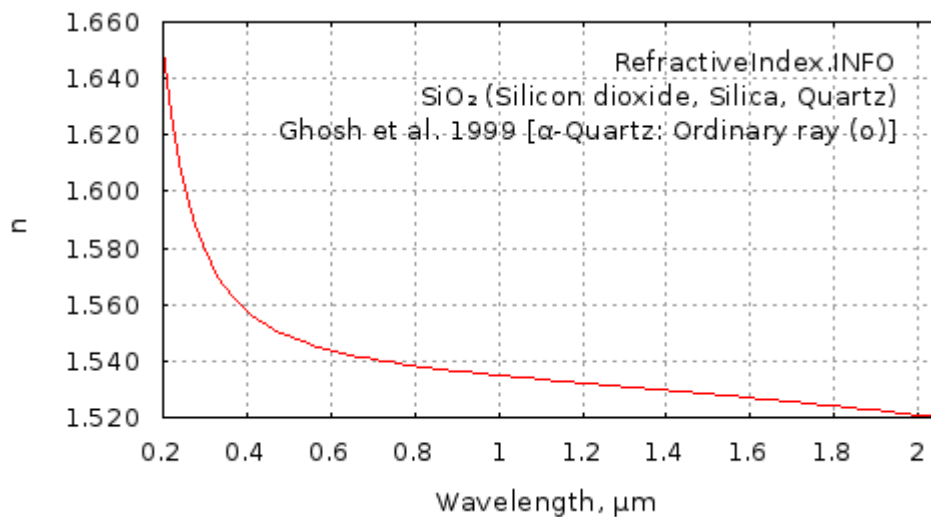


Figure 24 : indice de réfraction théorique du SiO₂

TiO₂

Bande de transparence :	0,4 -5 μm
Indice de réfraction :	n = 2,26 à λ = 0,7 μm n = 1,2 à 1 et λ = 1,2 μm
Densité :	4,29 g/cm ³
Température de fusion :	1640°C
Vitesse d'évaporation :	3 - 5 Å.s ⁻¹
Technique d'évaporation :	Evaporation par assistance ionique, pulvérisation, ou sur substrat à haute température Dans une atmosphère réactive en oxygène.
Température du substrat conseillée :	250°C

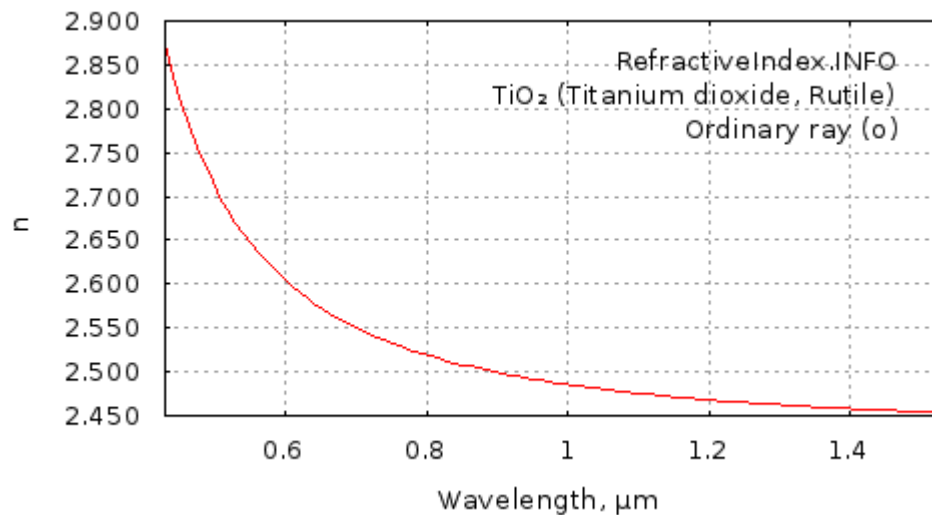


Figure 25 : Indice théorique du TiO₂

Annexe 4 Récapitulatif Fiches de Données et Sécurité

Germanium

N° CAS	7440-56-4
Identification des dangers :	Provoque une irritation cutanée Provoque une sévère irritation des yeux Peut irriter les voies respiratoires
Equipements de protection :	Lunettes de sécurité Gants

