



HAL
open science

Etude théorique et expérimentale des relations architecture – propriétés optiques de films minces d'oxyde de tungstène pulvérisés par GAD

Cédric Charles

► **To cite this version:**

Cédric Charles. Etude théorique et expérimentale des relations architecture – propriétés optiques de films minces d'oxyde de tungstène pulvérisés par GAD. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2013. Français. NNT : 2013BESA2022 . tel-01063023

HAL Id: tel-01063023

<https://theses.hal.science/tel-01063023>

Submitted on 16 Sep 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.

SPIM

Thèse de Doctorat

UFC

école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

**Etude théorique et expérimentale des relations
architecture-propriétés optiques de films minces d'oxyde
de tungstène pulvérisés par GLAD**

CHARLES Cédric

THESE

Présentée à l'U.F.R. Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Franche-Comté

Spécialité :

Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques

par

Cédric CHARLES

Étude théorique et expérimentale des relations architecture – propriétés optiques de films minces d'oxyde de tungstène pulvérisés par GLAD

Soutenue le 7 février 2013 devant la commission d'examen

Président :

Luc IMHOFF, Professeur, Université de Bourgogne

Rapporteurs :

Jean-Pol VIGNERON, Professeur, Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix, Namur

Bruno GALLAS, Chargé de Recherche au CNRS HDR, Institut des NanoSciences de Paris

Examineurs :

Oksana BANAKH, Professeur, Institut des Microtechnologies Appliquées, La Chaux-de-Fonds

Alexandre VIAL, Maître de Conférences HDR, Université de Technologie de Troyes

Directeurs de thèse :

Nicolas MARTIN, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques (ENSMM), Besançon

Michel DEVEL, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques (ENSMM), Besançon

**Etude théorique et expérimentale
des relations architecture-propriétés
optiques de films minces d'oxyde
de tungstène pulvérisés par GLAD**

CHARLES Cédric

Préface

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux entrepris au sein de l'Institut FEMTO-ST sur l'étude et la compréhension des propriétés physiques (mécaniques, électriques, optiques...) des couches minces nanostructurées au cours des quinze dernières années. Il s'attache plus particulièrement à l'examen tant expérimental que théorique des propriétés optiques de couches minces en WO_3 déposées grâce à la technique GLAD et présentant des structures colonnaires, des zigzags ou des spires polygonales.

Malgré son indice optique légèrement plus faible que celui du TiO_2 , j'ai utilisé du WO_3 , car cela m'a permis d'obtenir des résultats expérimentaux originaux concernant les indices de réfraction et la biréfringence des couches minces élaborées, tout en permettant une première évaluation de l'influence du type de matériau utilisé, par comparaison avec les mesures analogues faites par les équipes canadiennes avec du TiO_2 . La thèse présente de plus une originalité majeure dans le domaine expérimental : j'ai en effet réalisé la première mesure de biréfringence planaire au sein de spires triangulaires et montré tout l'intérêt de ses spires pour obtenir un bon compromis entre propriétés mécaniques et propriétés optiques.

L'autre aspect de ma thèse portait sur la réalisation de modèles numériques possédant une précision suffisante pour pouvoir aider à la conception de divers dispositifs accordables (filtres, ...). J'ai pour cela utilisé un outil déjà existant : le logiciel MEEP développé par le MIT. La précision des résultats des simulations dépend dans ce cadre de la finesse de discrétisation des cellules élémentaires supposées se répéter de façon périodique dans le plan de la couche mince. J'ai toutefois pu montrer en comparant mes résultats expérimentaux avec ceux des simulations numériques, qu'il était possible de confronter favorablement les résultats fournis par les simulations FDTD avec ceux obtenus expérimentalement et même d'interpréter facilement nos résultats en utilisant un indice effectif relié à la porosité des couches minces. Compte tenu de ce bon accord, j'ai pu me lancer dans une étude théorique systématique de l'influence de tous les paramètres géométriques de nanostructures en forme de spires hélicoïdales, sur leurs propriétés de dichroïsme. Grâce à toutes les simulations réalisées, j'ai ainsi pu montrer, a priori pour la première fois pour des couches minces nanostructurées, qu'il doit être possible par un choix judicieux de ces paramètres expérimentaux de filtrer une onde possédant une polarisation circulaire donnée d'une onde possédant la polarisation circulaire opposée, avec une efficacité proche de 100%. Enfin dans la dernière partie concernant l'élaboration de filtres interférentiels adaptables, j'ai pu obtenir

d'autres résultats originaux grâce à des simulations montrant comment la déformation du réseau d'implantation des spires (carré, rectangulaire, hexagonal ou nid d'abeilles) permet de faire varier la transmission sélective de ces couches minces.

Il reste toutefois encore à confirmer de façon expérimentale tous les résultats originaux concernant la nanostructuration par des spires, sachant qu'une autre partie des résultats s'est révélée être en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par les équipes canadiennes.

Sommaire général

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Propriétés des couches minces nanostructurées	6
1.1 Principe général des dépôts en phase vapeur	6
1.1.1 Les dépôts PVD	6
1.1.2 Dépôt sous incidence oblique	8
1.2 La technique GLAD	9
1.2.1 Principe général.....	9
1.2.2 Croissance des films	10
1.2.3 Evolution de la technique GLAD	16
1.3 Architectures possibles	18
1.3.1 Structures à croissance inclinée	19
1.3.2 Structures à croissance verticale.....	20
1.3.3 Empilement de structures	22
1.4 Substrats pré-architecturés.....	23
1.5 Propriétés des couches minces	25
1.5.1 Propriétés mécaniques.....	25
1.5.2 Propriétés électriques	25
1.5.3 Propriétés optiques	25
1.6 Conclusion	27
Bibliographie.....	29
Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation structurale des couches	35
Minces	35
2.1 Conditions expérimentales.....	35
2.2 Vitesse de dépôt.....	37
2.3 Élaboration des couches minces	39
2.3.1 Colonnes inclinées.....	40
2.3.2 Zigzags	41
2.3.3 Chevrons.....	42
2.3.4 Spires	44
2.4 Caractérisation structurale.....	48
2.4.1 Observations MEB	49
2.4.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	52
2.5 Conclusion	55

Bibliographie.....	57
Chapitre 3 : Modélisation des couches minces	62
3.1 La méthode FDTD	62
3.2 Critère de stabilité.....	64
3.3 Le logiciel MEEP.....	65
3.3.1 Les dimensions dans MEEP.....	65
3.3.2 La cellule de calcul.....	66
3.3.3 La source électromagnétique	67
3.3.4 Les capteurs de flux.....	67
3.3.5 La structure étudiée	67
3.3.6 Le mésocentre de Franche-Comté	68
3.4 Modélisation sous MEEP de couches minces non structurées	68
3.4.1 Résolution.....	68
3.4.2. Transmission / réflexion en incidence normale	72
3.4.3 Transmission / réflexion par une couche mince déposée sur un substrat, en.....	74
incidence normale	74
3.4.4 Transmission / réflexion en incidence oblique.....	77
3.5 Modélisation sous MEEP de couches minces structurées	83
3.5.1 Colonnes inclinées	85
3.5.2 Zigzags	86
3.5.3 Chevrons.....	87
3.5.4 Spires	87
3.6 Conclusion	90
Bibliographie.....	91
Chapitre 4 : Caractérisations optiques des couches minces.....	95
4.1 Méthode de Swanepoel pour la mesure des paramètres des couches minces.....	95
4.2 Couches nanostructurées par des colonnes inclinées	99
4.2.1 Spectres en transmission.....	99
4.2.2 Indice de réfraction	100
4.2.3 Porosité	101
4.2.4 Coefficient d'extinction	105
4.2.5 Gap optique.....	106
4.2.6 Energie d'Urbach	108
4.2.7 Biréfringence	109

4.2.8 Simulation MEEP	114
4.3 Les chevrons	119
4.4 Biréfringence	122
4.5 Conclusion	124
Bibliographie.....	125
Chapitre 5 : Géométrie des spires et réponse optique	131
5.1 Les cristaux liquides.....	131
5.1.1 Mésophases.....	131
5.1.2 Les phases nématiques.....	132
5.1.3 Les phases smectiques	132
5.1.4 Les phases cholestériques	133
5.1.5 Propriétés optiques des cristaux liquides.....	134
5.2 Propriétés optiques des dépôts GLAD.....	135
5.3 Dichroïsme circulaire	138
5.4 Transmission sélective.....	141
5.5 Pouvoir rotatoire	143
5.6 Propriétés chirales des spires.....	146
5.7 Influence de l'indice de réfraction n	153
5.7.1. Variation de l'indice n	153
5.7.2. Structures inverses	157
5.8 Influence des paramètres géométriques	160
5.8.1 Influence du nombre de spires modélisées	160
5.8.2 Influence de l'angle de croissance β	165
5.8.3 Influence du pas P des spires	168
5.8.4 Influence de la forme des spires	171
5.9 Conclusion	175
Bibliographie.....	177
Chapitre 6 : Paramètre de croissance des spires et réponse optique.....	182
6.1 Modélisation de filtres interférentiels adaptables.....	182
6.2 Influence du paramètre d'écartement S	186
6.2.1 Le réseau carré	187
6.2.2 Le réseau rectangle	189
6.3 Influence du réseau d'implantation	192
6.3.1 Le réseau carré	193

6.3.2 Le réseau rectangulaire	195
6.3.3 Le réseau hexagonal	197
6.3.4 Le réseau en nid d'abeilles	198
6.4 Conclusion	203
Bibliographie.....	204
Conclusion générale et perspectives	205
Bibliographie.....	210
ANNEXE 1	211

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du département Micro Nano Sciences et Systèmes (MN2S) de l'Institut FEMTO-ST (Franche-Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique – Sciences et Technologies) de Besançon.

Je tiens avant tout à remercier chaleureusement Nicolas MARTIN et Michel DEVEL, mes deux directeurs de thèse pour leur accueil, leur encadrement et leurs conseils avisés. Je tiens à les remercier de m'avoir fait confiance tout particulièrement lorsqu'ils m'ont confié ce sujet de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers le professeur Jean-Pol VIGNERON et le professeur Bruno GALLAS pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse. J'exprime également ma sincère reconnaissance au professeur Oksana BANAKH, au professeur Luc IMHOFF ainsi qu'au professeur Alexandre VIAL pour avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

Je voudrais remercier l'équipe du ex-LMS pour leur accueil et leurs conseils au début de ma thèse ainsi que leur soutien par la suite. Parmi eux, je souhaiterais adresser mes chaleureux remerciements à Christine Millot pour son fantastique travail sur les images MEB qui émaille ce manuscrit. Je tiens tout particulièrement à adresser ma plus vive et ma plus sincère reconnaissance à Joseph GAVOILLE pour son humanité et surtout pour tout ce qu'il a fait durant ces dernières années.

J'adresse des remerciements appuyés à l'ensemble des membres du mésocentre de Calcul de Franche-Comté et tout particulièrement à Kamel MAZOUZI pour le soutien logistique et l'aide qu'il m'a apporté lors de ma prise en main et mon utilisation du cluster.

Je tiens à remercier, ici, Mariette JOBARD pour son humanité, le sérieux et le professionnalisme avec lequel elle gère le secrétariat de l'école doctorale.

Je remercie affectueusement tous ceux qui par leur paroles ou leurs actes ont contribué à la réussite de cette thèse et qu'il serait trop long de citer ici.

J'embrasse ma famille, ma chère et tendre et mes enfants pour leur soutien permanent et leur présence à mes côtés.

À ma famille,
à ma tendre femme et mes adorables enfants.

« Quand je serai grand, je penserai à quand j'étais petit »
Amélie Nothomb, *Le sabotage amoureux*.

Liste des symboles et abréviations

α : Angle de flux incident mesuré entre la ligne reliant le centre du substrat avec le centre de la source de vapeur et la normale au substrat.

$\alpha(\lambda)$: Coefficient d'absorption, fonction de la longueur d'onde.

β : Angle de croissance des colonnes inclinées, mesuré par rapport à la normale au substrat.

γ : Angle de balayage utilisé dans la méthode PhiSweep.

δ : Écartement entre deux structures inclinées.

ε présente deux significations selon les cas :

* Permittivité diélectrique.

* Écart entre valeur théorique et modélisée.

ε_{eff} : Permittivité diélectrique effective.

ε_0 : Permittivité diélectrique dans le vide.

θ présente deux significations selon les cas :

* Angle de tilt dans les cristaux liquides.

* Angle de rotation affiché par la direction de polarisation de l'onde après passage dans une structure chirale.

λ : Longueur d'onde.

λ_{inv} : Longueur d'onde du pic de sélectivité inverse affichée par les spires polygonales.

λ_0 : Longueur d'onde dans le vide.

λ_{pic} : Longueur d'onde du pic de sélectivité.

$\Delta\lambda$: Largeur de la bande sélective.

μ : Perméabilité magnétique.

μ_0 : Perméabilité magnétique dans le vide.

ν : Fréquence des photons.

ξ : Rotation angulaire entre chaque branche des spires polygonales.

π : Porosité des couches minces.

ρ : Rapport entre la biréfringence des spires et la biréfringence des colonnes.

φ : Angle ou vitesse de rotation du substrat autour de sa normale.

ω présente deux significations selon les cas :

* Fréquence angulaire de l'onde.

* Angle entre le rayon incident et la normal au substrat.

A, B, C, A', B', C', G : Constantes prenant différentes valeurs selon le cas considéré.

a : Distance caractéristique dans MEEP.

b : Largeur intrinsèque à mi-hauteur de la raie de diffraction dans le formule de Scherrer.

c possède deux signification selon le cas considéré :

* Vitesse de la lumière dans le vide.

* Côté du carré correspondant à la projection dans le plan XY des spires polygonales.

\vec{B} : Champs magnétique.

d : Diamètre des cylindres de modélisation.

D : Largeur des structures chevrons.

\vec{D} : Champs de déplacement électrique.

e : Épaisseur de la couche mince.

\vec{E} : Champs électrique.

E_g : Gap optique.

E_U : Énergie d'Urbach.

f : Fréquence de l'onde.

h possède deux significations selon le cas considéré :

* Hauteur des germes de croissance pour des substrats pré-architecturés.

* Constante de Planck.

\vec{H} : Excitation magnétique.

I_D : Intensité transmise par une couche mince pour une polarisation circulaire droite de l'onde.

I_G : Intensité transmise par une couche mince pour une polarisation circulaire gauche de l'onde.

k : Coefficient d'extinction.

\vec{k} : Vecteur d'onde.

K : Constante, prise égale à 0,94, dans la formule de Scherrer.

L : Longueur de chaque branche de spires polygonales.

n : Indice de réfraction de la couche mince.

n_X : Indice de réfraction de la couche mince dans la direction X.

n_Y : Indice de réfraction de la couche mince dans la direction Y.

Δn : Biréfringence des couches minces.

\bar{n} : Indice de réfraction moyen de la couche mince.

\vec{n} : Vecteur directeur de l'orientation des molécules au sein des cristaux liquides.

N : Nombre de structures.

p : Ordre d'interférence.

P : Pas des structures.

q possède deux significations selon le cas considéré :

* Nombre de branches constituant les spires polygonales.

* Fraction volumique occupée par le matériau au sein de la couche mince.

q_X : Débit injecté du matériau X.

r : Rayon des cylindres de modélisation.

R : Coefficient de réflexion en intensité de la couche mince.

R_a : Rugosité des couches minces.

S : Paramètre géométrique du réseau.

S_X : Écartement entre deux spires voisines dans la direction X.

S_Y : Écartement entre deux spires voisines dans la direction Y.

t : Temps de dépôt.

T : Coefficient de transmission en intensité de la couche mince.

$\% \Delta T$: Transmission sélective exprimée en pourcentage.

t_m : Taille moyenne des cristallites.

V_{mat} : Volume occupé par le matériau au sein des structures.

V_{tot} : Volume totale des structures.

MEB : Microscope électronique à balayage.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

DC : Dichroïsme circulaire.

DRX : Diffraction des rayons X.

FDTD : Finite-difference time-domain.

GLAD : GLancing Angle Deposition.

LPCD : Lumière polarisée circulaire droite.

LPCG : Lumière polarisée circulaire gauche.

MEEP : MIT Electromagnetic Equation Propagation.

MIT : Massachusetts Institute of Technology.

PML : Perfectly Matched Layers.

PR : Pouvoir rotatoire optique.

PVD : Physical Vapor Deposition.

SBD : Serial bideposition.

sccm : Standard cubic centimeters per minute.

TCR : Temperature Coefficient of the Resistivity.

Introduction générale

Présentes de plus en plus dans notre vie quotidienne, les couches minces constituent aujourd'hui la pierre angulaire d'un nombre considérable de technologies. Depuis les circuits imprimés jusqu'aux panneaux photovoltaïques en passant par les casques des pompiers, les couches minces ont envahi notre vie de tous les jours. L'immense gamme de propriétés qu'il est possible d'obtenir grâce à elles renvoie à des domaines aussi variés que l'optique, la biologie ou la mécanique. Au cours du XXème siècle, elles sont passées d'une curiosité de laboratoire à une industrie capable de générer des milliards d'euros de chiffre d'affaires.

Au sein de cette industrie, les micro- et nano-technologies connaissent, ces dernières années, une croissance très forte. De nombreuses percées tant technologiques que scientifiques ont permis de découvrir et d'exploiter de nouvelles propriétés à des matériaux pourtant déjà connus. Ces découvertes ont ainsi ouvert la voie à de nouveaux champs d'applications technologiques. Toutefois, l'exploitation de ces nouvelles technologies se heurte à un changement de comportement des propriétés physiques (mécaniques, électriques, optiques et magnétiques entre autre) dû à un passage aux échelles micrométriques et nanométriques des composants. L'étude et la compréhension du fonctionnement des matériaux à de telles échelles s'avèrent un objectif stratégique pour les milieux académiques et industriels. Cette thèse participe pleinement à cet objectif à travers l'étude des propriétés optiques de couches minces nanostructurées grâce à une technique de dépôt développée dans les années 90 appelée GLancing Angle Deposition ou technique GLAD.

La technique GLAD permet d'obtenir à partir du dépôt de matériaux déjà connus et étudiés de nouvelles couches minces dont les propriétés optiques, mécaniques et de conduction s'avèrent différentes de celles obtenues par des méthodes de dépôts conventionnelles. Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour but de mieux comprendre l'influence de la technique GLAD sur les propriétés optiques des couches minces nanoarchitecturées. Outre l'étude de l'influence des caractéristiques de dépôt sur les propriétés optiques, ils explorent une possibilité de modélisation des propriétés optiques selon la nanoarchitecture envisagée.

Cette technique offre la possibilité de produire deux types de croissance pour les nanostructures déposées : des structures à croissance inclinée et des structures à croissance verticale. Chacune d'entre elle résulte d'un mécanisme de dépôt particulier et exhibe des

propriétés optiques intéressantes. J'ai étudié expérimentalement et/ou théoriquement les propriétés optiques attachées aux deux types de croissances au cours de ma thèse à travers l'étude des propriétés optiques de colonnes inclinées, de zigzags et de spires polygonales.

En particulier, mes travaux ont montré l'intérêt d'étudier le dépôt de spires triangulaires tant par la biréfringence exhibée par de telles structures que par la transmission sélective qu'elles offrent vis-à-vis de la lumière polarisée.

Le premier chapitre présente les notions de base concernant les dépôts en phase vapeur avant d'exposer les principes généraux qui régissent les dépôts GLAD ainsi que les résultats les plus intéressants de la recherche internationale concernant leurs propriétés optiques, mécaniques et électriques.

Le deuxième chapitre discute de la façon de faire varier les conditions expérimentales de dépôt pour produire différents types de couches minces nanostructurées à la demande. Divers résultats de caractérisations structurales sont alors présentés pour confirmer que l'on obtient bien ce qui était prévu.

A travers la vérification des lois de Fresnel pour la réflexion et la réfraction d'une onde électromagnétique sur une couche mince diélectrique, le troisième chapitre présente MEEP, le logiciel de modélisation des propriétés optiques utilisé lors de ma thèse. Il définit également les paramètres des modélisations utilisées pour les diverses structures étudiées par la suite.

La caractérisation optique des couches minces déposées est l'objet du quatrième chapitre qui présente les principales constantes optiques générées par les structures colonnaires en WO_3 . Ce chapitre présente également une confrontation directe entre les résultats expérimentaux et le modèle MEEP développé au cours de la thèse.

Le cinquième chapitre met à profit des simulations réalisées avec MEEP, pour montrer comment l'influence de la géométrie des spires sur la réponse optique des couches minces peut être en partie comprise en traitant notamment le dichroïsme circulaire, la réflexion sélective et le pouvoir rotatoire des spires modélisées.

Pour finir, le sixième chapitre étudie l'influence de la variation des spires dans l'une ou l'autre des trois directions du plan. Il présente notamment l'importance de la géométrie d'implantation des spires sur la réponse optique des couches minces à travers la modélisation

de plusieurs réseaux d'implantation et la recherche des paramètres d'implantation optimum des structures hélicoïdales.

Sommaire

Chapitre 1 : Propriétés des couches minces nanostructurées	6
1.1 Principe général des dépôts en phase vapeur	6
1.1.1 Les dépôts PVD	6
1.1.2 Dépôt sous incidence oblique	8
1.2 La technique GLAD	9
1.2.1 Principe général.....	9
1.2.2 Croissance des films	10
1.2.3 Evolution de la technique GLAD.....	16
1.3 Architectures possibles	18
1.3.1 Structures à croissance inclinée	19
1.3.2 Structures à croissance verticale.....	20
1.3.3 Empilement de structures	22
1.4 Substrats pré-architecturés.....	23
1.5 Propriétés des couches minces	25
1.5.1 Propriétés mécaniques.....	25
1.5.2 Propriétés électriques	25
1.5.3 Propriétés optiques	25
1.6 Conclusion	27
Bibliographie.....	29

Figure 1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.	7
Figure 2 : Usure inhomogène d'une cible circulaire de chrome.	8
Figure 3 : Schéma de principe de dépôt utilisant un aimant rotatif excentré [3].	8
Figure 4 : Schéma de principe de la technique GLAD.	9
Figure 5 : Schéma de croissance colonnaire.	10
Figure 6 : Diagramme de a) Movchan et Demchishin [26] et b) Thornton [25].	11
Figure 7 : Diagramme d'Anders [28].	12
Figure 8 : Relations entre l'angle du flux incident α et l'angle de croissance colonnaire β	14
Figure 9 : Images MEB et simulées de couches minces de chrome à structure colonnaire et zigzag obtenues par dépôt GLAD.	16
Figure 10 : Schéma de principe de la technique PhiSweep [45].	17
Figure 11 : Schéma de principe de l'ombrage artificiel. Les spires les plus proches de l'objet ombrageant présentent une atrophie caractérisée par un pas P plus petit [53].	18
Figure 12 : Images MEB de colonnes inclinées déposées par pulvérisation cathodique a) de chrome pour $\alpha = 60^\circ$ [54], b) de WO_3 pour $\alpha = 60^\circ$	19
Figure 13 : Images MEB d'un zigzag déposé par pulvérisation cathodique a) de chrome pour $\alpha = 50^\circ$ [55], b) de WO_3 pour $\alpha = 70^\circ$ [56].	20
Figure 14 : Images MEB de 4, 6 et 8 spires carrées de silicium déposées grâce à la méthode phi-sweep sur un substrat architecturé de plots répartis selon un réseau carré [57].	21
Figure 15 : Images MEB de films de SiO_2 déposés pour différentes vitesses de rotation [58].	21
Figure 16 : Image MEB d'un réflecteur de Bragg réalisé par l'alternance de couches d'oxyde d'indium-étain réalisés par évaporation par faisceau d'électrons pour $\alpha = 75^\circ$ et $\alpha = -45^\circ$ [60].	22
Figure 17 : Image MEB d'un filtre rugueux obtenu par dépôt GLAD de silicium. Le film possède des structures alternativement réalisées à $\alpha = 86^\circ$ et $\alpha = 63^\circ$, tout en maintenant une vitesse de rotation constante $\varphi = 0,5 \text{ tr.s}^{-1}$ [61].	23
Figure 18 : Structuration du substrat par des plots répartis selon un réseau carré de paramètre géométrique $S = 200 \text{ nm}$	23
Figure 19 : Schéma de principe de l'implantation des germes de croissance sur substrats pré-architecturés.	24
Figure 20 : Biréfringence mesurée en fonction de l'angle de flux incident à $\lambda = 532 \text{ nm}$ pour des films de TiO_2 présentant différentes architectures : colonnes, zigzags et hélices [33].	26

Chapitre 1 : Propriétés des couches minces nanostructurées

Je définis dans ce premier chapitre la notion de couches minces nanostructurées. Après avoir présenté les dépôts en phase vapeur, je décris en détail la technique expérimentale utilisée au cours de ma thèse afin de nanostructurer les couches minces étudiées optiquement par la suite. Cette technique permet de déposer toute une gamme de structures complexes grâce à l'orientation contrôlée du substrat tout au long du dépôt. Les couches minces ainsi architecturées présentent des propriétés physiques (mécaniques, électriques et optiques) radicalement différentes de celles mesurées pour les matériaux massifs correspondants.

1.1 Principe général des dépôts en phase vapeur

Le principe de la pulvérisation sous vide [1] a été exposé pour la première fois par William Robert Grove au cours de l'année 1852. En réalisant des dépôts d'oxydes sous atmosphère gazeuse, Grove a montré dans son étude qu'il était possible de déposer une couche mince sur un substrat, ouvrant la voie à un nouveau domaine d'étude pour les sciences des matériaux.

On appelle communément couche mince le revêtement par un matériau d'un substrat au moyen d'une technique de dépôt sous vide ou par une autre méthode. Ce revêtement peut varier de quelques nanomètres à une centaine de microns. Les méthodes permettant d'obtenir ces dépôts sous vide sont divisées en deux grandes catégories : le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD en anglais pour chemical vapor deposition) et le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour physical vapor deposition). Au cours d'un dépôt CVD, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse qui génèrent le dépôt désiré à la surface du substrat par le biais d'une décomposition ou d'une réaction chimique à la surface du substrat, tandis que lors d'un dépôt PVD, on utilise la condensation sur le substrat de vapeurs constituées directement du matériau que l'on souhaite déposer.

1.1.1 Les dépôts PVD

Lors d'un dépôt PVD, deux techniques sont principalement utilisées pour former la phase gazeuse du matériau : la pulvérisation cathodique et l'évaporation. Nous n'évoquons ici que la pulvérisation cathodique qui repose sur le principe de l'éjection de matière d'une cible par les ions d'un plasma de gaz chimiquement inerte, maintenu entre la source (cible des ions du plasma) et le substrat devant recevoir le dépôt (Figure 1).

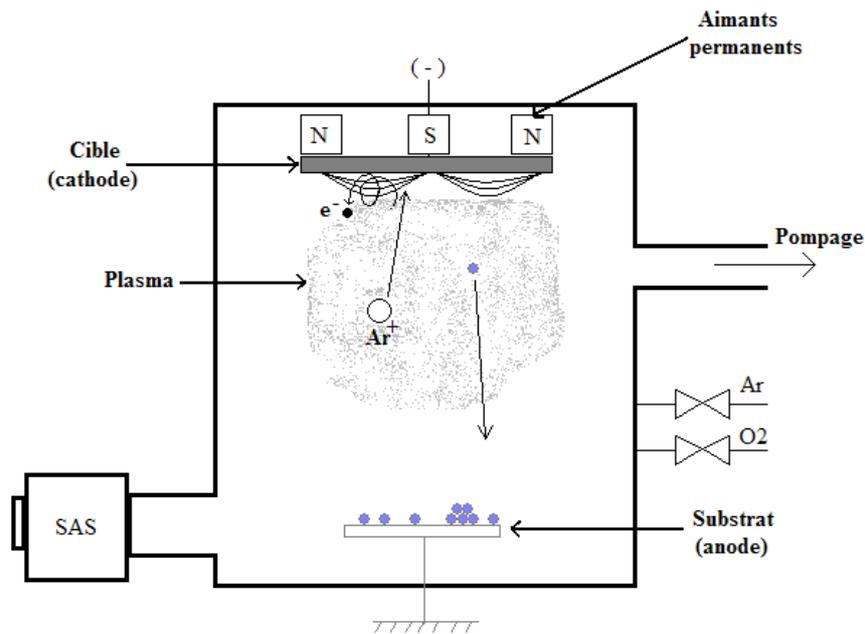


Figure 1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

On crée ce plasma en appliquant une différence de potentiel entre la cathode (la cible) et l'anode (le substrat). La différence de potentiel ionise le gaz inerte utilisé, typiquement de l'argon. Elle le rend ainsi conducteur. Le plasma est constitué des électrons, attirés par l'anode et des ions positifs Ar^+ attirés par la cathode. Le potentiel négatif, appliqué à la cible, contribue à accélérer les ions Ar^+ . Sous l'effet de l'impact, les atomes du matériau que l'on souhaite déposer sont éjectés de la cible. Ils se déplacent à l'intérieur de l'enceinte pour venir se condenser sur le substrat et former la couche mince (Figure 1). Afin d'améliorer la vitesse de dépôt, on recourt à l'effet magnétron. Ceci consiste à ajouter au champ électrique un champ magnétique autour de la cible, grâce à deux aimants permanents de polarités inverses situés sous la cible, de manière à piéger les électrons secondaires au voisinage de la cible afin qu'ils attirent encore mieux les ions Ar^+ . Ces aimants créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et orthogonal au champ électrique. La combinaison de ces deux champs donne naissance à des lignes de champs qui piègent les électrons secondaires. La force de Lorentz induite provoque, en effet, un mouvement hélicoïdal des électrons qui s'enroulent autour des lignes de champs, ce qui a pour conséquence d'augmenter considérablement la densité électronique à proximité de la surface de la cible et donc d'attirer encore mieux les ions Ar^+ . Grâce à ce procédé, la vitesse de dépôt peut être multipliée jusqu'à cinquante fois. L'effet magnétron permet aussi d'entretenir la décharge pour de plus faible pression de travail.

Malheureusement ce procédé à l'inconvénient d'induire une érosion inhomogène de la cible qui se traduit par une usure moins prononcée au centre et sur les bords de la cible que le long de l'anneau intérieur (Figure 2). On estime qu'en moyenne seulement 20 à 40% d'une cible est utilisée lors d'une pulvérisation à effet magnétron conventionnelle. Outre ce problème de rendement, on note également que le profil d'usure inhomogène peut induire des perturbations dans la qualité des dépôts.

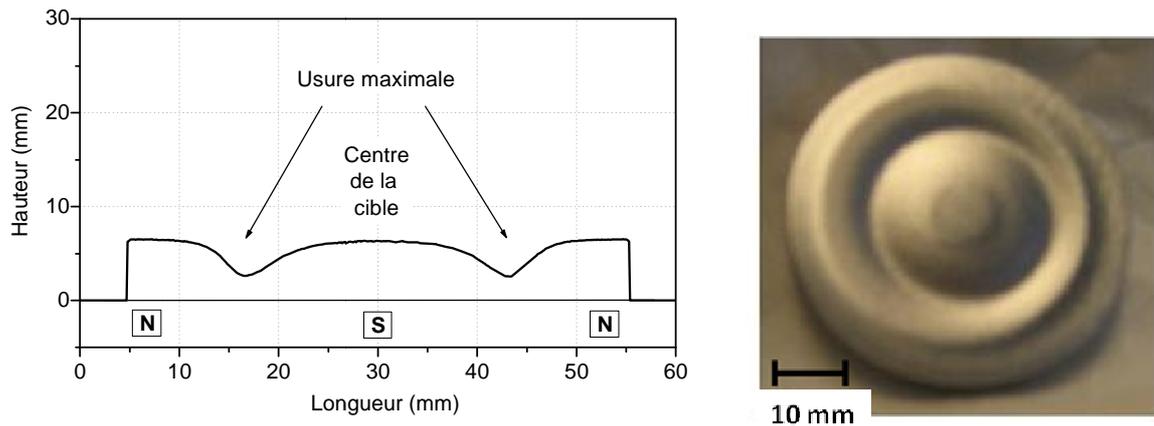


Figure 2 : Usure inhomogène d'une cible circulaire de chrome.

De nouvelles techniques utilisant un aimant rotatif décentré comme magnétron (Figure 3) permettent d'homogénéiser l'usure de la cible ce qui peut conduire à une utilisation maximale de 80% de la cible métallique utilisée pour le dépôt [2].

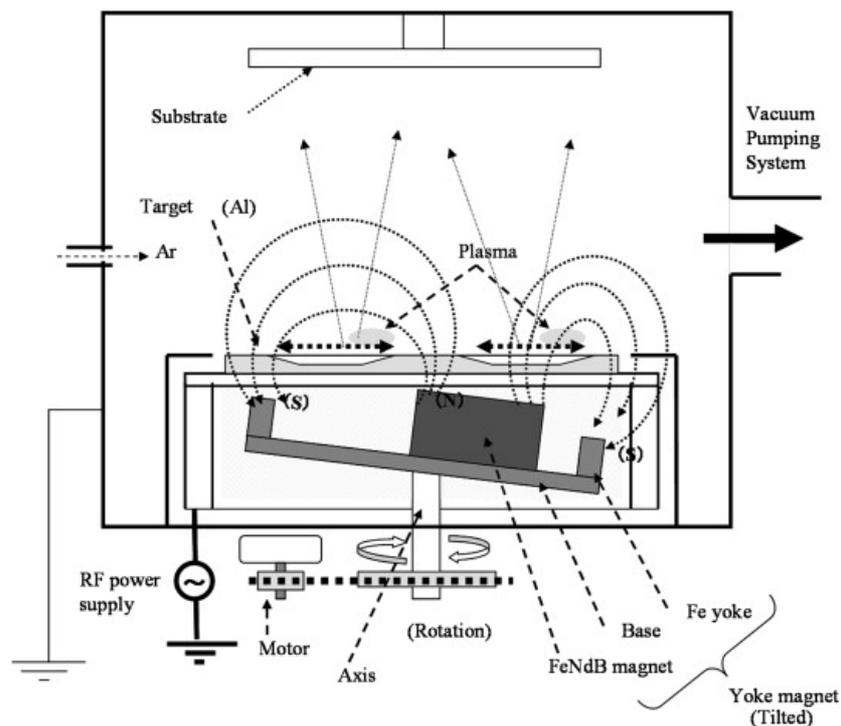


Figure 3 : Schéma de principe de dépôt utilisant un aimant rotatif excentré [3].

1.1.2 Dépôt sous incidence oblique

En 1959, soit un siècle après la découverte de Grove, trois articles étudient pour la première fois l'influence de la mobilité du substrat sur les propriétés physiques des couches minces obtenues. Les deux premiers présentent ainsi l'évolution de l'anisotropie magnétique dans des couches minces de fer pour Knorr et Hoffman [4] et de permalloy pour Smith [5] en fonction de l'angle de flux incident. Toutefois, l'article publié par Young et Kowal [6] est le premier à démontrer qu'il est possible d'obtenir un film optiquement actif en appliquant au substrat un mouvement de rotation au cours du dépôt. Malgré ces premiers résultats

encourageants, les propriétés physiques des couches minces continueront d'être étudiées pour des dépôts réalisés avec un substrat fixe.

L'élaboration de films sous incidence normale et sur substrat mobile ne connaîtra son plein essor qu'après 1997 et les travaux de Robbie et Brett [7] qui parlent pour la première fois de GLancing Angle Deposition (GLAD).

1.2 La technique GLAD

1.2.1 Principe général

Tout l'intérêt de la technique repose sur le parfait contrôle de la position relative du substrat vis-à-vis de la source de vapeur. Pour ce faire, le centre du substrat est aligné avec le centre de la cible. On peut à ce propos définir de façon géométrique un plan de dépôt constitué avec la normale au substrat et la ligne reliant le centre du substrat avec le centre de la source de vapeur. Afin d'architecturer les couches minces, deux rotations sont alors envisageables. (Figure 4).

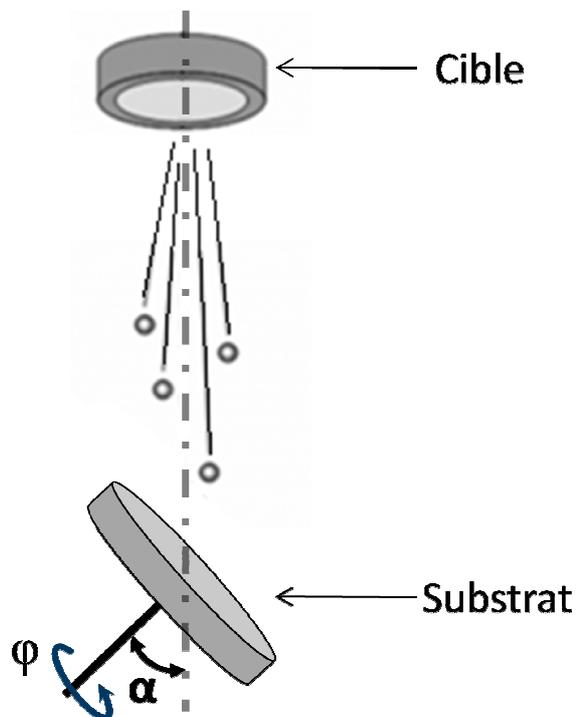


Figure 4 : Schéma de principe de la technique GLAD.

La rotation α dans le plan de la normale peut prendre des valeurs comprises entre -90 et $+90^\circ$ tandis que la rotation φ du substrat autour de son axe normal peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 360° dans les deux sens de rotation (horaire et antihoraire). Si la rotation α permet d'envisager des constructions bidimensionnelles, la rotation φ permet de contrôler la croissance de structures dans les trois dimensions.

Ce contrôle ne présente aucun intérêt si le flux de vapeur incident n'est pas correctement collimaté. Deux approches différentes dominent ce principe de collimation : l'instauration d'une distance suffisante entre la source et le substrat ou l'utilisation d'un

collimateur placé aux abords du substrat qui intercepte les particules dont l'angle d'incidence est trop élevé [8].

Afin d'obtenir des structures de grande qualité pour les dépôts non collimatés, il est nécessaire que le libre parcours moyen des particules à déposer, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions, soit supérieur à la distance cible-substrat.

La technique GLAD permet d'envisager avec succès le dépôt d'une myriade de matériaux différents. À titre d'exemple parmi ces matériaux, nous pouvons citer des éléments purs tels que le carbone [9] ou le sélénium [10], des métaux comme le chrome [11] ou le cuivre [12], des oxydes comme SiO_2 [13] ou Ta_2O_5 [14]. La technique permet également de déposer d'autres matériaux céramiques : $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [15], Nb_2O_5 [16] et organiques : Alq_3 [17] ou C_{60} [18], etc.

1.2.2 Croissance des films

Au cours d'un dépôt GLAD, la croissance des structures sur un substrat donné dépend d'un ensemble de règles précises que nous définissons dans cette partie.

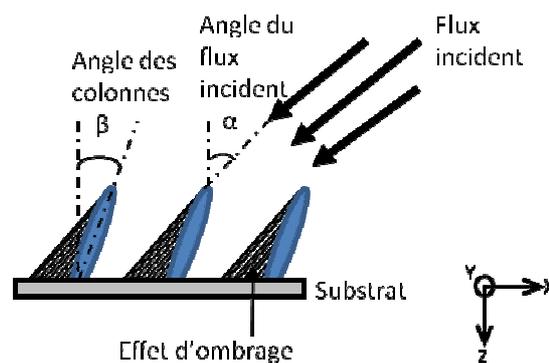


Figure 5 : Schéma de croissance colonnaire.

a) Germes de croissance

Lors d'un dépôt, les atomes atteignant le substrat en premiers s'agglomèrent pour former de petits îlots de matière. Ces îlots, appelés germes de croissance, servent de base pour les dépôts des atomes suivants. Ce sont sur ces îlots que viendront donc croître par la suite les futures structures. Cependant, la croissance de ces germes dépend de l'état de surface du substrat sur lequel on veut déposer la couche mince. Ainsi, tout défaut dans cet état de surface viendra augmenter la rugosité finale du film [19]. Ce point met en avant la grande importance du parfait nettoyage des substrats réalisé avant tout dépôt. En absence de toute aspérité sur le substrat, la répartition des germes de croissance s'effectue de manière totalement aléatoire.

b) Effets d'ombrages

A mesure que le dépôt progresse, les germes de croissance donnent naissance à des structures colonnaires dans l'ombre desquelles la croissance ne s'effectue plus. En effet, comme le flux de vapeur incident répond à un modèle balistique, il frappe la structure la plus grande de manière linéaire. Les particules sont alors arrêtées par cette dernière et ne participent plus à la croissance de germes de colonnes placés dans l'ombre de cet obstacle. Ce

phénomène a pour effet de favoriser la croissance colonnaire dans une direction : celle du flux de vapeur incident au détriment des autres directions. Ceci induit une anisotropie structurale des dépôts GLAD. Smith et al. furent les premiers à expliquer l'anisotropie des films qu'ils obtinrent par le biais de l'effet d'ombrage [20].

c) Diffusion de surface des adatoms

On appelle diffusion de surface des adatoms le mouvement des atomes adsorbés à la surface du film. Pour une surface rugueuse donnée, les adatoms ont préférentiellement tendance à remplir les trous de la surface [21]. La technique GLAD nécessite que la diffusion de surface soit insuffisante pour permettre aux adatoms de combler l'ombrage créé par les structures colonnaire en cours d'élaboration. Or, la température du substrat augmente au cours d'un dépôt GLAD ce qui favorise la diffusion de surface. Cette augmentation de température possède deux origines : l'énergie cinétique des particules incidentes et la chaleur dégagée par les réactions d'adsorption. De nombreuses études ont déjà été menées sur la capacité à contrôler la température du substrat au cours du dépôt [22,23]. Certains ont même avancé l'idée d'effectuer les dépôts sur des substrats aux températures cryogéniques [24].

d) Modélisation

La croissance des différentes structures est le fruit des trois effets présentés ci-dessus, que ces effets soient combinés ou en compétition. Afin de prédire les caractéristiques structurales des couches minces déposées, plusieurs modèles tenant compte des paramètres expérimentaux ont été élaborés. Parmi les plus anciens, on peut citer le modèle de Thornton [25], proposé à l'origine pour l'évaporation et fondé sur le travail de Movchan et Demchishin [26] qui concerne plus particulièrement la pulvérisation. Ces deux modèles prennent en considération la pression de travail et le rapport de la température du film durant le dépôt (T) à la température de fusion du matériau déposé (T_m) (Figure 6). Au sein de ce rapport, T donne la mesure de l'énergie de l'adatome tandis que T_m donne une mesure de l'énergie de liaison du matériau. La valeur du rapport T/T_m fournit ainsi une indication quant à la mobilité des adatoms de surface.

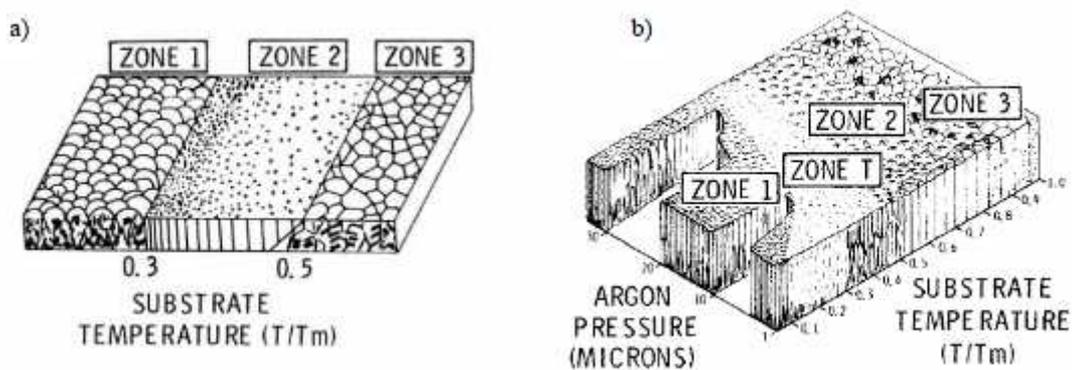


Figure 6 : Diagramme de a) Movchan et Demchishin [26] et b) Thornton [25].

La zone 1 correspond à une zone dans laquelle les effets d'ombrage sont prépondérants. La température du substrat étant basse, l'énergie de diffusion de surface est faible. Les dépôts présentent une structure colonnaire fine.

La zone 2 correspond à une zone dans laquelle la température plus élevée favorise la diffusion de surface. Les dépôts présentent une structure colonnaire plus épaisse pour lesquelles la taille des grains augmente.

La zone 3 correspond à une zone dans laquelle les phénomènes de diffusion deviennent prépondérants. Les films sont compacts et constitués de gros grains équiaxes à structure polygonale.

Le modèle de Thornton présente de plus une zone T dans laquelle la diffusion des atomes est juste suffisante pour éliminer les effets d'ombrage du substrat. Il s'agit d'une zone de transition constituée de grains avec une forme fibreuse.

Ces zones structurales ont été affinées par différents chercheurs [27] qui ont également modifié les diagrammes afin de prendre en compte l'influence d'autres paramètres de travail comme l'énergie. Ainsi Anders modifia-t-il le diagramme de Thornton en remplaçant le rapport T/T_m par une température T^* et la pression par une énergie E^* [28] : T^* prend en compte le rapport précédent mais également la déviation de la température due à l'énergie potentielle des atomes arrivant sur la surface. E^* décrit les mouvements des atomes et le chauffage dû à l'énergie cinétique du flux. Le diagramme comporte un axe z qui représente t^* , la variation d'épaisseur de la couche sous l'influence de sa densification (Figure 7).

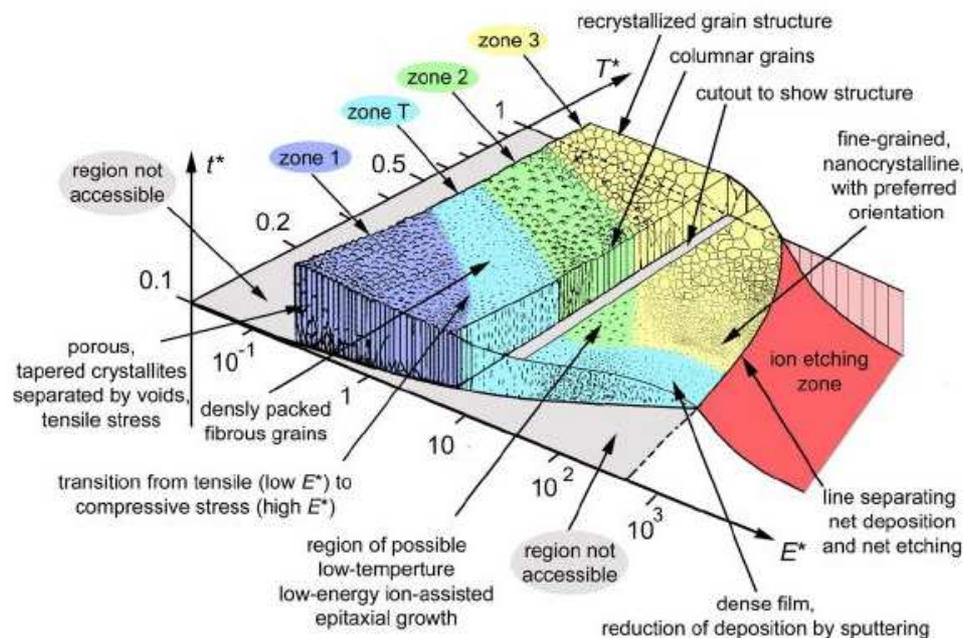


Figure 7 : Diagramme d'Anders [28].

e) Mise en équation

Il est très vite apparu avec les premières études sur les dépôts inclinés que l'angle des colonnes obtenues ne présentait pas exactement la même valeur que l'angle du flux incident (Figure 5). Différentes lois ont été proposées pour rendre compte de la croissance des colonnes et des multiples influences des paramètres exposés plus tôt. Les deux lois les plus

connues restent la règle des tangentes [29] et la règle de Tait et al. [30]. Remises en cause par de nombreux travaux, ces règles ne doivent pas être envisagées comme des moyens de prédiction quantitative mais des guides afin d'envisager l'allure des dépôts.

L'une des plus anciennes tentatives pour décrire la croissance des colonnes lors des expériences est due à Nieuwenhuizen et Haanstra qui proposent une règle empirique reliant α et β (Figure 8) connue sous le nom de « règle des tangentes » [29] :

$$\tan \alpha = 2 \times \tan \beta \quad (1.1)$$

Rapidement, il apparaît que cette équation ne peut pas rendre compte de l'ensemble des conditions rencontrées lors des dépôts PVD, en particulier elle ne fait intervenir ni la pression, ni le matériau déposé. De plus, lorsque l'angle de dépôt devient trop grand, typiquement lorsque α dépasse 50-60°, les travaux de Besnard et al. ont, parmi d'autres, montré que l'expérience invalidait cette loi [31].