CaF₂

N° CAS	7789-75-5
Identification des dangers :	Irritation mécanique éventuelle des yeux, de la peau, du nez et de la gorge
Equipements de protection :	Lunette de protection Gants

YF₃

N° CAS	13709-49-4
Identification des dangers :	Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
Equipements de protection :	Lunettes de protection Gants

BaF₂

N° CAS	7787-32-8
Identification des dangers :	Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau
Equipements de protection :	Lunettes de protection Gants

SiO₂

N° CAS :

60676-86-0

Identification des dangers :

Classé non dangereux

TiO₂

N° CAS

13463-67-7

Identification des dangers :

Classé non dangereux

Les poussières peuvent provoquer éventuellement une irritation mécanique des yeux, de la peau, du nez et de la gorge

Résumé

Les travaux de cette thèse concernent l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur la microstructure et les propriétés optiques de monocouches dans le but de réaliser des filtres optiques particuliers commercialisables. La méthode de dépôt utilisée est l'évaporation par canon à électrons avec assistance ionique.

L'un des deux projets a été de vérifier la faisabilité de filtres optiques infrarouges dans la gamme [2-15] μm avec des matériaux non toxiques. Les monocouches des trois fluorures étudiées ont montré des comportements différents suivant les conditions de dépôt, notamment suivant la température du substrat qui influe fortement sur leur microstructure. L'association du BaF_2 au germanium, avec des réglages optimisés, montre pour différents filtres réalisés des résultats proches de la théorie. Ces filtres sont donc commercialisables.

Le second projet a été de développer une machine de dépôt dans le but de pouvoir réaliser des filtres complexes d'une centaine de couches d'épaisseur variable (de 15 à 300 nm) associant des monocouches de TiO_2 à des monocouches de SiO_2 . L'étude de l'influence des paramètres de dépôts (pression, assistance ionique, préchauffage du matériau) au travers différentes caractérisations (MEB, AFM, ellipsométrie) a permis une optimisation des réglages de l'enceinte de dépôt plus efficace et adaptée en fonction des spécifications des filtres optiques à réaliser. Puis, une étude ellipsométrique poussée de l'indice de réfraction des monocouches de TiO_2 en fonction de leur épaisseur a conduit à une nette évolution des résultats pour la réalisation du filtre complexe.

Mots clés : *filtre optique, couches minces, évaporation, assistance ionique, ellipsométrie spectroscopique, TiO_2 , SiO_2 , germanium, YF_3 , CaF_2 , BaF_2*

Abstract

This thesis deals the study of deposition conditions 'effect on the microstructure and optical properties of monolayers in order to achieve marketable optical filters, with particular specifications. All filters and monolayers were deposited by ion-assisted electron-beam evaporation technique.

One of the two projects was to test the feasibility of infrared optical filters in the range [2-15] μm with non-toxic materials. The study of monolayers of three fluorides showed different behaviors depending on the deposition conditions especially as a function of the substrate temperature that affects their microstructure. For different filters realized, the association of BaF_2 with germanium, settings of deposition optimized, shows results close to the theory and these filters are marketable.

The second project was to develop a deposition chamber in order to realize complex filters built with one hundred layers of variable thickness (15 to 300 nm) associating monolayers of TiO_2 with monolayers of SiO_2 . The study of the influence of deposition parameters (pressure, ionic assistance, preheating of material) through different characterizations (SEM, AFM, ellipsometry) allowed the optimization of deposition's parameter settings more effective, and adapted according to the specifications of the optical filters to realize. Then, an ellipsometric advanced study of the refractive index of TiO_2 monolayers depending on their thickness led to a significant change in results for the realization of complex filter.

Keywords: *optical filter, thin films, ion-assisted electron-beam evaporation, spectroscopic ellipsometry, TiO_2 , SiO_2 , germanium, YF_3 , CaF_2 , BaF_2*