Ainsi des chercheurs ont-ils essayé de modifier cette loi pour tenir compte des paramètres de dépôt. Hodgkinson et al. [32], en 1998, après une étude comparée de l'évolution de l'angle de croissance β obtenu pour des colonnes d'oxyde de tantale, d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconium, proposèrent une modification de la règle des tangentes pour remplacer le facteur 2 par un facteur, E, qui tient compte des conditions de dépôt et en particulier du matériau déposé :

$$\tan \alpha = E \times \tan \beta \quad (1.2)$$

Woo et Hwangbo, en 2006, travaillèrent sur le dioxyde de titane et proposèrent une loi des tangentes modifiée [33] :

$$\tan \left(\frac{\beta}{C} \right) = \frac{1}{2} \times \tan \alpha \quad (1.3)$$

où C dépend des conditions de dépôt et du matériau déposé.

De façon alternative, Tait et al. [30] élaborèrent, en 1993, un modèle de dépôt balistique qui leur permis de trouver une nouvelle loi pour décrire la croissance colonnaire :

$$\beta = \alpha - \arcsin\left(\frac{1 - \cos(\alpha)}{2}\right) \quad (1.4)$$

Se fondant sur une étude modélisant également des dépôts balistiques, Meakin a proposé une nouvelle approche [34] consistant à écrire deux lois différentes correspondant l'une aux petits angles d'incidence et l'autre aux grand angles d'incidence, avec une zone de transition.

$$\beta = \begin{cases} C_1 \times \alpha & \text{pour } 0 \leq \alpha \leq 55^\circ \\ \alpha - C_2 & \text{pour } \alpha \geq 75^\circ \end{cases} \quad (1.5)$$

où C_1 et C_2 dépendent des conditions de modélisation retenues, donc des conditions de dépôt.

Quant à Lichter et Chen [35], ils privilégièrent un modèle continu au modèle balistique ce qui leur permis de proposer une nouvelle relation entre l'angle du flux incident et l'angle de croissance des colonnes :

$$\tan(\beta) = \frac{2}{3} \frac{\tan(\alpha)}{(1 + \Phi \tan(\alpha) \sin(\alpha))} \quad (1.6)$$

où Φ dépend de la diffusivité et de la vitesse de dépôt.

La multiplicité de ces lois montre qu'il n'existe pas de moyens rigoureux permettant d'obtenir l'angle de croissance des colonnes pour des conditions opératoires données. Il nous faudra donc caractériser chacun de nos films en fonction des paramètres de dépôt que l'on aura retenu afin de déterminer avec précision l'ensemble des paramètres structuraux de nos couches minces. Toutefois, ces lois constituent une bonne approximation au premier ordre de l'évolution de l'angle β , même si de nombreux paramètres peuvent modifier cette évolution (Figure 8).

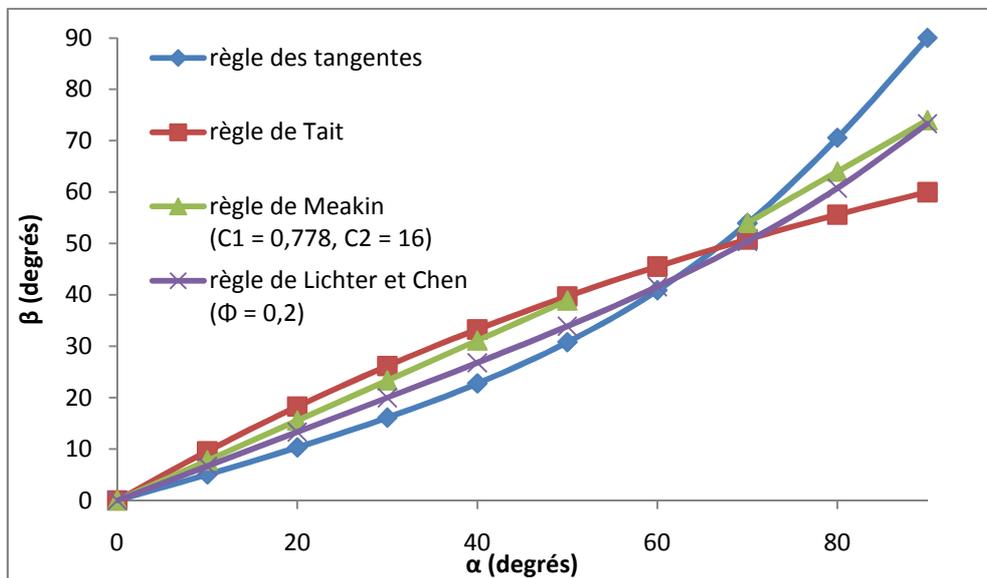


Figure 8 : Relations entre l'angle du flux incident α et l'angle de croissance colonnaire β .

Parmi les facteurs influençant la croissance colonnaire, des études ont montré qu'une augmentation de la température tendait à réduire β [36] même si cette tendance n'était pas absolue [37]. De même, la pression à l'intérieur de la chambre de dépôt influe également sur les valeurs de β [38] de façon d'autant plus importante que la valeur de l'angle α est élevée.

Notons également qu'à partir du modèle développé par Tait et al. [30], il est possible d'obtenir une expression de la densité du film en fonction de ρ_0 , la densité du film déposé sous incidence normale ($\alpha = 0^\circ$) et de α :

$$\rho = \rho_0 \times \frac{2 \times \cos(\alpha)}{1 + \cos(\alpha)} \quad (1.7)$$

Cette équation donne encore une fois une bonne approximation du comportement de la couche mince. Cependant, les remarques précédentes concernant le manque de dépendance avec les paramètres de dépôt restent valables.

En 1984, Pulker montre que la variation d'épaisseur d peut, elle aussi, être modélisée en fonction de d_0 , l'épaisseur de la couche mince à $\alpha = 0^\circ$ et de l'angle α du flux incident [39]. L'équation fait apparaître un paramètre "s" qui change avec le matériau déposé :

$$\frac{d}{d_0} = \cos^s(\alpha) \quad (1.8)$$

f) Simulation de la croissance GLAD

De même que l'angle de croissance, les propriétés structurales (diamètre des colonnes, espacement entre structures) des couches minces obtenues par dépôt sont parfois délicates à obtenir avec précision en ne se fondant que sur l'expérience. Simuler la croissance des couches minces permet d'espérer accéder à une meilleure compréhension des processus afférents aux dépôts. La simulation permet également d'étudier l'influence de divers paramètres sur les structures déposées et ainsi disposer d'un outil de prédiction précieux afin d'optimiser les paramètres utilisés pour les dépôts.

Limités par la puissance de calculs des ordinateurs, les premiers logiciels de simulation simplifiaient les modélisations en utilisant des représentations 2D dans lesquelles les atomes étaient représentés par des cercles. Aujourd'hui les représentations 3D permettent d'étudier en détail les processus de croissance [40,41] ou la microstructure des couches minces [42] en modélisant les atomes par des sphères ou des cubes. L'utilisation d'un modèle de dépôt balistique à l'intérieur duquel les particules se déplacent en ligne droite permet effectivement de modéliser qualitativement la croissance colonnaire et l'effet d'ombrage. Cependant, aucun logiciel de modélisation de la croissance par dépôt GLAD n'offre pour le moment, d'accord quantitatif entre le modèle et l'expérience.

Notons à ce sujet que nous disposons à Besançon d'un logiciel « Simul3D » élaboré sur place [41]. Ce logiciel repose sur un algorithme de type Monte Carlo qui permet de simuler en trois dimensions la croissance de couches minces comportant des structures colonnaires, zigzags ou spirales (Figure 9). Modélisant la trajectoire d'un dépôt balistique, le logiciel assimile, en effet, chaque atome à un cube pouvant diffuser sur la surface selon la méthode métropolis.

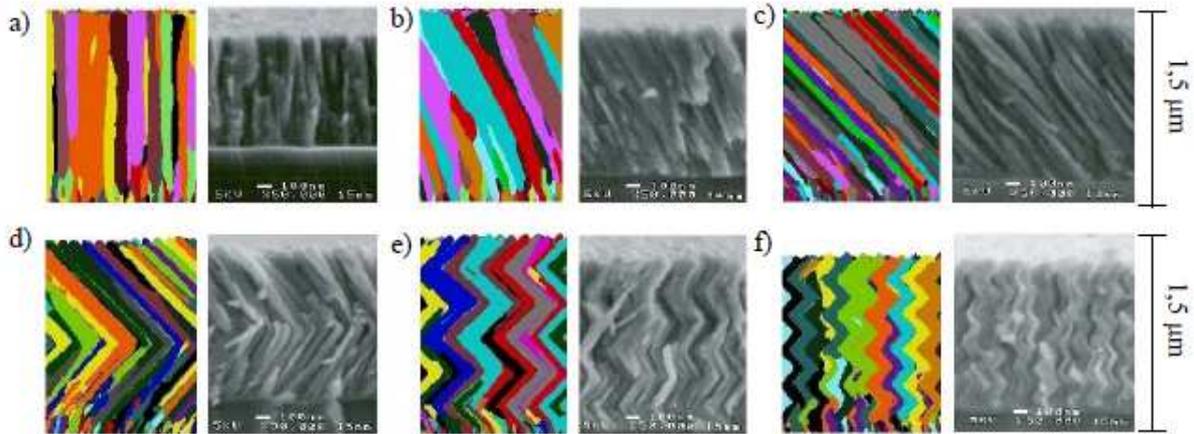


Figure 9 : Images MEB et simulées de couches minces de chrome à structure colonnaire et zigzag obtenues par dépôt GLAD.

a) $\alpha = 0^\circ$, b) $\alpha = 40^\circ$, c) $\alpha = 60^\circ$ et 80° , d) $\alpha = 75^\circ N = 1$, e) $\alpha = 75^\circ N = 3$, f) $\alpha = 75^\circ N = 5$ [41] avec α angle d'incidence du flux de particules et N le nombre de zigzags.

1.2.3 Evolution de la technique GLAD

Les colonnes déposées par la méthode GLAD présentent la particularité de s'élargir au sommet à mesure que l'épaisseur de dépôt augmente. Cette singularité peut affecter les propriétés physiques des couches minces notamment en créant une anisotropie non contrôlée et non identique pour l'ensemble de l'épaisseur de la couche mince. Afin de contrer cet effet et d'améliorer la croissance individuelle des colonnes, deux méthodes différentes fondées sur la rotation contrôlée du substrat ont été mises au point : la méthode PhiSweep [43] et la méthode de rotation continue du substrat [44].

a) La méthode PhiSweep

En 2005, Jensen et Brett [43] présentent la méthode PhiSweep définie par un angle de balayage γ et le pas de balayage résultant. La méthode repose sur la rotation périodique du substrat d'un angle γ dans un sens puis dans l'autre. On dépose une épaisseur égale au pas de balayage pour une orientation du substrat donné ($\alpha, \varphi + \gamma/2$). Après cela, le substrat subit une rotation symétrique afin de déposer un nouveau segment de longueur toujours égale au pas de balayage avec une orientation du substrat ($\alpha, \varphi - \gamma/2$). Ce cycle terminé, on revient à la position originale pour démarrer un nouveau cycle identique. On poursuit ainsi jusqu'à obtenir l'épaisseur de dépôt souhaitée. Grâce à la symétrie d'orientation du substrat les colonnes ainsi obtenues croissent avec une direction (α, φ) (Figure 10).

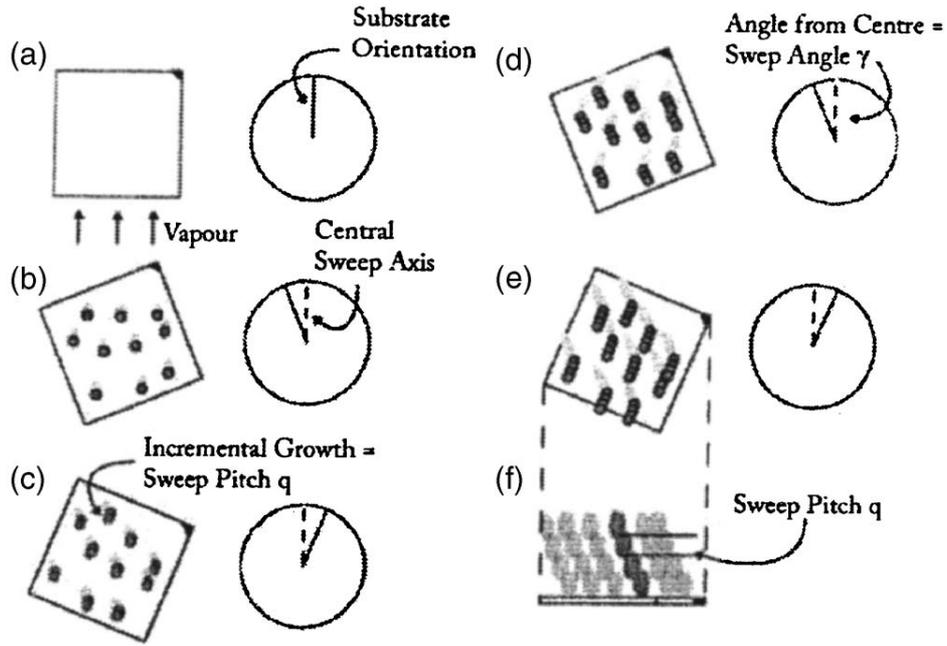


Figure 10 : Schéma de principe de la technique PhiSweep [45].

Dans leur étude, Jensen et Brett montrent que la morphologie des colonnes de silicium dépend fortement des valeurs de γ choisies pour la méthode PhiSweep. Gish et al. [46] ont étudié l'évolution de l'inclinaison β_{PS} des colonnes déposées grâce à la méthode PhiSweep. Ils ont montré qu'elle pouvait être mise en relation avec l'angle d'inclinaison des colonnes β_{TG} déposées par la méthode traditionnelle GLAD par la relation :

$$\tan \beta_{PS} = \tan \beta_{TG} \times \cos \gamma \quad (1.9)$$

b) Rotation continue du substrat (substrate swing rotation)

L'année précédente, Ye et al. [44] proposèrent une nouvelle méthode pour mieux contrôler l'ombrage des colonnes déposées. De même que pour la méthode PhiSweep, le substrat est placé en rotation périodiquement via un angle défini comme l'angle de déviation ϕ . Toutefois, à la différence de la méthode PhiSweep, la rotation s'effectue cette fois-ci de manière continue. Grâce à cette méthode, l'élargissement des colonnes est atténué et les colonnes réalisées sont individuellement mieux définies. L'angle de dépôt α' se trouve modifié par cette technique selon la relation :

$$\tan \alpha' = \frac{2 \times \tan \alpha \times \sin \frac{\phi}{2}}{\phi} \quad (1.10)$$

c) Serial bideposition (SBD)

Les deux méthodes précédemment exposées ont pour vocation de diminuer l'élargissement au sommet des colonnes déposées. Toutefois, afin de maximiser l'effet de l'anisotropie des structures sur les propriétés physiques de la couche mince, il peut être utile d'accentuer cet effet d'élargissement. Ainsi, Hodgkinson et al. [32] développèrent dans ce but la technique SBD. Avec cette méthode, le dépôt s'effectue à un angle d'incidence α donné

comme lors d'un dépôt GLAD classique mais le substrat subit de rapides rotations de 180° autour de la normale au substrat. On observe ainsi un élargissement latéral du profil des colonnes perpendiculairement au plan de dépôt qui accentue l'anisotropie de la couche mince.

d) GLAD co-deposition

Dans l'ensemble des travaux présentés ici, les dépôts s'effectuent à partir d'une cible constituée d'un matériau unique dont le flux incident provient d'une unique direction. Toutefois, de nombreux articles ont montré qu'il était possible d'envisager des dépôts constitués d'un matériau provenant de deux directions différentes [47], de deux matériaux provenant d'une direction [48] et de deux matériaux provenant de directions différentes [49].

Les techniques de co-déposition ont été étudiées depuis longtemps [50] mais connaissent depuis un certain temps un nouvel essor [51,52].

e) Ombrage artificiel (External shadowing)

En 2008, Krause et Brett [53] exposèrent les effets d'une autre modification apportée au procédé GLAD qui consiste à ajouter un cylindre au centre du porte-substrat. Cette modification entraîne une réduction de la taille des structures obtenues. En effet, l'ajout d'un cylindre au centre de la platine de dépôt, proche du substrat, crée une zone d'ombrage à l'intérieur de laquelle les structures ne croissent pas de la même façon (Figure 11). Cet ajout permet ainsi de d'obtenir des couches minces dont le profil diffère selon l'endroit duquel on les observe.

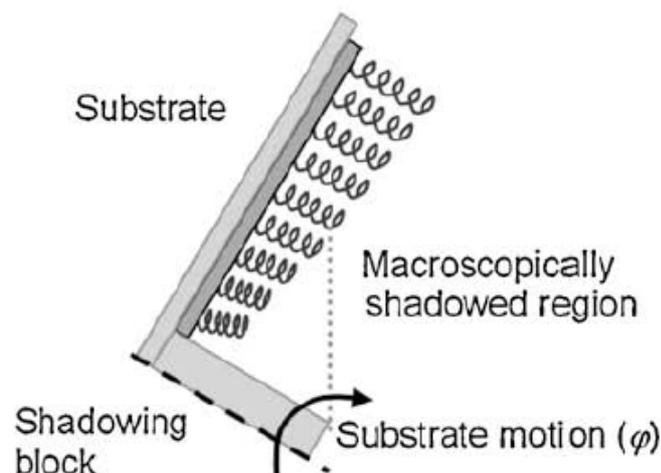


Figure 11 : Schéma de principe de l'ombrage artificiel. Les spires les plus proches de l'objet ombrageant présentent une atrophie caractérisée par un pas P plus petit [53].

1.3 Architectures possibles

Comme exposé dans le paragraphe 1.2.1, l'orientation du substrat est repérée par deux angles : α , l'angle du flux incident et φ , l'angle de rotation du substrat. Nous pouvons répartir l'ensemble des structures envisageables selon les valeurs de ces angles ou de leur dérivée afin de distinguer les structures à croissance inclinée, privilégiant la valeur de l'angle α et les structures à croissance verticale, privilégiant la valeur de l'angle φ .

1.3.1 Structures à croissance inclinée

Le substrat est incliné d'un angle α au début du dépôt. Les structures à croissance inclinée se caractérisent par une croissance qui s'effectue dans une direction parallèle à la direction du flux incident (Figure 5).

a) Colonnes inclinées

En premier lieu des structures obtenues dans ce contexte, on trouve les colonnes inclinées. Le substrat est incliné d'un angle α , constant au cours du dépôt. Les images MEB des couches minces réalisées dans ces conditions montrent une croissance colonnaire dont les paramètres structuraux (angle de croissance β , diamètre des colonnes, espacement entre colonnes) sont fonctions de l'angle α , des caractéristiques du matériau déposé et des conditions expérimentales (Figure 12).

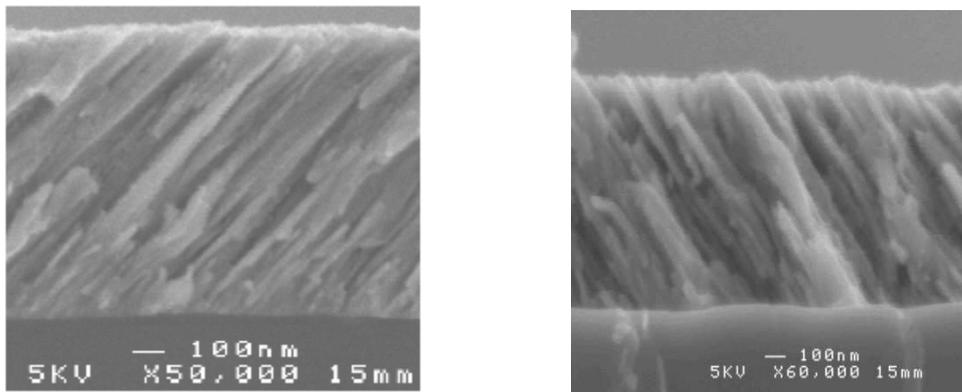


Figure 12 : Images MEB de colonnes inclinées déposées par pulvérisation cathodique a) de chrome pour $\alpha = 60^\circ$ [54], b) de WO_3 pour $\alpha = 60^\circ$.

b) Chevrons ou zigzags

Le substrat est incliné d'un angle α au début du dépôt ce qui permet de déposer la première branche du dépôt. Ensuite, le substrat est incliné d'un angle $-\alpha$, par exemple par rotation du substrat d'un angle $\varphi = 180^\circ$. Cette rotation permet de déposer la seconde branche du zigzag (Figure 13). La séquence est répétée autant de fois que l'on souhaite déposer de chevrons sur le substrat.

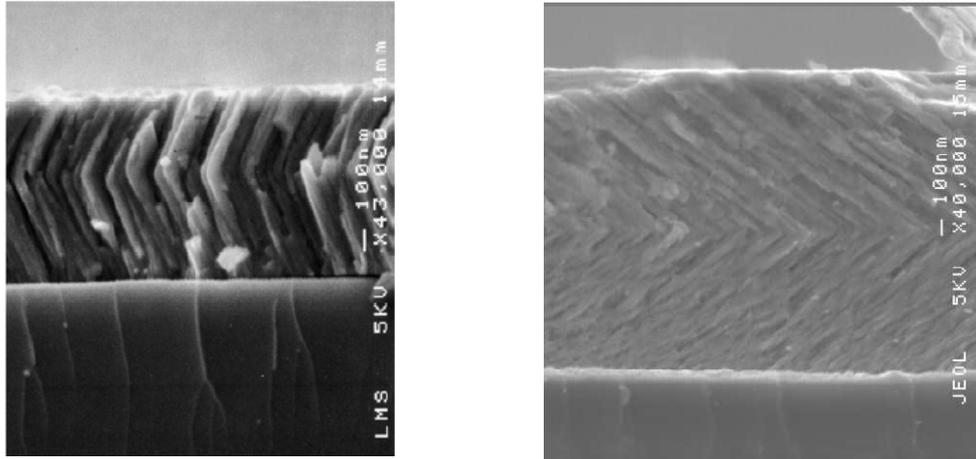


Figure 13 : Images MEB d'un zigzag déposé par pulvérisation cathodique a) de chrome pour $\alpha = 50^\circ$ [55], b) de WO_3 pour $\alpha = 70^\circ$ [56].

1.3.2 Structures à croissance verticale

Le substrat est incliné d'un angle α mais on lui imprime une rotation d'un angle φ , continue ou discret, qui force les structures à croître dans la direction normale au substrat. Le pas des structures devient alors un paramètre de définition important des structures qui conditionne une grande partie de leurs propriétés physiques et mécaniques.

a) Spires polygonales

De même que pour les chevrons, le substrat est placé dans une configuration initiale de dépôt (α, φ) afin de réaliser la première branche de la structure. La configuration change ensuite pour devenir $(\alpha, \varphi + \frac{2\pi}{q})$, où q représente le nombre de côtés présents dans le polygone souhaité. Ainsi, pour des spires carrées ($q = 4$), la configuration deviendra $(\alpha, \varphi + \frac{\pi}{2})$ pour la deuxième branche. Par la suite, le mouvement se continue jusqu'à obtenir l'ensemble des branches nécessaires à la réalisation complète de la structure (Figure 14).

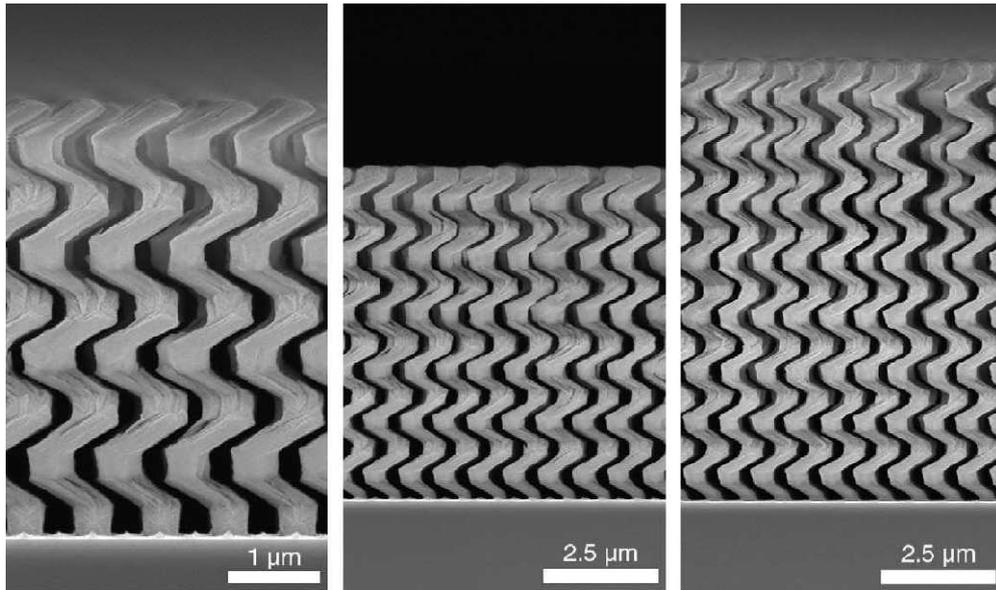


Figure 14 : Images MEB de 4, 6 et 8 spires carrées de silicium déposées grâce à la méthode phi-sweep sur un substrat architecturé de plots répartis selon un réseau carré [57].

b) Spires continues

Le substrat est incliné d'un angle α comme pour les spires polygonales mais la rotation du substrat s'effectue de manière continue tout au long du dépôt. Dick et al. [58] ont montré que la vitesse de rotation du substrat était un paramètre important pour contrôler correctement la morphologie de croissance de la couche mince. Travaillant sur des films en SiO_2 , ils concluent qu'une vitesse de rotation trop faible ne permettait pas la croissance de structures hélicoïdales bien définies tandis qu'une vitesse de rotation trop élevée conduisait les structures à croître sous forme de colonnes élargies (Figure 15).

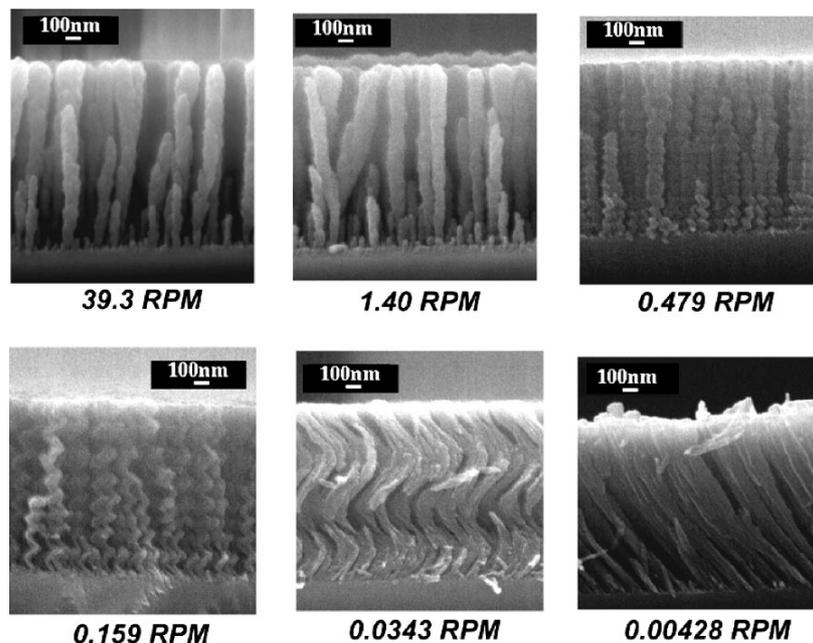


Figure 15 : Images MEB de films de SiO_2 déposés pour différentes vitesses de rotation [58].

1.3.3 Empilement de structures

Il est possible pour un dépôt de créer une structure multicouche en alternant la superposition de structures possédant des angles de flux incident différents. L'indice de réfraction de la couche mince étant directement dépendant de l'angle du flux incident α , cette technique permet d'obtenir une structure multicouche au sein de laquelle l'indice de réfraction est différent d'une couche à l'autre. En faisant varier continument l'angle de flux incident α depuis la normale au substrat jusqu'à de grandes valeurs angulaires, il est ainsi possible de réaliser des filtres antireflets [59]. De même, il est possible de réaliser des réflecteurs de Bragg possédant une réflectivité supérieure à 72% à partir d'un seul matériau (l'oxyde d'indium-étain). Pour cela, Schubert et al. [60] ont réalisé un multicouche qui alterne une couche possédant un fort indice de réfraction et une couche possédant un faible indice de réfraction simplement en alternant des colonnes inclinées possédant deux angles de flux incident différents (75° et -45°) (Figure 16).

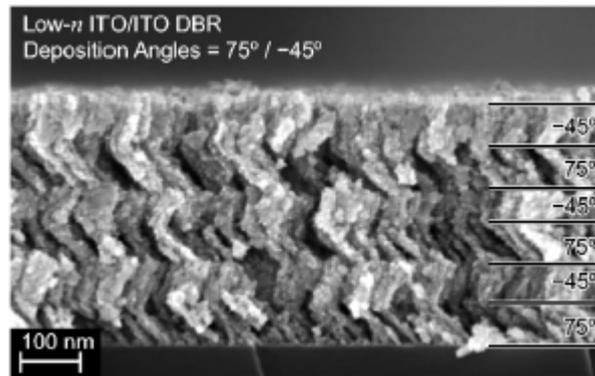


Figure 16 : Image MEB d'un réflecteur de Bragg réalisé par l'alternance de couches d'oxyde d'indium-étain réalisés par évaporation par faisceau d'électrons pour $\alpha = 75^\circ$ et $\alpha = -45^\circ$ [60].

Il est également possible, grâce à la technique GLAD, de réaliser des filtres à rugosité contrôlée, en imposant une variation sinusoïdale de l'indice de réfraction le long de l'épaisseur de la couche mince. Pour ce faire Kaminska et al. [61] ont alterné des dépôts de silicium réalisés pour deux angles de flux incident différents ($\alpha = 86^\circ$ et $\alpha = 63^\circ$) en conservant une vitesse de rotation du substrat $\varphi = 0.5 \text{ tr.s}^{-1}$ constante (Figure 17).

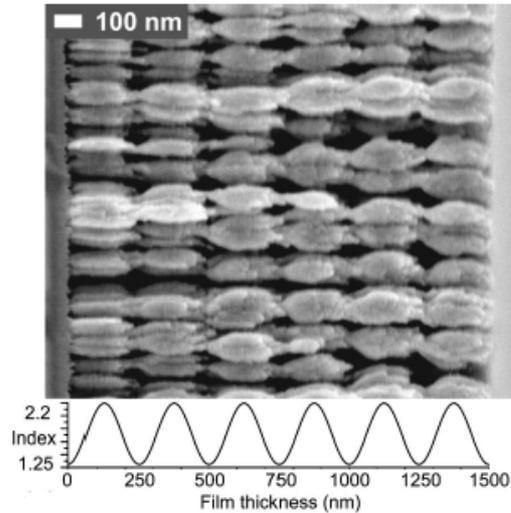


Figure 17 : Image MEB d'un filtre rugueux obtenu par dépôt GLAD de silicium. Le film possède des structures alternativement réalisées à $\alpha = 86^\circ$ et $\alpha = 63^\circ$, tout en maintenant une vitesse de rotation constante $\varphi = 0,5 \text{ tr.s}^{-1}$ [61].

1.4 Substrats pré-architecturés

Comme expliqué au paragraphe a) de la partie 1.2.2, l'état de surface des substrats sur lesquels le dépôt s'effectue détermine en grande partie la qualité et la morphologie des structures déposées. Ainsi, pour des substrats avec très peu de défauts, les germes de croissance se répartissent de manière totalement aléatoire sur la surface du substrat. L'idée est donc rapidement apparue d'enlever tout caractère aléatoire au dépôt en structurant au préalable le substrat afin de favoriser les germes de croissance sur lesquels les structures seront amenées à croître (Figure 18).

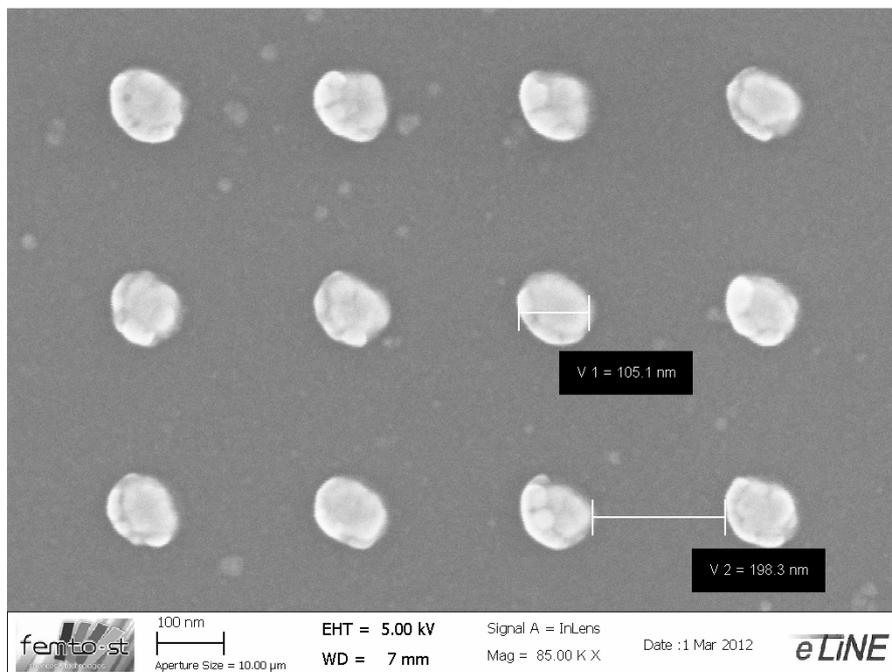


Figure 18 : Structuration du substrat par des plots répartis selon un réseau carré de paramètre géométrique $S = 200 \text{ nm}$.

Les premières études concernant la croissance sur substrats pré-structurés datent de 1999. Elles ont été menées par Malac et al. [62]. Ces auteurs utilisèrent la lithographie à faisceau d'électrons pour créer les germes de croissance sur lesquels ils firent croître des piliers et des hélices.

A leur suite, de nombreux chercheurs développèrent différentes techniques afin de créer les plots de croissance. Parmi l'ensemble de ces travaux, on retrouve la lithographie à faisceaux d'électrons [63-67], la lithographie de nanosphères [68-70], l'embossing [71], la lithographie optique [72,73] ou la lithographie directe par laser [45].

Afin de permettre aux colonnes de croître sur chaque germe de croissance ainsi réalisé, il est nécessaire que la structuration du substrat obéisse à un ensemble de règles : a) l'espace entre germes doit être suffisant pour assurer l'effet d'ombrage, b) le facteur de remplissage du substrat pré-architecturé doit correspondre à celui du film déposé afin que chaque colonne croisse sur un germe, c) la face supérieure des germes doit être plate et les parois latérales des germes parfaitement verticales afin d'empêcher la croissance involontaire entre les germes.

Chaque germe doit être placé dans l'ombre du germe voisin afin que le flux incident puisse arriver directement sur le sommet des germes (Figure 19).

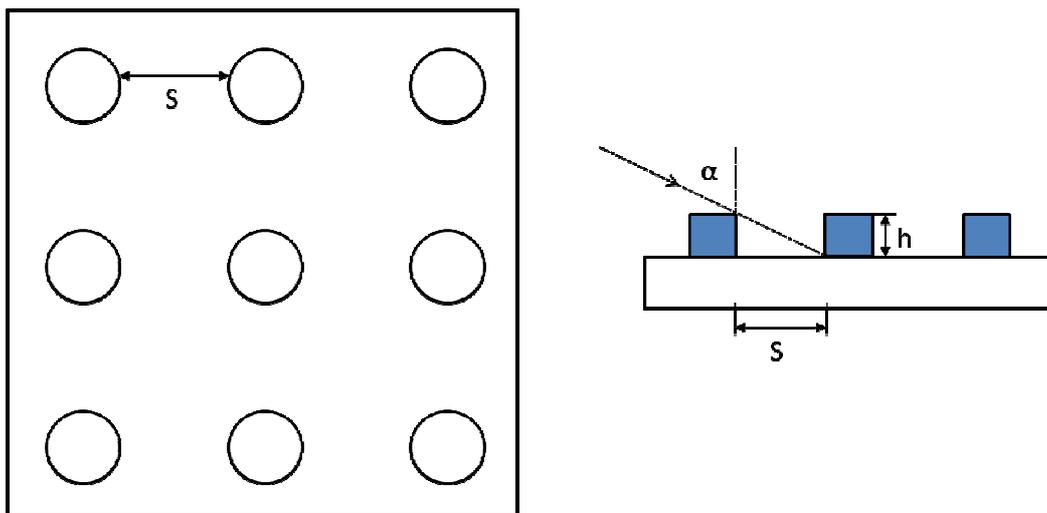


Figure 19 : Schéma de principe de l'implantation des germes de croissance sur substrats pré-architecturés.

La distance maximale, S , entre deux germes voisins doit donc vérifier la formule :

$$S \leq \tan \alpha \times h \quad (1.11)$$

Si les plots ont été la première structuration utilisée, d'autres techniques ont depuis été mises en œuvre afin de texturer les substrats et permettre une croissance ordonnée et contrôlée des dépôts GLAD. On peut ainsi citer des réseaux de trous à l'intérieur desquels les germes de croissance apparaissent [68] ou encore des réseaux de billes sur lesquelles les structures colonnaires croissent [74].

1.5 Propriétés des couches minces

1.5.1 Propriétés mécaniques

L'analogie structurelle entre certaines architectures obtenues par dépôt GLAD, comme les zigzags ou les spires, et les ressorts a conduit des chercheurs à s'intéresser aux propriétés mécaniques des couches minces nanostructurées.

Ainsi, les études portant sur les propriétés mécaniques des structures colonnaires inclinées indiquent que l'élasticité des films est améliorée par rapport aux films classiques [75]. En ce qui concerne les structures hélicoïdales, Seto et al. [76] montrèrent en 1999, qu'il est possible d'obtenir une déformation réversible de quelques dizaines de nanomètres pour une force appliquée de quelques dizaines de microNewton, mettant ainsi en évidence la possibilité de déformation élastique au sein de couches minces nanoarchitecturées par technique GLAD. De plus, au cours de leur étude, les auteurs affirment qu'il est possible de donner une loi, semblable à la loi de Hooke, reliant la raideur k des microstructures hélicoïdales à leur angle de croissance β , établissant ainsi un parallélisme de comportement avec des ressorts classiques. Les études portant sur les propriétés mécaniques des structures colonnaires inclinées indiquent que l'élasticité des films est améliorée par rapport aux films classiques [75].

D'autre part, Lintymer et al. ont montré qu'il était possible de faire varier la dureté et le module d'Young de films de chrome composés de colonnes [77] ou de zigzags [78] en modifiant notamment l'angle de dépôt des colonnes ou le nombre de chevrons composant les zigzags.

1.5.2 Propriétés électriques

L'anisotropie structurelle intrinsèquement liée aux couches minces obtenues par dépôt GLAD influence directement les propriétés électriques de ces dernières [79]. Ainsi Besnard et al. [80] ont montré que la conductivité de couches minces de chrome variait de plus d'un ordre de grandeur en fonction de l'angle du flux incident mais également de la pression à l'intérieur de la chambre de dépôt.

Pour des films métalliques, le coefficient de température de la résistivité (TCR : Temperature Coefficient of the Resistivity) est un paramètre propre au matériau considéré. Sa valeur (de l'ordre de 10^{-3} K^{-1}) varie peu d'un métal massif à l'autre. Toutefois pour des couches minces architecturées, le TCR peut varier de plusieurs ordres de grandeur et éventuellement devenir négatif, perturbant ainsi la conductivité électrique du revêtement avec la température [81]. Notons que conductivité et TCR sont étroitement liés aux barrières de potentiel, aux joints de grains et par conséquent à l'architecture de la couche mince.

1.5.3 Propriétés optiques

a) Indice de réfraction et biréfringence

La technique GLAD et le contrôle micro et nanométrique des structures qu'elle permet constitue une technique adaptée à la fabrication de matériaux optiques. Les propriétés

optiques de ces couches minces sont intrinsèquement liées aux caractéristiques géométriques des structures déposées.

Le lien entre la structure colonnaire et les propriétés optiques des couches minces obtenues par dépôt PVD est connu depuis de nombreuses années [82]. Ainsi, les constantes optiques des couches minces constituées de colonnes inclinées ont été étudiées pour de nombreux matériaux parmi lesquels on peut citer : MgF_2 [83], TiO_2 [84], ZrO_2 [85], Ta_2O_5 [86], ZnO [87] ou encore Nb_2O_5 [88].

Le plus souvent, les études portent sur la variation de l'indice de réfraction de la couche mince en fonction de l'angle α du flux incident. L'ensemble des données répertoriées dans la littérature montre une grande cohérence de comportement quel que soit le matériau utilisé pour réaliser le dépôt. Aux faibles angles d'incidence ($\alpha \leq 40^\circ$), la couche mince est dense. L'indice de réfraction n approche la valeur du matériau massif. Cependant, à mesure que l'angle du flux incident augmente, la couche mince devient de plus en plus poreuse. L'augmentation de la porosité se traduit par une diminution de la valeur de l'indice de réfraction qui tend alors vers l'unité.

L'anisotropie structurelle induite par les dépôts GLAD, en particulier pour les dépôts de structures à croissance inclinée, crée une biréfringence optique à l'intérieur des couches minces déposées qui a été elle aussi largement étudiée [89,90]. La biréfringence est définie par la différence des indices de réfraction mesurés dans deux directions orthogonales, X et Y (Figure 5). Les résultats, issus de la littérature, montrent que la biréfringence des structures à croissance inclinée présente une évolution marquée par un maximum pour un angle de flux incident donné ($\alpha \approx 60^\circ$). A contrario, les films présentant des structures hélicoïdales ne montrent aucun phénomène de biréfringence (Figure 20) [33]. Cette absence résultant de la symétrie de construction des hélices dans un plan de projection parallèle au substrat.

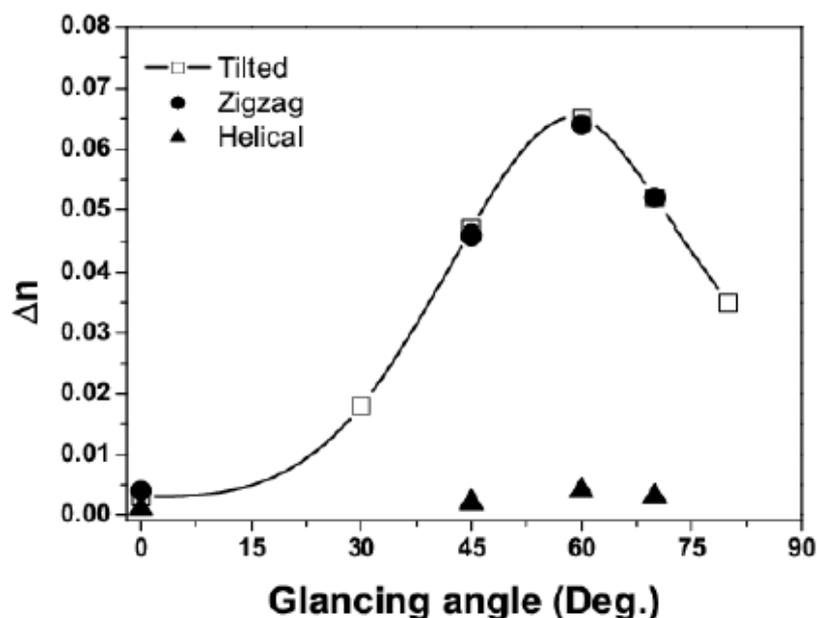


Figure 20 : Biréfringence mesurée en fonction de l'angle de flux incident à $\lambda = 532 \text{ nm}$ pour des films de TiO_2 présentant différentes architectures : colonnes, zigzags et hélices [33].

Cette propriété de biréfringence a permis d'envisager la création de lame à retard. En particulier, Motohiro et Taga [91] ont proposé la réalisation d'une lame quart d'onde au moyen d'empilement de chevrons de Ta_2O_5 .

La possibilité offerte par la technique GLAD de structurer l'évolution de l'indice de réfraction des couches minces a permis de réaliser des filtres interférentiels performants en choisissant un profil d'indice adéquat [92]. De tels filtres présentent ainsi un pic de transmission élevé ($T_{522\text{ nm}} = 83\%$) au milieu d'une bande de transmission quasi nulle ($T_{435-685\text{ nm}} \approx 10\%$).

La structuration des couches minces par le biais de spires hélicoïdales influence elle-aussi grandement les propriétés optiques des dépôts, via la notion de chiralité introduite par de telles structures [93]. Ces couches minces ainsi nanostructurées laissent apparaître un dichroïsme circulaire qui se traduit par un comportement différent selon l'état de polarisation circulaire de la lumière avec laquelle elles sont éclairées. Ce phénomène conduit à la possibilité de réaliser des filtres optiques capables de sélectionner l'une des deux composantes (droite ou gauche) de la polarisation circulaire de la lumière.

b) Modélisation

Comme évoqué dans la partie f) du chapitre 1.2.2, de nombreux logiciels permettant de modéliser la croissance structurale des couches minces obtenues par dépôt GLAD existent [94]. Kaminska et al. [61] utilisèrent d'ailleurs l'un de ces logiciels de modélisation de croissance colonnaire afin de calculer par la suite les constantes optiques de la couche mince. Les auteurs partagent l'épaisseur en fines couches qu'ils modélisent afin de déterminer la porosité locale du dépôt et ainsi calculer l'indice de réfraction de la couche mince. Par la suite un calcul matriciel leur permet finalement d'obtenir la transmission de la couche mince.

En 2008, Leontyev et al. [95] proposèrent d'utiliser une méthode de calcul de type « différences finies dans le domaine temporel » (FDTD) afin d'étudier les propriétés de transmission de couches minces constituées de structures en S réalisées par dépôt GLAD. En 2012, Krabbe et al. [96] utilisèrent une méthode similaire pour simuler la réflexion de couches minces constituées de spires carrées. Cette méthode s'avère plus directe que celle utilisée par Kaminska et al. Au cours de ce travail de thèse, une approche similaire a été employée. Elle sera détaillée plus loin.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai abordé quelques notions générales concernant les dépôts en phase vapeur de couches minces. Je me suis ensuite attaché à exposer une technique de dépôt PVD particulière permettant de nanoarchitecturer ces couches minces : la technique GLAD.

Cette technique repose sur le contrôle de la position relative du substrat vis-à-vis de la source de vapeur au moyen des angles α et φ qui permettent respectivement de contrôler l'inclinaison du substrat et sa rotation. La technique GLAD, grâce à ce double contrôle, permet d'envisager le dépôt d'un nombre varié de structures parmi lesquelles on peut citer entre autres les colonnes, les zigzags et les spires. Les dépôts ainsi réalisés présentent des propriétés physiques (mécaniques, électriques et optiques) différentes des propriétés

inhérentes aux matériaux massifs correspondants. D'un point de vue optique, l'anisotropie structurelle induite par la réalisation de structures à croissance inclinée permet d'espérer une valeur de biréfringence élevée pour les couches minces déposées grâce à cette technique.

Des logiciels de modélisation de croissance structurelle des dépôts GLAD existent et servent le plus souvent de base à une étude matricielle des propriétés optiques en transmission des couches minces. Ils permettent de rendre compte, en trois dimensions, des structures réalisables selon un paramétrage (α, φ) choisi mais ne donnent pas accès directement aux propriétés physiques de ces dernières. Dans les chapitres suivants, j'exposerai une modélisation des propriétés optiques des couches minces nanoarchitecturées grâce à la technique GLAD en me fondant sur l'utilisation d'un logiciel de FDTD développé par le Massachusetts Institute of Technology (MIT) : MEEP [97].

Bibliographie

1. **Grove, W. R.** 1852, Philosophical Transactions of the Royal Society, p. 87.
2. **Iseki, T.** 2006, Vacuum, p. 662.
3. **Iseki, T.** 2009, Vacuum 84, p. 339.
4. **Knorr, T.G. and Hoffman R. W.** 1959, Phy. Rev. 113, p. 1039.
5. **Smith, D. O.** 1959, J. Appl. Phys. 30, p. 264S.
6. **Young, N. O. and Kowal, J.** 1959, Nature 183, p. 104.
7. **Robbie, K. and Brett, M. J.** 1997, J. Vac. Sci. Technol. A 15, p. 1460.
8. **Dick B., Brett M. J., Smy T., Belov M., Freeman M. R.** 2001, J. Vac. Sci. Technol. B 19, p. 1813.
9. **Colgan, M. J. and Brett, M. J.** 2001, Thin Solid Films 389, p. 1.
10. **Peterson, M. J. and Cocks, F. H.** 1980, Sol. Ener. 24, p. 249.
11. **Lintymer, J., et al.** 2005, Surf. Coat. Technol. 200, p. 269.
12. **Karabacak, T., et al.** 2006, J. Appl. Phys. 99, p. 064304.
13. **Park, Y. J., et al.** 2009, J. Korean. Phys. Soc. 55, p. 2634.
14. **Qi, H., et al.** 2009, Appl. Opt. 48, p. 127.
15. **Hrudey, P. C. P., et al.** 2005, J. Nanosci. Nanotechnol. 5, p. 229.
16. **Xiao, X., et al.** 2008, Appl. Surf. Sci. 255, p. 2192.
17. **Hrudey, P. C. P., Szeto, B. and Brett, M. J.** 2006, Appl. Phys. Lett. 88, p. 251106.
18. **Thomas, M., et al.** 2011, Appl. Mater. Interfaces 3, p. 1887.
19. **Ratsch C., Venables J. A.** 2003, J. Vac. Sci. Technol. A 21, pp. S96-S109.
20. **Smith D. O., Cohen M. S. and P., Weiss G.** 1960, J. Appl. Optics, p. 1755.
21. **E., Barabasi A. L. and Stanley H.** *Fractal Concepts in Surface Growth*. s.l. : Cambridge University Press, 1995.
22. **Flaherty, D. W., et al.** 2007, J. Phys. Chem. C 111, p. 4765.
23. **Patzig, C. and Rauschnbach, B.** 2008, J. Vac. Sci. Technol. A 26, p. 881.
24. **Kim, J., Dohnalek, Z and Kay, B.** 2005, Surf. Sci. 586, p. 137.
25. **Thornton, J. A.** 1974, J. Vac. Sci. Technol. 11, pp. 666-670.
26. **Movchan B. A., Demchishin A. V.** 1969, Fiz. Metal. Metalloved 28, p. 653.

27. **Barna, P. B., Adamik, M.** 1998, *Thin Solid Films* 317, p. 27.
28. **Anders, A.** 2010, *Thin Solid Films* 518, p. 4087.
29. **Nieuwenhuizen, J.M. and Haanstra, H.B.** 1966, *Philips Tech. Rev.* 27, p. 87.
30. **Tait, R. N., Smy, T. and Brett, M. J.** 1993, *Thin Solid Films* 226, p. 196.
31. **Besnard, A., et al.** 2010, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 12, p. 012015.
32. **Hodgkinson, I. J., Wu, Q. H. and Brett, M. J.** *OSA Technical Digest Series vol 9.* [ed.] Optical Society of America. 1998. p. 104.
33. **Woo, S. H. and Hwangbo, C. K.** 2006, *J. Korean. Phys. Soc.* 48, p. 1199.
34. **Meakin, P.** 1988, *Phys. Rev. A* 38, p. 994.
35. **Lichter, S. and Chen, J.** 1986, *Phys. Rev. Lett.* 56, p. 1396.
36. **Nakhodkin, N. G. and Shaldervan, A. I.** 1972, *Thin Solid Films* 10, p. 109.
37. **Hagemeyer, A., et al.** 1993, *Thin Solid Films* 230, p. 199.
38. **Okamoto, K., et al.** 1987, *Thin Solid Films* 147, p. 299.
39. **Pulker, H. K.** *Coatings on Glass.* s.l. : Elsevier, 1984.
40. **Baek, S. and Prabhu, V.** 2009, *J. Manufact. Proc.* 11, p. 1.
41. **Besnard, A., Martin, N. and Carpentier, L.** 2010, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 12, p. 012011.
42. **Patzig, C., et al.** 2008, *J. Appl. Phys.* 104, p. 094318.
43. **Jensen, M. O., Brett, M. J.** 2005, *Appl. Phys. A* 80, p. 763.
44. **Ye, D-X, et al.** 2005, *Nanotechnology* 16, p. 1717.
45. **Jensen, M. O. and Brett, M. J.** 2005, *J. Nanosci. Nanotech.* 5, p. 723.
46. **Gish, D. A., Summers, M. A. and Brett, M. J.** 2006, *Photon. Nanostruct. Fund. Appl.* 4, p. 23.
47. **Kesapragada, S. V. and Gall, D.** 2006, *Appl. Phys. Lett.* 89, p. 203121.
48. **He, Y., Y., Zhao and J., Wu.** 2008, *Appl. Phys. Lett.* 92, p. 063107.
49. **Watanabe, Y., et al.** 1995, *Thin Solid Films* 256, p. 68.
50. **Keitoku, S. and Nishioka, K.** 1981, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, p. 1249.
51. **Larsen, G. L., et al.** 2011, *J. Phys. Chem. C*, p. 16892.
52. **Zhao, Y., He, Y. and Brown, C.** 2012, *Appl. Phys. Lett.*, p. 033106.
53. **Krause, K. and Brett, M.** 2008, *Adv. Func. Mater.* 18, p. 3111.

54. **Besnard, A.** *Thèse Université de Franche-Comté.* 2010.
55. **Lintymer, J., et al.** 2008, *Wear* 264, p. 444.
56. **Charles, C., Martin, N. and Devel, M.** 2012, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12, p. 1.
57. **Summers, M.A., et al.** 2009, *Phot. Nano. Fund.Appl.* 7, p. 76.
58. **Dick, B., Brett, M. J. and Smy, T.** 2003, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, p. 2569.
59. **Kennedy, S. C. and Brett, M. J.** 2003, *Appl. Opt.* 42, p. 4573.
60. **Schubert, M. F., et al.** 2007, *Appl. Phys. Lett.* 90, p. 141115.
61. **Kaminska, K., et al.** 2004, *J. Appl. Phys.* 95, p. 3055.
62. **Malac, M., et al.** 1999, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, p. 2671.
63. **Kesapragada, S. V., Sotherland, P. R. and Gall, D.** 2008, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26, p. 678.
64. **Dick, B., et al.** 2000, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, p. 1838.
65. **Malac, M. and Egerton, R. F.** 2001, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, p. 158.
66. **Horn, M., et al.** 2004, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, p. 3426.
67. **C., Patzig., et al.** 2007, *J. Vac. Sci. Technol. B* 25, p. 833.
68. **Zhou, C.M. and Gall, D.** 2007, *Thin Solid Films* 516, p. 433.
69. **Patzig, C., et al.** 2008, *J. Appl. Phys.* 103, p. 024313.
70. **Patzig, C., et al.** 2008, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, p. 1985.
71. **Dick, B., et al.** 2001, *Nano Lett.* 1, p. 71.
72. **Ye, D.-X., et al.** 2004, *Nanotechnology* 15, p. 817.
73. **Horn, M. W., et al.** 2004, *Nanotechnology* 15, p. 303.
74. **Cho, W.-H., et al.** 2011, *Appl. Opt.* 50, p. C246.
75. **Seto, M. W., Dick, B. and Brett, M. J.** 2001, *J. Micromech. Microeng.* 11, p. 582.
76. **Seto, M. W., et al.** 1999, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17, p. 2172.
77. **Lintymer, J., et al.** 2003, *Surf. Coat. Technol.* 174-175, p. 316.
78. **Lintymer, J., et al.** 2004, *Surf. Coat. Techn.* 180-181, p. 26.
79. **Vick, D. and Brett, M. J.** 2006, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24, p. 156.
80. **Besnard, A., et al.** 2011, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 44, p. 215301.

81. **Reiss, G., Vancea, J. and Hoffmann, H.** 1986, Phys. Rev. Lett. 56, p. 2100.
82. **Harris, M., et al.** 1979, Thin Solid Films 57, p. 173.
83. **Woo, S.-H. and Hwangbo, K.** 2006, J. Korean. Phys. Soc. 49, p. 2136.
84. **Wang, S., et al.** 2007, J. All. Comp. 431, p. 287.
85. **Sobahan, K. M., Park, Y. J. and Hwangbo, C. W.** 2010, J. Korean. Phys. Soc. 56, p. 1282.
86. **Sobahan, K. M. A., Park, Y. J. and Hwangbo, C. K.** 2009, J. Korean. Phys. Soc. 55, p. 1272.
87. **Park, Y. J., et al.** 2010, J. Korean. Phys. Soc. 57, p. 1657.
88. **Xiao, X, et al.** 2008, Appl. Surf. Sci. 255, p. 2192.
89. **Sobahan, K. M. A., Park, Y. J. and Hwangbo, C. K.** 2008, J. Korean. Phys. Soc. 53, p. 2544.
90. **Van Popta, A. C., et al.** 2007, J. Appl. Phys. 102, p. 013517.
91. **Motohiro, T. and Taga, Y.** 1989, Appl. Opt. 28, p. 2466.
92. **Van Popta, A. C., et al.** 2004, Opt. Lett. 29, p. 2545.
93. **Robbie, K., Brett, M. J. and Lakhtakia, A.** 1996, Nature 384, p. 616.
94. **Suzuki, M. and Taga, Y.** 2001, J. Appl. Phys. 90, p. 5599.
95. **Leontyev, V., et al.** 2008, J. Appl. Phys. 104, p. 104302.
96. **Krabbe, J. D., et al.** 2012, J. Appl. Phys. 111, p. 064314.
97. **Oskooi, A. F., et al.** 2010, Comp. Phys. Comm. 181, p. 687.

Sommaire

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation structurale des couches minces.....	35
2.1 Conditions expérimentales.....	35
2.2 Vitesse de dépôt.....	37
2.3 Elaboration des couches minces	39
2.3.1 Colonnes inclinées.....	40
2.3.2 Zigzags	41
2.3.3 Chevrons.....	42
2.3.4 Spires	44
2.4 Caractérisation structurale.....	48
2.4.1 Observations MEB	49
2.4.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	52
2.5 Conclusion	55
Bibliographie.....	57

Figure 1 : Photos de la machine de dépôt.....	35
Figure 2 : Vue en coupe de la machine de dépôt.....	36
Figure 3 : Courbe de vitesse de dépôt en fonction de l'angle de flux incident α . La courbe pleine sert de guide pour les yeux.....	37
Figure 4 : Evolution de la quantité de flux de vapeur interceptée par le substrat avec l'augmentation de l'angle d'incidence des dépôts.....	38
Figure 5 : Variation de l'épaisseur de couches minces en TiO_2 et en MgF_2 en fonction de l'angle de flux incident α	39
Figure 6 : Evolution de l'épaisseur normalisée des couches minces en fonction de l'angle de flux incident α et sa comparaison à la formule théorique pour $s = 0,48$	39
Figure 7 : Schéma de principe permettant la réalisation de colonnes inclinées.	40
Figure 8 : Observation par MEB de la section de couches minces en WO_3 déposées sur Si (100) possédant une structure colonnaire ($\alpha = 70^\circ$, $\beta = 44^\circ$).	40
Figure 9 : Schéma de principe permettant la réalisation de zigzags et de chevrons.....	41
Figure 10 : Image MEB d'une couche mince en WO_3 possédant une structure zigzag ($\alpha = 70^\circ$, $\beta = 44^\circ$).	42
Figure 11 : Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure chevrons (nombre de zigzags $N = 1, 2, 4$ et 8).	43
Figure 12 : Equivalence de la largeur d'expression D de l'empilement de chevrons par une colonne à section perpendiculaire de largeur D	44
Figure 13 : Schéma de principe permettant la réalisation de spires.	45
Figure 14 : a) Représentation schématique d'une spire triangle, b) Observation par MEB d'une couche mince en WO_3 possédant une structure spire triangle ($\alpha = 70^\circ$).	46
Figure 15 : a) Représentation schématique d'une spire carrée, b) Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure spire carrée ($\alpha = 70^\circ$).	47
Figure 16 : a) Représentation schématique d'une spire continue, b) : Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure spire continue ($\alpha = 70^\circ$).	48
Figure 17 : Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure colonnaire. Les échantillons sont observés sur la tranche. a) $\alpha = 0^\circ$, b) $\alpha = 10^\circ$, c) $\alpha = 30^\circ$, d) $\alpha = 60^\circ$, e) $\alpha = 70^\circ$, f) $\alpha = 80^\circ$	49
Figure 18 : Observation par MEB de couches minces en WO3 possédant une structure colonnaire. La flèche symbolise la direction du flux de particules incident. a) $\alpha = 0^\circ$, b) $\alpha = 10^\circ$, c) $\alpha = 60^\circ$, d) $\alpha = 70^\circ$	51
Figure 19 : Diffractogrammes de couches minces à structure colonnaire ($\alpha = 0, 40$ et 80°).	53
Figure 20 : Evolution de a) la localisation du pic de diffraction, b) la taille des cristallites en fonction de l'angle de flux incident α	54
Figure 21 : Evolution de a) la localisation des pics de diffraction correspondant aux plans (200) et (120), b) la taille des cristallites en fonction du nombre N de chevrons	55

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation structurale des couches minces

Ce chapitre présente le dispositif expérimental de dépôt utilisé au sein du laboratoire ainsi que l'ensemble des structures déposées dont j'ai étudié les propriétés optiques et structurales au cours de ces trois dernières années. Il a pour but de se familiariser et de comprendre la construction des architectures évoquées au fil des chapitres suivants.

2.1 Conditions expérimentales

De nombreuses études portant sur l'étude des couches minces nanostructurées par dépôt GLAD ont montré que l'indice de réfraction du matériau déposé influençait grandement les propriétés optiques de ces dernières [1]. Les matériaux à plus fort indice de réfraction correspondent à ceux optimisant les caractéristiques optiques des couches minces [2,3]. Afin de réaliser les dépôts expérimentaux, j'ai choisi un matériau diélectrique possédant un fort indice de réfraction : le trioxyde de tungstène : WO_3 ($n_{WO_3} = 2,5$ [4]). La constante diélectrique élevée du WO_3 garantit un fort contraste d'indice entre la matière et l'air présent au sein des couches minces poreuses déposées grâce à la technique GLAD. Ceci favorisera les propriétés optiques des couches minces étudiées. De plus, déposé sous incidence oblique le trioxyde de tungstène a montré sa capacité à former des couches minces biréfringentes [5], propriété que je souhaite étudier dans le cadre des dépôts GLAD.

Les couches minces d'oxyde de tungstène ont été déposées par pulvérisation cathodique DC magnétron. Pour ce faire, j'ai utilisé la machine de dépôt présente au sein du laboratoire. Elle est formée d'une enceinte principale, d'un sas de chargement, d'un système de pompage permettant de réaliser le vide à l'intérieur de l'enceinte principale, d'un système d'injection des gaz et d'un circuit de refroidissement (Figure 1).

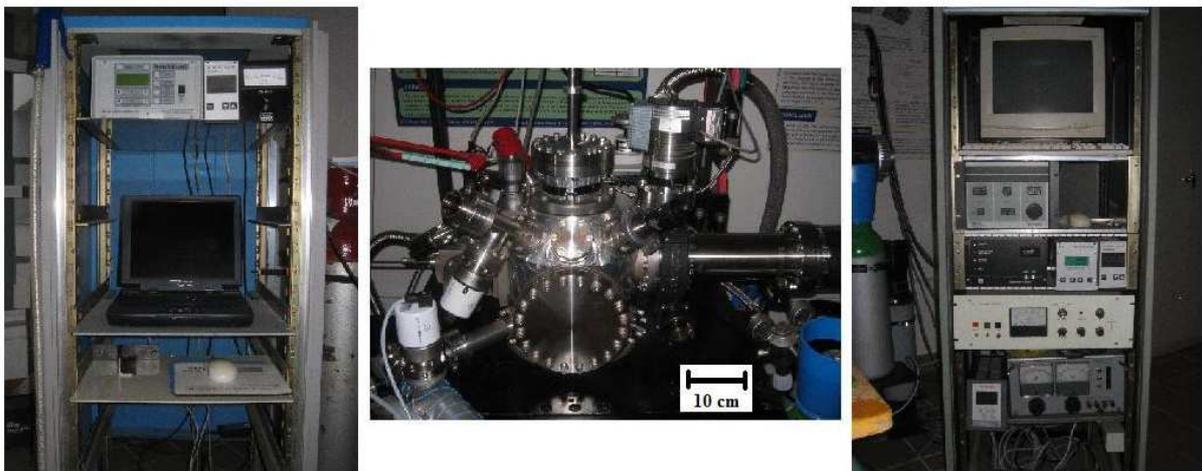


Figure 1 : Photos de la machine de dépôt.

L'enceinte principale, représentant un volume de 40 litres, contient la cible, le "shutter" et le porte-substrat chauffant. Elle est constamment thermostatée à 40° C. Le groupe de pompage, constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire (pompe secondaire), relié à l'enceinte au moyen d'une vanne de laminage permet d'obtenir un vide

limite inférieure à 10^{-5} Pa. A l'intérieur de l'enceinte principale la cible métallique est fixée à une distance de 60 mm du substrat.

Le sas de chargement permet à l'utilisateur d'introduire les substrats à l'intérieur de l'enceinte principale sans avoir à couper le vide au sein de cette dernière. Un système de vannes permet de cloisonner le sas de l'extérieur et de l'enceinte principale. Une pompe à palettes permet d'atteindre le vide primaire limite de 0,1 Pa à l'intérieur du sas.

Comme évoqué dans le chapitre précédent le bombardement de la cible métallique par des ions argon augmente la température de cette dernière. Afin, en outre, d'éviter de perdre leur aimantation, la température des aimants responsables de l'effet magnétron ne doit pas dépasser leur température de Curie¹. Pour ce faire, un circuit de refroidissement maintient la température de la cible à 15° C (Figure 2).

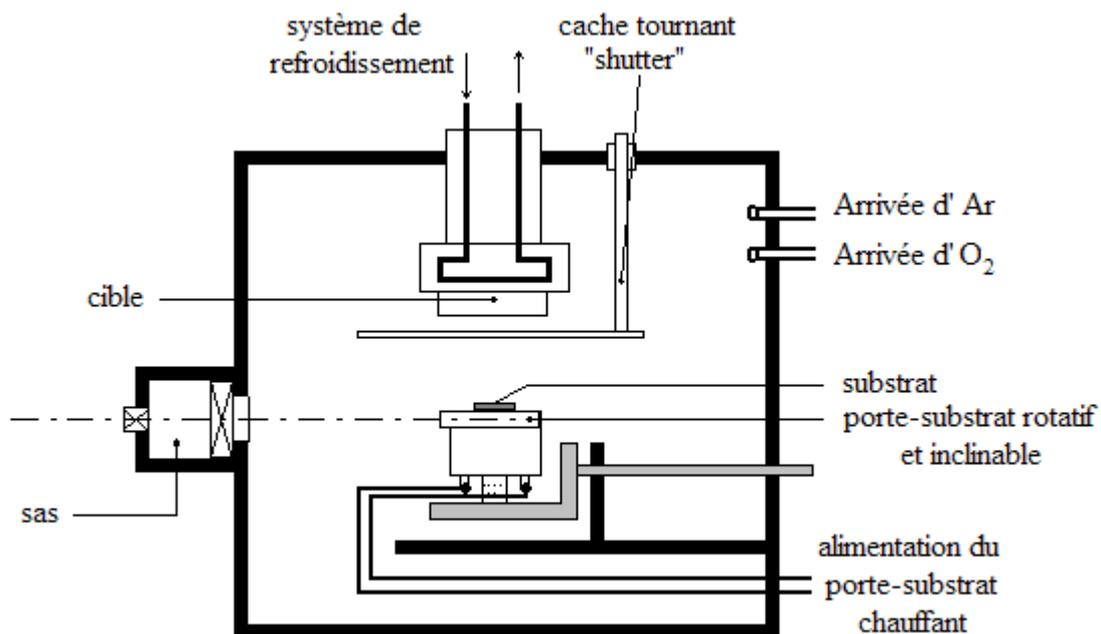


Figure 2 : Vue en coupe de la machine de dépôt.

J'ai utilisé une cible métallique de tungstène, pure à 99,95 % atomique. Afin d'assurer l'oxydation du tungstène durant le dépôt, j'injecte un débit constant d'oxygène $q_{O_2} = 2,4$ sccm². Pour chacun des dépôts, la vitesse de pompage est fixée à $10 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ et le débit d'argon vaut $q_{Ar} = 0,8$ sccm.

Avant de commencer le dépôt, on charge le substrat à travers le sas grâce au porte-substrat. On incline ensuite le substrat de l'angle α souhaité. On ferme le shutter pour éviter de salir la surface du substrat avant le dépôt proprement dit puis on injecte l'oxygène dans

¹ Les aimants utilisés au laboratoire sont constitués en FeNbB dont la température de Curie avoisine les 550 K [36].

² Sccm : Standard cubic centimeters per minute, soit un centimètre cube par minute dans les conditions normales de température et de pression.

l'enceinte. On allume le plasma en appliquant sur la cible un courant de 100 mA afin de nettoyer légèrement la cible. On attend la stabilisation de la tension mesurée sur la cible avant d'ouvrir le shutter. L'ouverture du shutter, permettant aux premières particules pulvérisées d'atteindre le substrat, correspond au début réel du dépôt.

2.2 Vitesse de dépôt

Afin de maîtriser l'épaisseur de chacune des couches minces que nous allons réaliser, j'ai déterminé au préalable la vitesse de dépôt du WO_3 en fonction de l'angle du flux incident α . Pour ce faire, j'ai déposé une série d'échantillons tests en un temps donné (20 minutes) pour des angles de flux incident variant de 0 à 80° par pas de 10°. Une fois les dépôts réalisés, j'ai mesuré l'épaisseur de chaque échantillon test grâce à un profilomètre tactile afin de connaître l'épaisseur déposée et ainsi en déduire la vitesse de dépôt pour chacun des angles testés. La vitesse de dépôt est ainsi déterminée en nm.h^{-1} en fonction de l'angle du flux incident α (Figure 3).

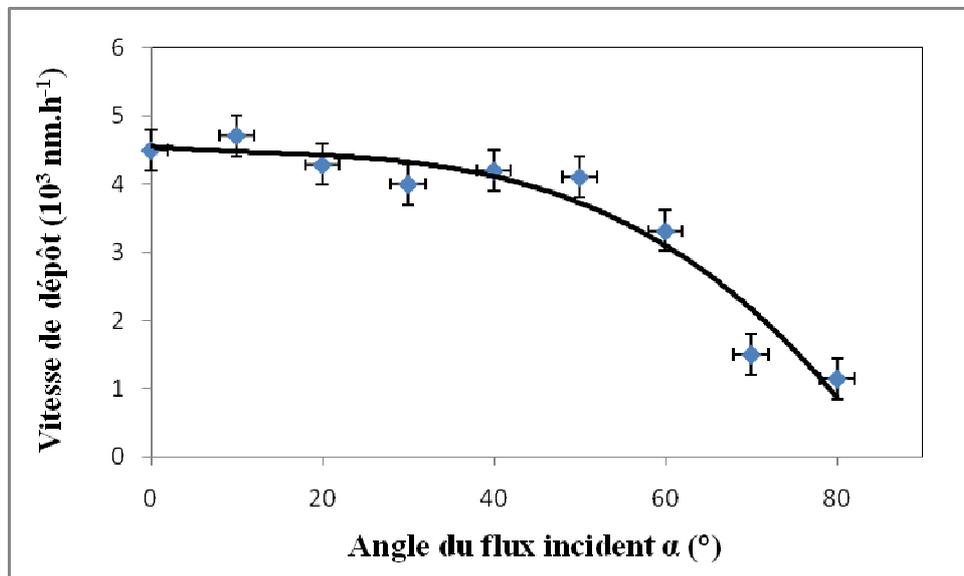


Figure 3 : Courbe de vitesse de dépôt en fonction de l'angle de flux incident α . La courbe pleine sert de guide pour les yeux.

On observe que la courbe de vitesse de dépôt suit deux tendances différentes :

Pour un angle de flux incident compris entre 0 et 60° la vitesse de dépôt est quasiment constante. Sa valeur est élevée ($\approx 4.10^3 \text{ nm.h}^{-1}$).

Pour un angle de flux incident élevé, $65^\circ \leq \alpha \leq 80^\circ$, la vitesse de dépôt est très inférieure à celle des petits angles ($\approx 1,3.10^3 \text{ nm.h}^{-1}$). La vitesse ralentit fortement et nous oblige à des temps de dépôts plus longs pour obtenir une épaisseur de l'ordre du micron.

Lors de dépôts réalisés grâce à la méthode GLAD, la vitesse de dépôt est directement dépendante de l'angle de flux incident α [6]. Elle est la résultante de deux mécanismes liés : la porosité et la quantité de flux de vapeur interceptée par la couche mince [7]. L'élévation de l'angle d'incidence de dépôt accroît l'effet d'ombrage au sein des couches minces qui conduit

le diamètre des colonnes à augmenter [8], ce dernier n'étant plus contraint par la présence de colonnes voisines. Les structures peuvent ainsi intercepter une quantité de particules plus élevée et l'épaisseur de la couche mince a tendance à augmenter. Toutefois, à mesure que l'angle de flux incident augmente, le substrat intercepte une portion de plus en plus restreinte du flux de vapeur incident (Figure 4) dépendant en cosinus de l'angle de flux incident [9], ce qui a mécaniquement pour effet de diminuer la vitesse de dépôt, comme constaté sur la Figure 3.

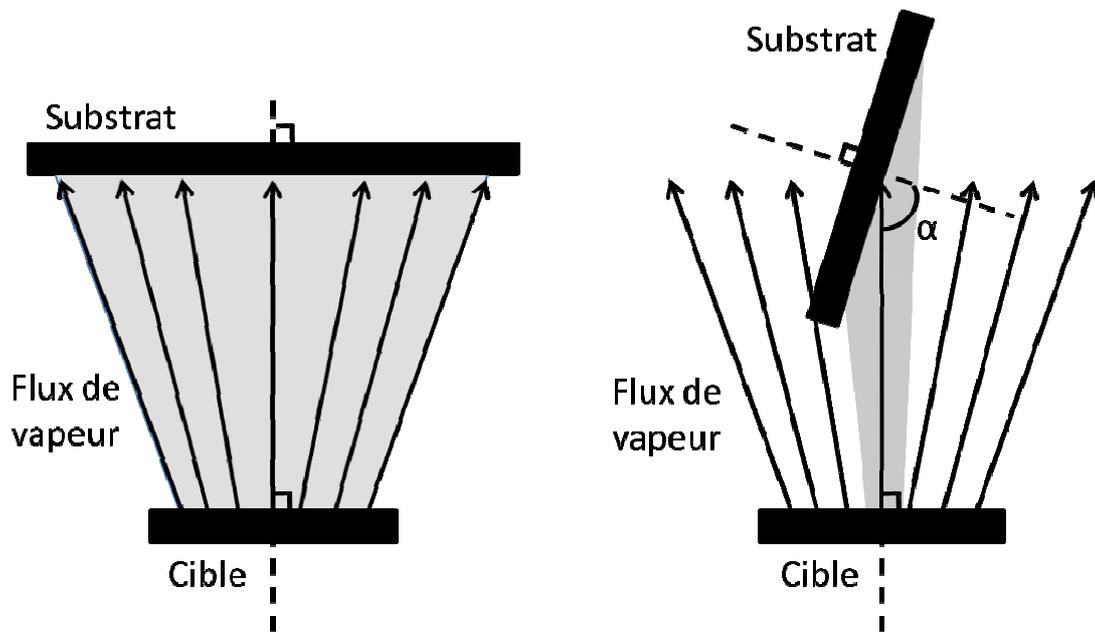


Figure 4 : Evolution de la quantité de flux de vapeur interceptée par le substrat avec l'augmentation de l'angle d'incidence des dépôts.

Toutefois, des études ont montré que pour des angles de flux incident très élevés, typiquement $\beta = 90^\circ$, la vitesse de dépôt n'était pas nul bien que théoriquement le substrat n'intercepte plus aucun flux de vapeur [10]. Les atomes ne traversent pas l'enceinte en ligne droite depuis la cible jusqu'au substrat à cause des collisions qu'ils subissent en chemin avec les autres atomes ou les ions argons.

Ainsi pour un temps de dépôt constant, les couches minces seront plus épaisses pour des angles de dépôt faibles que pour des angles de flux incidents élevés. Pulker a montré que la variation d'épaisseur d pouvait être modélisée en fonction de d_0 , l'épaisseur de la couche mince à $\alpha = 0^\circ$ et de l'angle α du flux incident [11]. Cette équation fait apparaître un paramètre " s " dépendant du matériau déposé et des conditions de dépôt :

$$\frac{d}{d_0} = \cos^s(\alpha) \quad (2.1)$$

Cette équation a été reprise dans le cadre d'étude sur les couches minces nanostructurées par dépôt GLAD, notamment par Woo et Hwangbo [1] pour des films en TiO_2 et MgF_2 (Figure 5). Les auteurs trouvent respectivement des valeurs de $s = 0,5$ et $0,24$.

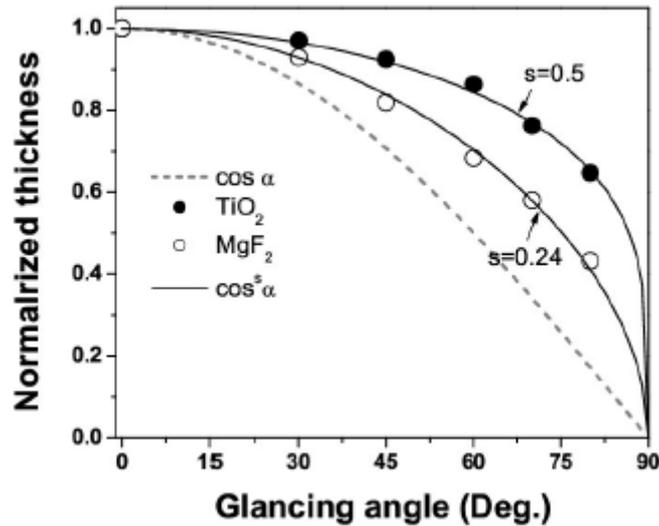


Figure 5 : Variation de l'épaisseur de couches minces en TiO_2 et en MgF_2 en fonction de l'angle de flux incident α .

J'ai tracé sur la Figure 6 l'épaisseur normalisée des couches minces que j'ai réalisées. J'ai tracé en rouge sur cette figure l'équation (2.1) pour un paramètre $s = 0,48$.

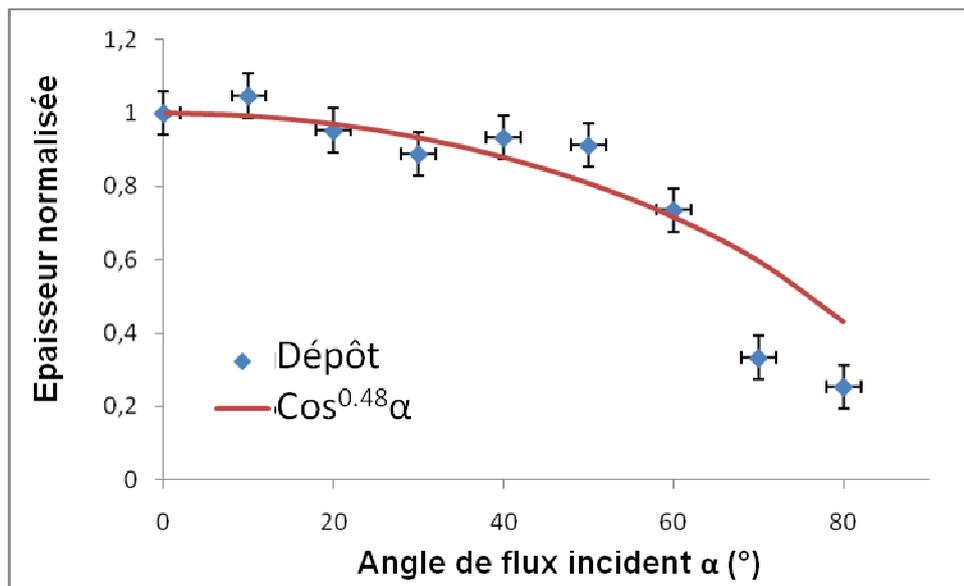


Figure 6 : Evolution de l'épaisseur normalisée des couches minces en fonction de l'angle de flux incident α et sa comparaison à la formule théorique pour $s = 0,48$.

2.3 Élaboration des couches minces

Toutes les couches minces servant à la caractérisation optique des nanostructures réalisées au cours de ma thèse ont été déposées sur du verre tandis que celles utilisées pour la caractérisation structurale ont été déposées sur des wafers de silicium (100). L'ensemble des dépôts est réalisé de telle sorte que son épaisseur, e , mesure approximativement $e = 1 \mu\text{m}$.

2.3.1 Colonnes inclinées

Pour déposer les colonnes inclinées, on impose au substrat une rotation d'un angle α , fixe durant l'intégralité du dépôt (Figure 7).

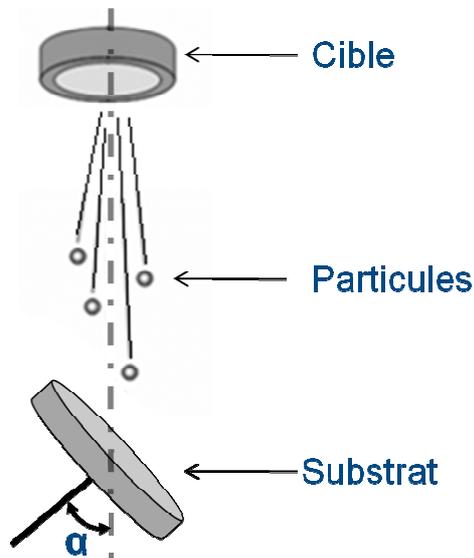


Figure 7 : Schéma de principe permettant la réalisation de colonnes inclinées.

Afin de caractériser structurellement et optiquement les couches minces en WO_3 déposées sous un angle de flux incident α , j'ai réalisé une série de dépôts d'épaisseur e pour des angles α variant de 0 à 80° par pas de 10°. Les images MEB réalisées à partir de ces dépôts montrent des structures présentant une croissance colonnaire dont l'angle de croissance β est défini comme l'angle entre la normale au substrat et l'axe des colonnes inclinées (Figure 8).

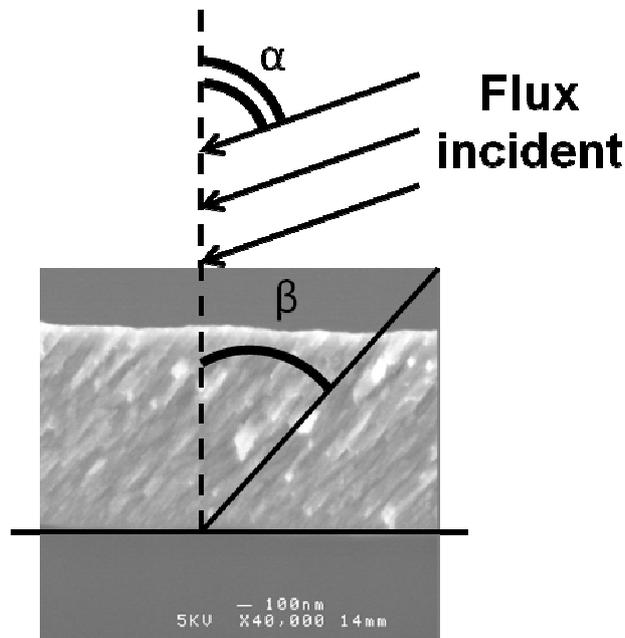


Figure 8 : Observation par MEB de la section de couches minces en WO_3 déposées sur Si (100) possédant une structure colonnaire ($\alpha = 70^\circ$, $\beta = 44^\circ$).

Les images MEB des structures colonnaires montrent que l'angle β est différent de l'angle de flux incident α , il lui est en effet systématiquement inférieur. Cette propriété inhérente à la croissance colonnaire des films déposés sous incidence oblique a été observée expérimentalement dans toutes les études structurales des dépôts GLAD [1,2,12-18]. L'angle des colonnes β dépend d'un grand nombre de facteurs parmi lesquels bien évidemment le matériau déposé et les conditions de dépôt telles que le substrat, la température du film, la distribution angulaire du flux de particules déposées ainsi que la composition et la pression des gaz au sein de la chambre de dépôt [19]. Du fait de la complexité de la détermination de l'origine de la valeur de l'angle β , il n'existe pas, à ce jour, de réelle méthode prédictive de l'angle des colonnes déposées. Toutefois la littérature présente une multitude de formules [12, 20-24] présentées dans le chapitre 1, indiquant la tendance suivie par l'angle des colonnes inclinées.

2.3.2 Zigzags

Les zigzags, comme les colonnes, sont des structures présentant une croissance inclinée. Leur conception se rapproche donc de celle des colonnes inclinées. Au début du dépôt, on incline le substrat d'un angle α afin de déposer la première branche du zigzag. Après un temps $t/2$, on effectue une rotation manuelle du substrat d'un angle $\varphi = 180^\circ$ afin de déposer la deuxième branche du zigzag avec un angle $-\alpha$ (Figure 9), pendant l'intervalle de temps $[t/2, t]$.

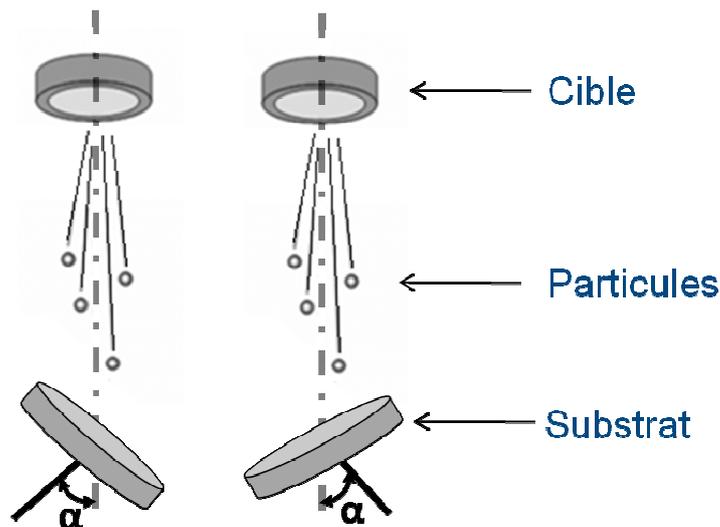


Figure 9 : Schéma de principe permettant la réalisation de zigzags et de chevrons.

J'ai réalisé une série de dépôts de zigzags pour des angles α variant de 0 à 80° par pas de 10° . Pour chaque angle, on définit le temps t nécessaire à l'obtention d'un dépôt d'épaisseur $e = 1 \mu\text{m}$ en se fondant sur les vitesses de dépôt calculées sur la Figure 3. Les images MEB réalisées à partir des dépôts (Figure 10) montrent une croissance en forme de zigzags qui semble conserver les paramètres structuraux (angle de croissance β , diamètre des structures, écartement entre structures) observés pour les colonnes inclinées simples.

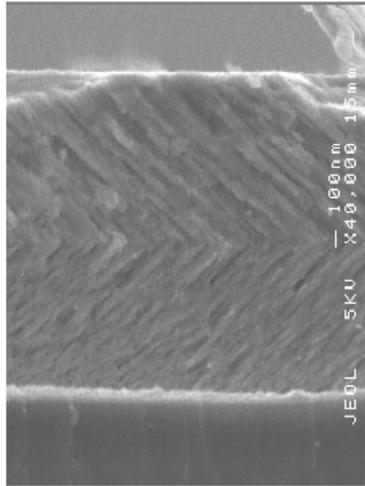


Figure 10 : Image MEB d'une couche mince en WO_3 possédant une structure zigzag ($\alpha = 70^\circ$, $\beta = 44^\circ$).

On remarque que les structures zigzags présentent, pour un angle de flux incident α donné, le même angle de croissance β que les colonnes inclinées décrites au paragraphe précédent. Du fait de cette similarité de comportement, les études ont montré que les propriétés optiques, notamment la biréfringence, des couches minces possédant une structure zigzag était très proche de celles possédant une structure colonnaire [1, 12].

2.3.3 Chevrons

Les chevrons sont constitués d'un empilement de zigzags, ils permettent ainsi de transformer la croissance inclinée des zigzags en une croissance verticale à structures périodiques 2D. Cette transformation a montré qu'elle permettait d'approcher d'autres propriétés optiques que celles mesurées dans le cadre des zigzags comme la transmission sélective de la polarisation linéaire de l'onde incidente [25]. Il est intéressant de noter qu'une transmission sélective similaire est étudiée dans le cadre des spires polygonales, structures périodiques 3D, pour une polarisation circulaire de l'onde [26]. Leur conception répond aux mêmes caractéristiques que la conception des zigzags, c'est-à-dire l'alternance périodique de dépôts sous un angle α et $-\alpha$. Dans cette étude, on réalise 4 dépôts de $e = 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur en inclinant le substrat d'un angle $\alpha = \pm 70^\circ$. Chaque dépôt est divisé en $N = 1, 2, 4$ et 8 zigzags qui possèdent alors chacun un pas respectif de 1000, 500, 250 et 125 nm.

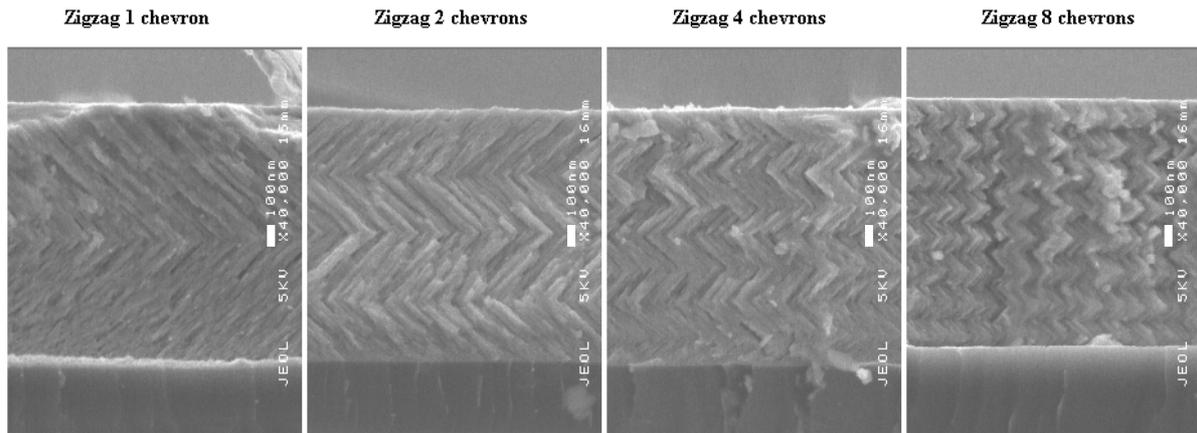


Figure 11 : Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure chevrons (nombre de zigzags $N = 1, 2, 4$ et 8).

D'un point de vue structural et pour une même épaisseur e , l'augmentation du nombre N de zigzags empilés contribue à diminuer la largeur d'expression D des structures à travers l'expression :

$$D = \frac{e}{2 \times N} \times \tan \beta \quad (2.2)$$

Cette modification de la largeur d'expression contribue à transformer la croissance inclinée du zigzag en une croissance verticale qui plus N augmente tend vers une croissance colonnaire normale au substrat ($\beta = 0^\circ$). Ainsi pour $N = 1$, les images MEB montrent que la structure se présente comme la superposition de deux colonnes inclinées d'épaisseur 500 nm croissant respectivement dans la direction du flux incident et dans la direction inverse. Tandis que pour $N = 8$, les images MEB montrent que la croissance inclinée des structures laisse place à un phénomène de croissance verticale (Figure 11). Chaque structure s'inscrit ainsi dans une largeur de croissance D (Figure 12) qui permet de l'assimiler à une structure colonnaire à croissance verticale. Toutefois, contrairement aux colonnes de forme cylindrique obtenues lors de dépôts conventionnels ($\alpha = 0^\circ$), les colonnes observées ici tendent à avoir des sections parallélépipédiques.

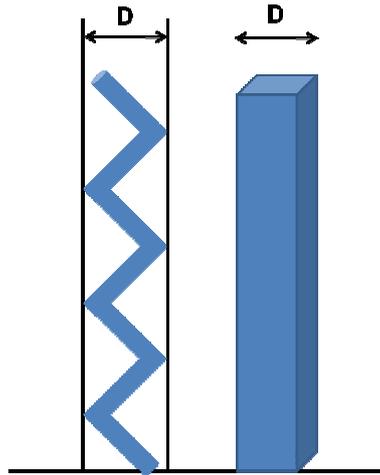


Figure 12 : Equivalence de la largeur d'expression D de l'empilement de chevrons par une colonne à section perpendiculaire de largeur D .

Ce phénomène peut être accentué en jouant sur l'angle de rotation du substrat φ . Ceci permet le dépôt d'une nouvelle classe de colonnes dont la croissance s'effectue perpendiculairement au substrat. Les couches minces ainsi déposées présentent des propriétés, notamment optiques, différentes des couches minces réalisées par des dépôts conventionnels. Ce phénomène a déjà en partie été étudié, notamment par Hodgkinson et Wu [27] qui ont remarqué que cette technique permettait d'élargir la section des colonnes déposées et ainsi d'améliorer la biréfringence des dépôts.

2.3.4 Spires

La réalisation des spires répond à une logique différente des structures jusqu'ici envisagée. En effet, les spires présentent une croissance verticale qui renforce l'influence de la troisième dimension, via le pas P des spires, dans les propriétés physiques des couches minces.

Avant le dépôt, le substrat est incliné d'un angle α , invariant durant l'intégralité du dépôt. Un mouvement de rotation, d'un angle φ , est imprimé au substrat au cours du dépôt (Figure 13). J'ai envisagé le dépôt de trois types de spires différents : des spires triangulaires, des spires carrées et des spires continues. Les spires carrées et les spires continues constituent les structures spirales habituellement considérées dans l'étude des propriétés optiques des couches minces déposées grâce à la technique GLAD. J'ai souhaité tester le comportement optique des spires triangulaires après avoir constaté que la faible biréfringence des spires carrées et des spires continues résultait en grande partie de la forte symétrie de construction de ces structures dans la direction du flux incident et dans sa direction orthogonale. La possibilité de briser cette symétrie de construction en conservant les paramètres de définition des structures spirales devrait pouvoir faire apparaître une biréfringence planaire au sein des couches minces grâce à l'apparition d'une anisotropie structurale au sein des spires. Les spires triangulaires présentent ces caractéristiques et constituent donc un bon sujet d'étude en vue de la compréhension des propriétés optiques des couches minces nanostructurées. Il n'existe pas, à ma connaissance, d'études sur la biréfringence présentées par de telles spires.

Pour les spires triangles et carrées, l'angle φ prend des valeurs discrètes et séquencées au cours du temps tandis que la rotation est continue pour les spires circulaires. Pour chaque type de spires, j'ai réalisé une série de 9 dépôts pour des angles α variant de 0 à 80° par pas de 10°.

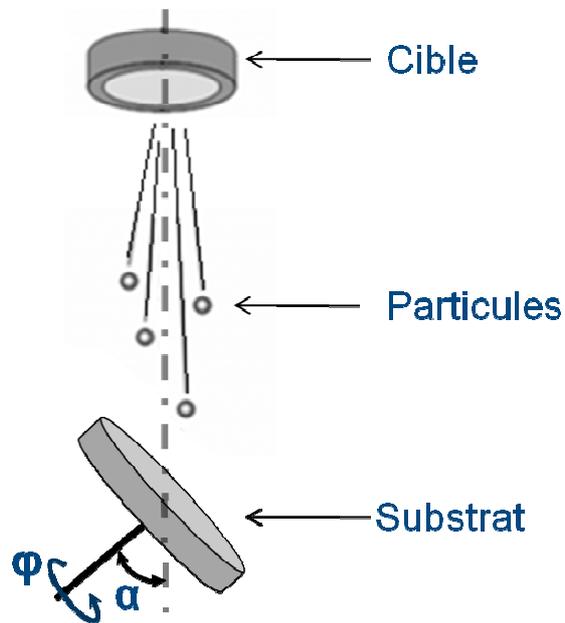


Figure 13 : Schéma de principe permettant la réalisation de spires.

2.3.4.1 Spires triangles

Pour réaliser une spire triangle possédant un pas P , on divise le temps t nécessaire à l'obtention d'une épaisseur P en trois durées égales. Après un temps $\frac{t}{3}$ de dépôt, on applique au substrat une rotation de 120° afin de déposer la deuxième branche de la spire. Au bout d'un temps $\frac{2t}{3}$, on applique au substrat une nouvelle rotation de 120° afin de déposer la troisième et dernière branche de la spire. La projection orthogonale de la spire obtenue dans le plan (XY) forme ainsi un triangle équilatéral (Figure 14).

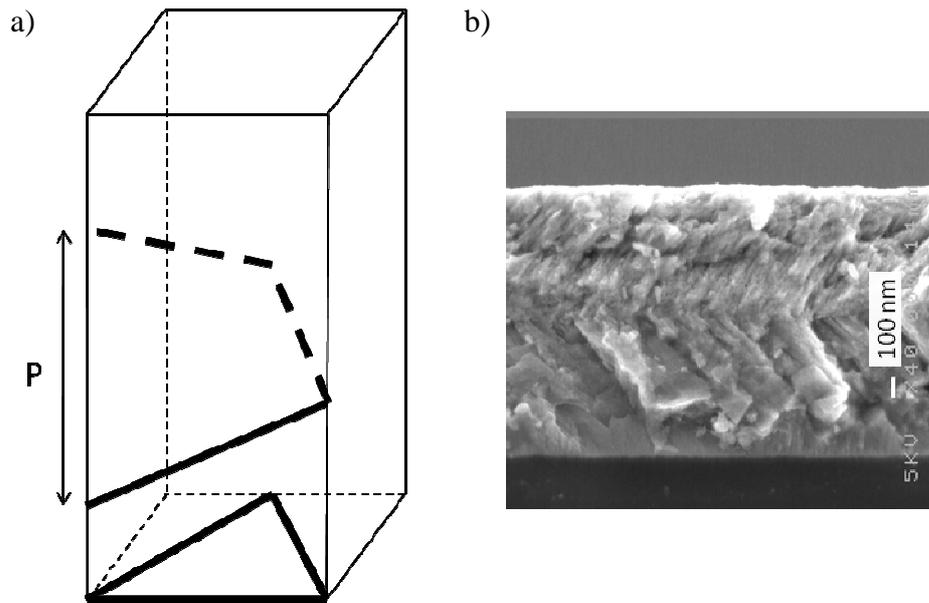


Figure 14 : a) Représentation schématique d'une spire triangle, b) Observation par MEB d'une couche mince en WO_3 possédant une structure spire triangle ($\alpha = 70^\circ$).

L'analyse des images MEB des structures réalisées grâce à la méthode décrite précédemment montre l'alternance des trois différentes branches des spires et confirme la possibilité de réaliser ce type de structures via les dépôts GLAD (Figure 14). La définition des spires triangles dans les trois dimensions ne permet pas d'appréhender la totalité des structures en une seule image.

2.3.4.2 Spires carrées

Dans le cadre des spires carrées possédant un pas P , on divise le temps t nécessaire à l'obtention d'une épaisseur P non plus en trois mais en quatre durées égales. Après un temps $\frac{t}{4}$ de dépôt, on applique au substrat une rotation de 90° afin de déposer la deuxième branche de la spire. Au bout d'un temps $\frac{t}{2}$, on applique au substrat une nouvelle rotation de 90° afin de déposer la troisième branche et on pratique de même après un temps de dépôt $\frac{3t}{4}$ pour la dernière branche de la spire (Figure 15).

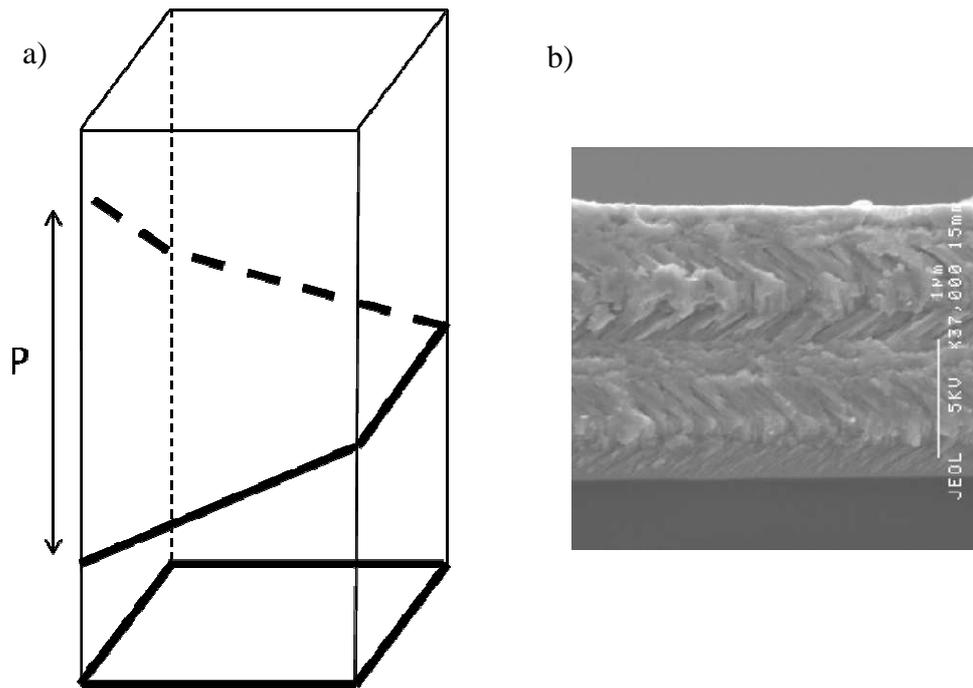


Figure 15 : a) Représentation schématique d'une spire carrée, b) Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure spire carrée ($\alpha = 70^\circ$).

L'analyse des images MEB montre des structures à croissance inclinée, évoluant dans et hors du plan de coupe utilisé afin de visionner la couche mince (Figure 15).

2.3.4.1 Spires continues

Bien que les spires continues possèdent une croissance verticale leur réalisation répond à une logique légèrement différente de celle régissant les spires triangles et carrées. En effet la rotation du substrat ne s'effectue plus de façon discrète dans le temps mais de manière continue. Pour déposer une spire continue on fixe la vitesse de rotation du substrat de sorte à ce que le substrat effectue une rotation complète dans le temps t nécessaire au dépôt d'une épaisseur P correspondant au pas souhaité des spires (Figure 16).

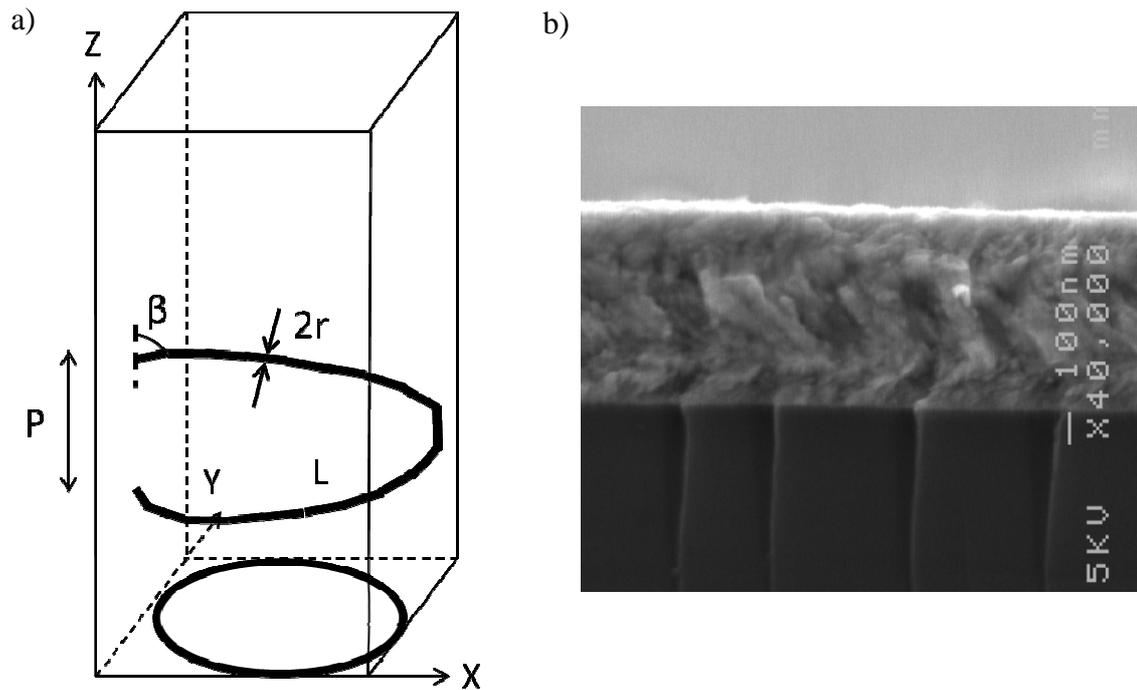


Figure 16 : a) Représentation schématique d'une spire continue, b) : Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure spire continue ($\alpha = 70^\circ$).

Les images MEB peinent à montrer une structure claire toutefois elles permettent de montrer un changement de direction de la croissance des structures déposées (Figure 16).

2.4 Caractérisation structurale

Afin de caractériser structurellement les dépôts réalisés, l'intégralité des couches minces que j'ai déposée a été observée au microscope électronique à balayage (MEB). Chaque échantillon a tout d'abord été observé sur la tranche (plan de coupe contenant la normale au substrat et la direction du flux incident). Ces observations me permettront de caractériser structurellement la croissance colonnaire de nos dépôts. En particulier, elles me permettront de déterminer l'évolution de l'angle β des colonnes en fonction de l'angle de flux incident α mais également d'estimer le diamètre des colonnes déposées ainsi que l'espace qui les sépare. Ces paramètres serviront de base par la suite à la réalisation de mes simulations MEEP. Leur mesure sera déterminée en prenant la moyenne sur 3 à 4 données différentes. Une observation supplémentaire de la surface des dépôts a été réalisée afin d'analyser l'évolution de l'état de surface en fonction de l'angle du flux incident α .

Afin de déterminer la structure cristallographique des couches minces, une étude par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée. L'analyse des diffractogrammes me permettra d'étudier la microstructure cristalline de mes dépôts afin d'en déduire l'influence de l'angle du flux incident α sur l'apparition de plans cristallographiques, l'éventuel état des contraintes au sein des couches minces et la taille des grains cristallins. J'ai également étudié, pour un angle de flux incident fixe, l'évolution de ces paramètres pour différentes structures déposées.

2.4.1 Observations MEB

L'ensemble des mesures de caractérisation structurale présentées dans la thèse a été réalisé au moyen d'un microscope électronique à balayage JEOL 6400 F.

2.4.1.1 Croissance colonnaire

L'observation par MEB des couches minces déposées pour différents angles de flux incident (Figure 17) montre que la croissance colonnaire n'est pas immédiatement visible pour des valeurs angulaires trop faibles.

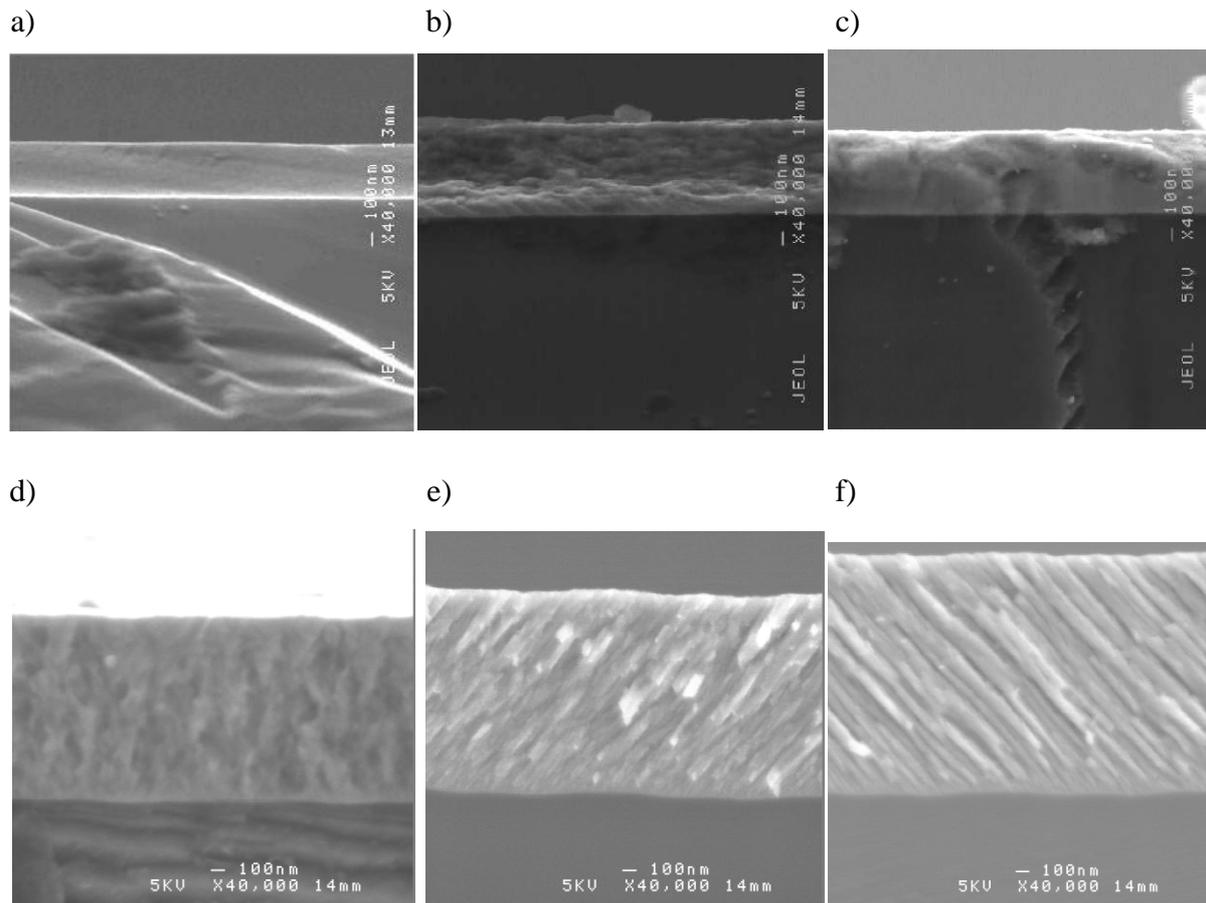


Figure 17 : Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure colonnaire. Les échantillons sont observés sur la tranche. a) $\alpha = 0^\circ$, b) $\alpha = 10^\circ$, c) $\alpha = 30^\circ$, d) $\alpha = 60^\circ$, e) $\alpha = 70^\circ$, f) $\alpha = 80^\circ$.

L'angle du flux incident α doit être suffisamment élevé pour que l'on puisse observer la formation colonnaire et distinguer proprement les colonnes les unes des autres. Globalement pour $\alpha > 60^\circ$, les colonnes commencent à être visibles. A mesure que l'angle du flux incident α augmente, les colonnes apparaissent plus distinctement du fait de l'augmentation du diamètre des colonnes et de l'écartement entre colonnes. Ce phénomène, a déjà été observé expérimentalement pour le dépôt de différents autres matériaux : ZrO_2 [15], Ta_2O_5 [16]. La croissance colonnaire résulte d'un processus compétitif [28] entre l'effet d'ombrage et la diffusion de surface des adatoms [29]. Pour des angles de flux incident élevés, l'effet d'ombrage est particulièrement accentué [30]. Ceci conduit à la création de

couches minces poreuses constituées de grains isolés inclinés dans la direction de la source de vapeur. La taille des structures isolées dépend de la mobilité des adatoms, caractéristique du matériau déposé et des conditions de dépôt. Ainsi le dépôt d'un matériau possédant une grande mobilité d'adatoms conduit à la croissance de colonnes plus larges qu'un matériau à plus faible mobilité d'adatom [29]. Lorsque l'effet d'ombrage domine la croissance colonnaire, les colonnes se trouvant dans l'ombre des structures voisines plus grandes ne reçoivent plus aucune particule provenant du flux de vapeur, elles cessent ainsi de grandir et s'éteignent. Afin de maintenir la densité planaire de la couche mince, ces extinctions s'accompagnent d'une augmentation du diamètre des colonnes survivantes.

L'augmentation de l'écartement entre colonnes a pour conséquence d'introduire une plus grande quantité d'air au sein de la couche mince et de fait, on observe une augmentation de la porosité des différents films au fur et à mesure que l'angle du flux incident augmente [31]. Les images MEB me permettent de déterminer l'angle β des colonnes, défini comme l'angle entre la normale au substrat et l'axe des colonnes que je comparerai aux résultats théoriques fournis par la formule des tangentes (Tableau 1).

Angle du flux incident α ($^{\circ}$) $\pm 2^{\circ}$	Angle mesuré des colonnes β ($^{\circ}$) $\pm 2^{\circ}$	Angle calculé par la règle des tangentes ($^{\circ}$)
60	40	41
70	44	54
80	50	71

Tableau 1 : Correspondance entre l'angle de flux incident α , l'angle β des colonnes mesuré au MEB et les prédictions apportées par la méthode des tangentes.

Les données numériques confirment la déviation constatée au paragraphe 2.3.1 entre l'angle mesuré des colonnes β et l'angle de flux incident α . Le Tableau 1 montre de plus que les angles mesurés des colonnes ne suivent pas la règle des tangentes. Ils s'en éloignent de plus en plus au fur et à mesure que l'angle de flux incident α augmente. J'ai déjà indiqué dans le chapitre 1 que la loi des tangentes n'était pas une loi prédictive absolue. De plus, j'ai rappelé dans ce chapitre qu'il existait toute une série d'équations permettant de rendre plus ou moins compte de la croissance colonnaire. Il est donc important pour chaque machine de dépôt, pour chaque condition de dépôt et pour chaque matériau déposé de caractériser la relation existant entre l'angle de croissance colonnaire β et l'angle de flux incident α .

2.4.1.2 Morphologie de surface

J'ai observé l'évolution de la morphologie de la surface des dépôts en WO_3 en fonction de l'angle de flux incident α . Pour ce faire, j'ai observé au microscope électronique à balayage la surface des dépôts réalisés pour différents angles de flux incident (Figure 18).

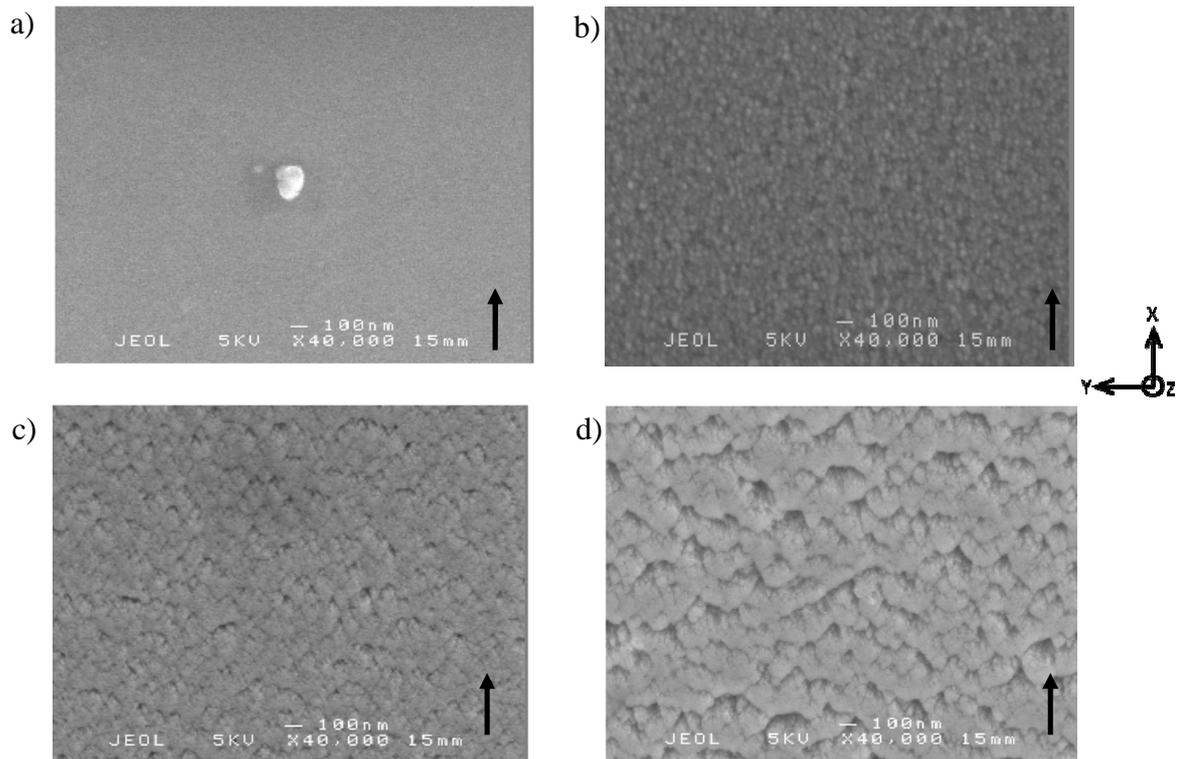


Figure 18 : Observation par MEB de couches minces en WO_3 possédant une structure colonnaire. La flèche symbolise la direction du flux de particules incident.
 a) $\alpha = 0^\circ$, b) $\alpha = 10^\circ$, c) $\alpha = 60^\circ$, d) $\alpha = 70^\circ$.

Les images ci-dessus montrent une évolution de la morphologie de la surface de l'ensemble de nos dépôts en fonction de l'angle du flux incident α . Tandis que pour $\alpha = 0^\circ$ la surface apparaît lisse, elle apparaît de plus en plus rugueuse à mesure que l'angle du flux incident α augmente. Pour des angles élevés, typiquement au dessus de 60° , la surface semble constellée d'îlots. On parvient à distinguer un ensemble de trous et de matière qui tiennent respectivement des structures colonnaires et de l'espace entre chacune d'entre elles [16]. L'augmentation de ces deux paramètres avec l'augmentation de l'angle de flux incident conduit les dépôts à devenir de plus en plus poreux. Ces îlots, résultant de l'effet d'ombrage, présentent une forte asymétrie selon les directions X ou Y [16]. Des résultats tout à fait semblables ont été publiés pour d'autres oxydes déposés grâce à la technique GLAD : ZrO_2 [15], Ta_2O_5 [16] [17], Nb_2O_5 [31], ZnO [32], TiO_2 [18].

La mise en parallèle des échantillons observés sur la tranche et sur la surface nous permet d'établir une corrélation entre la croissance colonnaire et l'aspect de surface des couches minces déposées. L'effet d'ombrage, responsable de la croissance colonnaire, contribue à architecturer la surface en la rendant de plus en plus rugueuse. Il apparaît ainsi à la surface des dépôts des îlots de matière dans la direction du flux incident. Au début du dépôt, les colonnes sont symétriques autour de leur axe de croissance. A mesure que la colonne grandit, la structure perd cette symétrie pour voir sa section devenir elliptique et augmenter préférentiellement dans l'une des directions X ou Y. Ce changement de section contribue à créer une anisotropie structurale au sein des structures qui devrait, entre autre, se traduire par l'accroissement de la biréfringence planaire au sein des couches minces. De plus,

l'observation de l'ensemble des images MEB obtenues pour les croissances colonnaires semble indiquer que les dépôts deviennent de plus en plus poreux à mesure que l'angle du flux incident α devient important. Ce point sera contrôlé dans le chapitre 4.

2.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de marque Brucker D8 focus. Le balayage a été effectué pas à pas entre 20 et 80°. Les diffractogrammes des rayons X ont été enregistrés avec une anticathode de cobalt en utilisant la radiation K_{α} de longueur d'onde $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$, pour une tension d'accélération de 5 kV et un courant de 40 mA.

2.4.2.1 Mesure des contraintes

Si la couche mince étudiée est soumise à des contraintes (compression ou étirement), les distances interréticulaires d_{hkl} varient. Cette variation entraîne un déplacement de la position des pics d'un dépôt à l'autre. En mesurant les déplacements des pics, on peut espérer en déduire la déformation de la maille et de ce fait espérer déterminer la contrainte résiduelle présente dans le matériau.

2.4.2.2 Détermination de la taille des cristallites

Il est possible de déterminer la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur des pics de diffraction en utilisant la formule de Scherrer [33] :

$$t_m = \frac{K \times \lambda}{b \times \cos \theta} \quad (2.4)$$

Avec t_m la taille moyenne des cristallites (\AA), K une constante égale à $2 * \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$ (on choisit la valeur numérique approchée 0,94), λ la longueur d'onde de la radiation égale à $1,78897 \text{ \AA}$, b la largeur intrinsèque à mi-hauteur de la raie de diffraction (rad) et θ l'angle de diffraction ($^{\circ}$). Pour les calculs, j'ai négligé la largeur expérimentale, considérant que l'élargissement des pics de diffraction était essentiellement due à la matière sondée. Il serait possible d'obtenir une estimation de la largeur expérimentale en passant une poudre aux DRX dont la taille des grains est supérieure à la centaine de micromètres.

2.4.2.3 Influence de l'angle de dépôt

Afin d'étudier l'influence de l'angle de dépôt sur la structure cristallographique des couches minces, j'ai demandé l'analyse au DRX des neuf dépôts à structure colonnaire réalisés pour des angles de flux incident α variant de 0 à 80° par pas de 10°. Une partie des résultats est présentée dans la Figure 19.

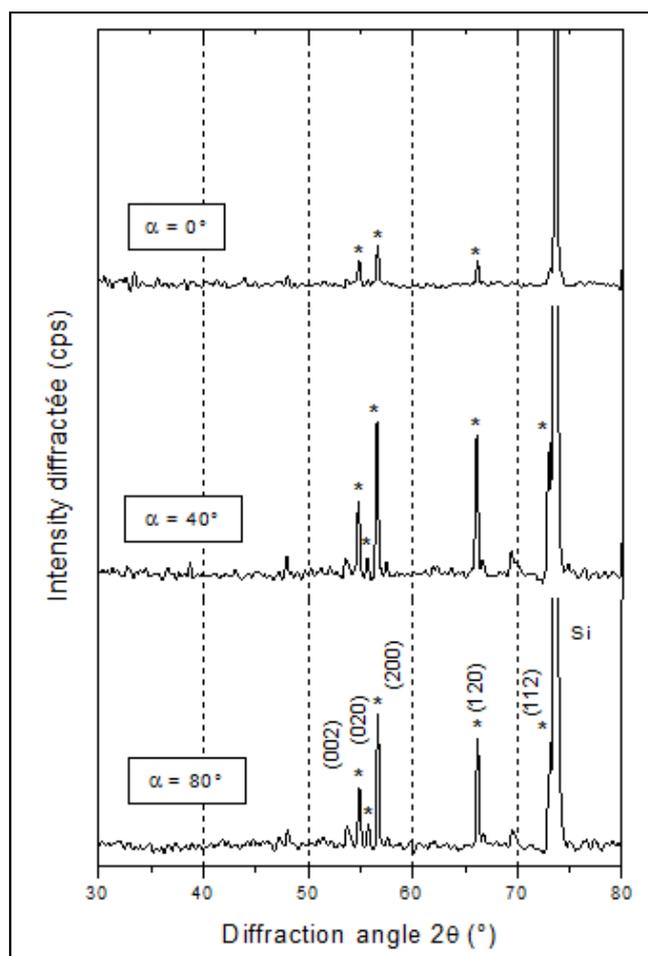


Figure 19 : Diffractogrammes de couches minces à structure colonnaire ($\alpha = 0, 40$ et 80°).

La figure montre une évolution des diffractogrammes à mesure que l'angle de flux incident α augmente. Les couches minces déposées aux angles les plus élevés présentent ainsi le plus grand nombre de plans cristallographiques. Pour $\alpha = 0^\circ$, le diffractogramme présente trois plans cristallographiques distinct (002), (200) et (120). Alors que pour $\alpha = 80^\circ$, il est possible de repérer 5 plans cristallographiques distincts : (002), (020), (200), (120) et (112) ce qui indique un meilleur état cristallin des dépôts pour des angles de flux incident plus élevés. De plus, la Figure 19 montre que l'intensité des différents pics augmente avec l'angle de flux incident α .

Parmi l'ensemble des pics de diffraction repérés précédemment, les plans (200) et (120) présentent une intensité plus élevée que les autres quel que soit l'angle de flux incident α (Figure 19). En me concentrant sur ces deux plans cristallographiques précis, j'ai étudié l'influence de l'angle de dépôt sur la localisation des pics et sur la présence de contraintes au sein des couches minces ainsi que sur la taille des nano-cristaux de l'oxyde de tungstène.

Pour chaque angle de flux incident α , j'ai repéré la position des deux pics de diffraction et j'ai calculé, grâce à la formule de Scherrer, la taille des cristallites pour chacun. J'ai regroupé les résultats dans la Figure 20 :

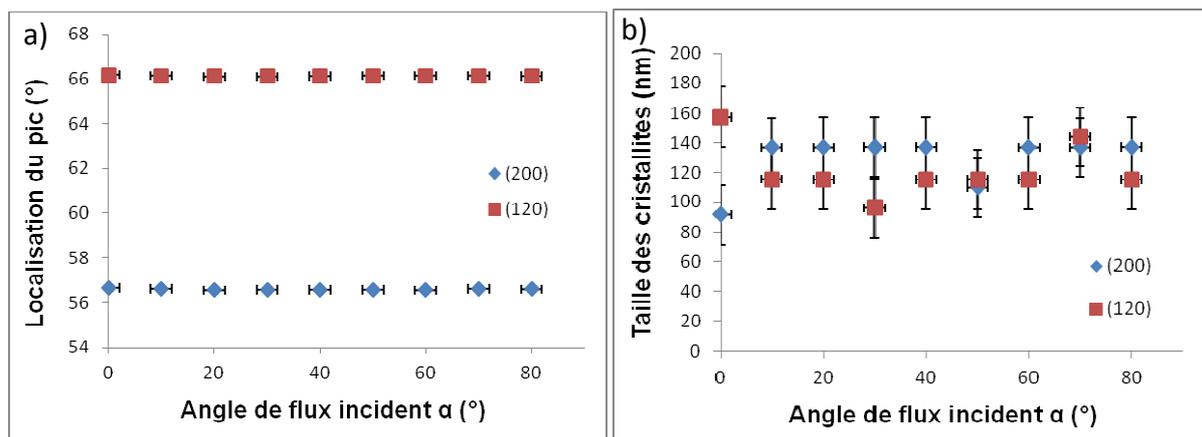


Figure 20 : Evolution de a) la localisation du pic de diffraction, b) la taille des cristallites en fonction de l'angle de flux incident α .

La Figure 20 a) montre que pour les deux plans cristallographiques, la localisation du pic reste centrée autour d'une seule valeur quel que soit l'angle de flux incident α , respectivement $56,68^\circ$ pour le plan (200) et $66,18^\circ$ pour le plan (120). Cette invariance de localisation ne nous permet pas de mettre en évidence la présence de contraintes au sein de la couche mince que favoriserait une gamme d'angles de flux incident.

La Figure 20 b) montre une homogénéité de la taille des cristallites pour chacun des deux plans cristallographiques que j'ai étudiés. La taille des cristallites oscille entre 100 et 140 nm quelle que soit la valeur de l'angle de flux incident. Cette valeur est supérieure à celles reportées dans la littérature pour des structures colonnaires constitués d'autres matériaux : TiO_2 [34], TiAlN [35]. On remarque d'ailleurs que cette taille est sensiblement la même pour le plan (200) et le plan (120). Cette étude nous permet donc de conjecturer que la dépendance en α (l'angle de flux incident) des propriétés optiques des couches minces, que nous verrons par la suite, n'est pas une conséquence de la taille des cristallites qui varierait systématiquement entre les échantillons.

2.4.2.4 Influence du type de structure déposée

Afin d'étudier l'influence de la structure déposée sur l'organisation cristallographique de la couche mince, j'ai déposé des couches possédant $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 et 8 chevrons, avec un angle de flux incident α de 70° . J'ai également déposé deux couches minces possédant une structure spirale : spires carrées pour la première et triangulaires pour la seconde, toujours sous un angle de flux incident α égal à 70° . J'ai choisi de travailler avec des dépôts réalisés sous cet angle de flux incident car il présente le double avantage d'offrir une structure colonnaire nettement marquée (Figure 17) et un temps de dépôt relativement court (Figure 3).

J'ai ensuite analysé les diffractogrammes de ces dépôts afin de déterminer la taille des cristallites. Comme précédemment, je me suis attaché plus particulièrement à l'étude des plans (200) et (120) dont les pics présentent la plus grande intensité. J'ai regroupé les résultats dans la Figure 21 pour les chevrons et dans le Tableau 2 pour les spires.

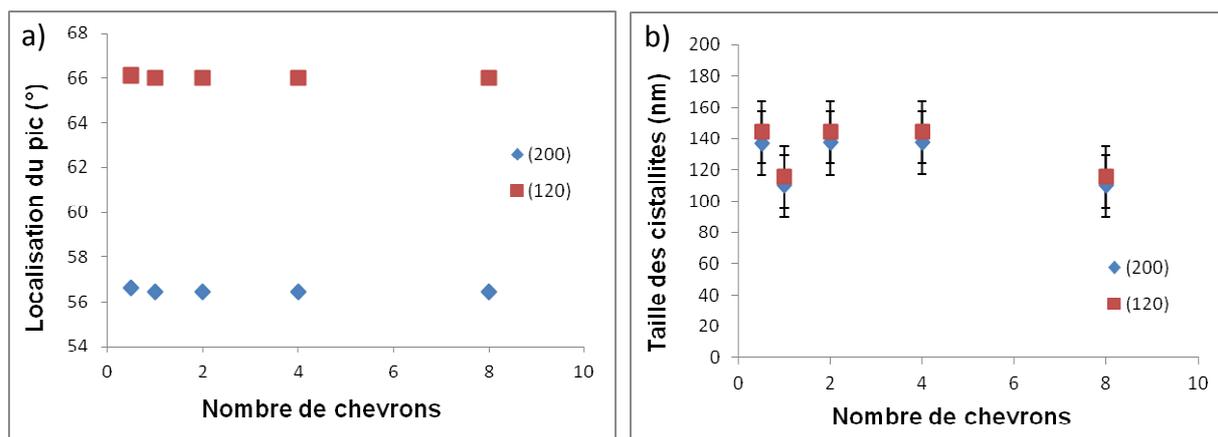


Figure 21 : Evolution de a) la localisation des pics de diffraction correspondant aux plans (200) et (120), b) la taille des cristallites en fonction du nombre N de chevrons

	Spires carrées		Spires triangles	
	(200)	(120)	(200)	(120)
localisation du pic (°)	56,49	66,02	56,41	65,96
Taille des cristallites ± 20 (nm)	110	115	137	115

Tableau 2 : Localisation du pic de diffraction et de la taille des cristallites pour les plans (200) et (120) pour des couches minces possédant des structures spires carrées et triangles ($\alpha = 70^\circ$)

La Figure 21 a) montre des résultats analogues à ceux de la Figure 20 a). En effet, pour chaque plan cristallographique, la localisation du pic de diffraction est centrée autour d'une seule et même valeur, respectivement $56,50^\circ$ pour le plan (120) et $66,00^\circ$ pour le plan (200) quel que soit le nombre de chevrons déposés sur la couche mince. Ces valeurs sont encore respectées pour la localisation des pics de chacun des plans cristallographiques étudiés dans le cas des spires carrées et triangles (Tableau 2).

Le Figure 21 b) montre une homogénéité des résultats en ce qui concerne la taille des cristallites quel que soit le nombre de chevrons déposés sur le substrat. L'étude des deux plans cristallographiques montre une taille de cristallites comprise entre 100 et 160 nm. Là encore, ces valeurs correspondent à celles mesurées dans le cadre de l'étude portant sur les structures en forme de spires. Nous considérerons donc comme constante la taille des cristallites dans toutes nos études ultérieures et n'étudierons donc pas l'influence de cette taille sur les propriétés optiques.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai décrit les conditions expérimentales qui m'ont permis de réaliser les dépôts sur lesquels j'ai travaillé durant l'intégralité de ma thèse. En particulier, j'ai décrit la machine de dépôt expérimentale présente au sein du laboratoire. Cette machine, grâce aux contrôles angulaires qu'elle offre, permet de nanoarchitecturer les couches minces étudiées en rendant possible la croissance de structures colonnaires, zigzags ou spirales.

Les images MEB ont permis de déterminer les paramètres structuraux des différents dépôts réalisés. Elles montrent notamment l'influence de l'angle de flux incident α sur l'angle de croissance des colonnes β et sur la morphologie de surface des dépôts. Elles m'ont permis d'émettre des conjectures quant à l'évolution de la porosité des dépôts en fonction de l'angle de flux incident. Ces conjectures seront plus précisément étudiées dans la suite du mémoire.

L'étude par diffraction des rayons X des dépôts réalisés a permis d'étudier l'influence de l'angle de flux incident α et de la forme de la structure déposée sur deux éléments caractéristiques des dépôts : la présence éventuelle de contraintes résiduelles et la taille des nano-cristaux. Les mesures ont notamment montré une faible influence de ces deux paramètres sur la taille des cristallites.

Bibliographie

1. **Woo, S.-H. et Hwangbo, C. K.** 2006, J. Korean. Phys. Soc. 49, p. 2136.
2. **Hodgkinson, I., Wu, Q. H. et Hazel, J.** 1998, Appl. Optics 37, p. 2653.
3. **van Popta, A. C., Sit, J. C. et Brett, M. J.** 2004, Appl. Optics 43, p. 3632.
4. **Sawada, S. et Danielson, G. C.** 1959, Phys. Rev. 113, p. 1008.
5. **Motohiro, T. et Taga, Y.** 1989, Appl. Opt. 28, p. 2466.
6. **Buzea, C., et al.** 2005, J. Vac. Sci. Technol. B 23, p. 2545.
7. **Poxson, D. J., et al.** 2008, Appl. Phys. Lett. 93, p. 101914.
8. **Hawkeye, M. M.** 2011, Thesis University of Alberta.
9. **Beydaghyan, G., et al.** 2004, Appl. Optics 43, p. 5343.
10. **Buenconsejo, P. J. S., et al.** 2008, Acta Mat. 56, p. 2063.
11. **Pulker, H. K.** *Coatings on Glass*. s.l. : Elsevier, 1984.
12. **Woo, S.-H. et Hwangbo, C. K.** 2006, J. Korean. Phys. Soc. 48, p. 1199.
13. **Wang, S., et al.** 2007, Thin Solid Film 515, p. 3352.
14. **Sobahan, K. M. A., Park, Y. J. et Hwangbo, C. K.** 2010, J. Korean. Phys. Soc. 56, p. 1282.
15. **Sobahan, K. M., Park, Y. J. et Hwangbo, C. K.** 2008, J. Korean. Phys. Soc. 53, p. 2544.
16. **Sobahan, K. M., Park, Y. J. et Hwangbo, C. K.** 2009, J. Korean. Phys. Soc. 55, p. 1272.
17. **Xiao, X., et al.** 2009, Chin. Opt. Lett. 7, p. 1671.
18. **Wang, S., et al.** 2007, J. Alloys Comp. 431, p. 287.
19. **Robbie, K. et Sit, J. C. : Brett, M. J.** 1998, J. Vac. Technol. B 16, p. 1115.
20. **Nieuwenhuizen, J. M. et Haanstra, H. B.** 1966, Philips Tech. Rev. 27, p. 87.
21. **Tait, R. N., Smy, T. et Brett, M. J.** 1993, Thin Solid Films 226, p. 196.
22. **Hodgkinson, I. J., Wu, Q. H. et Brett, M. J.** *OSA Technical Digest Series vol 9*. [éd.] Optical Society of America. 1998.
23. **Meakin, P.** 1988, Phys. Rev. A 38, p. 994.
24. **Lichter, S. et Chen, J.** 1986, Phys. Rev. Lett. 56, p. 1396.
25. **Leontyev, V., et al.** 2008, J. Appl. Phys. 104, p. 104302.
26. **van Popta, A. C., Brett, M. J. et Sit, J. C.** 2005, J. Appl. Phys. 98, p. 083517.

27. **Hodgkinson, I. et Wu, Q. H.** 1999, Appl. Opt. 38, p. 3621.
28. **Barabasi, A.-L. et Stanley, H. E.** *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge : Cambridge University Press, 1995.
29. **Robbie, K. et Brett, M.** 1997, J. Vac. Sci. Technol. A 15, p. 1460.
30. **van Kranenburg, H. et Lodder, J. C.** 1994, Mater. Sci. Eng. R. Rep. 11, p. 293.
31. **Xiao, X., et al.** 2008, Appl. Surf. Sci. 255, p. 2192.
32. **Park, Y. J., et al.** 2010, J. Korean. Phys. Soc. 57, p. 1657.
33. **Scherrer, P.** 1918, Gött. Nach. 2, p. 98.
34. **Gerein, N. J., Fleischauer, M. D. et Brett, M. J.** 2010, Solar Energy Materials and Solar Cells 94, p. 2343.
35. **Shetty, A. R., Karimi, A. et Cantoni, M.** 2011, Thin Solid Films 519, p. 4262.
36. **Stoica, M., et al.** 2008, Rev. Adv. Mater. Sci. 18, p. 61.

Sommaire

Chapitre 3 : Modélisation des couches minces	62
3.1 La méthode FDTD	62
3.2 Critère de stabilité	64
3.3 Le logiciel MEEP	65
3.3.1 Les dimensions dans MEEP	65
3.3.2 La cellule de calcul	66
3.3.3 La source électromagnétique	67
3.3.4 Les capteurs de flux	67
3.3.5 La structure étudiée	67
3.3.6 Le mésocentre de Franche-Comté	68
3.4 Modélisation sous MEEP de couches minces non structurées	68
3.4.1 Résolution	68
3.4.2 Transmission / réflexion en incidence normale	72
3.4.3 Transmission / réflexion par une couche mince déposée que un substrat, en incidence normale	74
3.4.4 Transmission / réflexion en incidence oblique	77
3.5 Modélisation sous MEEP de couches minces structurées	83
3.5.1 Colonnes inclinées	85
3.5.2 Zigzags	86
3.5.3 Chevrons	87
3.5.4 Spires	87
3.6 Conclusion	90
Bibliographie	91

Figure 1 : Schéma de Yee [1]. E_x , E_y et E_z représentent respectivement les composantes selon X, Y et Z du champ électrique tandis que H_x , H_y et H_z représentent respectivement les composantes selon X, Y et Z du champs magnétique.....	63
Figure 2 : Détermination de la composante H_y	64
Figure 3 : Schéma d'implantation du système lame mince sous incidence normale et courbes Transmission / Réflexion analytiques.....	69
Figure 4 : Comparaison résultats analytiques / MEEP pour une résolution de 10.	70
Figure 5 : Comparaison résultats analytiques / MEEP pour une résolution a) de 30 et b) de 100.	70
Figure 6 : Comparaison résultats analytiques / MEEP pour une résolution de 200.	71
Figure 7 : Evolution de la fréquence du maximum de transmission, en fonction du paramètre de résolution de MEEP.	71
Figure 8 : Schéma d'implantation de vérification des coefficients de Fresnel en incidence normale sur un matériau massif.....	72
Figure 9 : Distribution du champ E_z pour un matériau massif d'indice de réfraction $n = 2$	72
Figure 10 : Distribution du champ E_z pour un matériau massif d'indice de réfraction $n = 4$	73
Figure 11 : Comparaison des résultats analytiques / MEEP en incidence normale pour les coefficients de transmission et de réflexion d'un rayonnement $\lambda = 550$ nm frappant un diélectrique d'indice de réflexion $n = 1$ à 10.	74
Figure 12 : Schéma d'implantation de vérification des coefficients de Fresnel en incidence normale sur une couche mince.	75
Figure 13 : Coefficient de réflexion du substrat et de la couche mince, en fonction de la longueur d'onde.....	76
Figure 14 : Comparaison du coefficient de réflexion analytique / MEEP (résolution 50) en fonction de la longueur d'onde pour une couche mince d'indice de réfraction $n = 2.5$ et d'épaisseur $e = 10$ dans le domaine visible.....	76
Figure 15 : Schéma d'implantation de vérification des coefficients de Fresnel en incidence oblique sur un substrat massif.	78
Figure 16 : Réflexion / réfraction d'une onde à incidence oblique ($\theta_i = 30^\circ$) sur un substrat massif ($n_s = 2$).....	79
Figure 17 : Schéma d'implantation de vérification des coefficients de Fresnel en incidence oblique sur un substrat massif ($n_s = 2.5$).....	79
Figure 18 : Distribution du champ E_z à incidence oblique ($\theta_1 = 20^\circ$, $\theta_2 = 7.86^\circ$).....	80
Figure 19 : Distribution du champ E_z à incidence oblique ($\theta_1 = 50^\circ$, $\theta_2 = 17.84^\circ$).....	80
Figure 20 : Coefficient de réflexion théorique et sous MEEP en fonction de l'angle d'incidence pour une onde TE frappant un substrat d'indice $n = 2,5$	81
Figure 21 : Coefficient de réflexion théorique et sous MEEP en fonction de l'angle d'incidence pour une onde TM frappant un substrat d'indice $n = 2,5$	81
Figure 22 : Réflexion / réfraction d'une onde à incidence oblique ($\theta_i = 30^\circ$) sur un substrat massif ($n_s = 1$ et $n_s = 2$).	82
Figure 23 : Réflexion / Réfraction d'une onde à incidence oblique ($\theta = 30^\circ$) sur un substrat massif ($n_s = -1$ et $n_s = -2$).....	82
Figure 24 : Schéma d'implantation de modélisation de couches minces structurées en incidence normale.	83
Figure 25 : Paramètres de modélisation des couches minces structurées.	84
Figure 26 : Paramètres de modélisation des cylindres sous MEEP.....	85

Figure 27 : Exemples de modélisation de colonnes inclinées sur verre ($\beta = 10, 30$ et 50°).	86
Figure 28 : Exemples de modélisation de zigzags sur verre ($\beta = 10, 30$ et 50°).	86
Figure 29 : Exemples de modélisation de chevrons sur verre pour 4 pas P différents (N = 1, 2, 4 et 8).	87
Figure 30 : Vue 3D et projection dans le plan (XY) d'une spire a) triangle, b) carrée, c) octogonale et d) hexadécagonale.....	89

Chapitre 3 : Modélisation des couches minces

Ce chapitre a pour but de présenter le volet modélisation FDTD de l'étude des propriétés optiques des couches minces nanostructurées réalisées au cours de mes travaux de thèse. Après avoir présenté les notions de base associées à la méthode FDTD, il décrit le fonctionnement du logiciel utilisé au cours de ma thèse. Ce chapitre montre, à travers la résolution de problèmes connus analytiquement, que ce logiciel permet la modélisation de couches minces non structurées. Pour finir, il présente les bases des modélisations mises en œuvre dans les chapitres 4, 5 et 6.

3.1 La méthode FDTD

Dès 1966, Yee développe la méthode numérique des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [1]. Mais, il faudra attendre le développement de l'outil informatique et notamment l'augmentation de la capacité des ordinateurs en terme de mémoire pour que la méthode FDTD soit reconnue et connaisse l'essor qui est le sien aujourd'hui. Particulièrement utilisée en électromagnétisme, cette méthode permet de simuler la propagation d'une onde électromagnétique dans des milieux variés (diélectrique, plasma, métal ...). Contrairement aux méthodes de type fonction de Green qui permettent de calculer le champ en tout point de l'espace pour une fréquence donnée ce qui implique de boucler sur les fréquences pour une onde incidente avec un spectre réaliste, la méthode FDTD permet d'obtenir directement l'évolution temporelle d'une onde de spectre compliqué, mais avec la nécessité d'intégrer sur le temps pour retrouver des flux d'énergie moyens.

La méthode FDTD repose sur la résolution numérique des équations de Maxwell :

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\nabla \wedge \vec{E} \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \iint \vec{B} \cdot \vec{ds} = -\oint \vec{E} \cdot \vec{dl} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{\nabla} \wedge \vec{H} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \iint \vec{D} \cdot \vec{ds} = \oint \vec{H} \cdot \vec{dl} \quad (3.4)$$

où \vec{E} , \vec{B} , \vec{D} et \vec{H} désignent respectivement le champ électrique ($V.m^{-1}$), le champ magnétique ($V.s.m^{-2}$ ou T), le champ de déplacement électrique ($A.s.m^{-2}$) et l'excitation magnétique ($A.m^{-1}$).

À ces équations on adjoint celles caractérisant les milieux diélectriques et magnétiques linéaires et isotropes dans notre cas.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3.5)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (3.6)$$

ϵ et μ désignent respectivement la permittivité diélectrique ($F.m^{-1}$) et la perméabilité magnétique du milieu ($H.m^{-1}$).

Cette méthode FDTD est fondée sur l'approximation des dérivées partielles figurant dans les équations de Maxwell par des différences finies centrées. Pour cela, on discrétise aussi bien l'espace que le temps. Le calcul des composantes électriques et magnétiques s'effectue alors pour un instant donné, en des points particuliers déterminés suivant le schéma de Yee (Figure 1) :

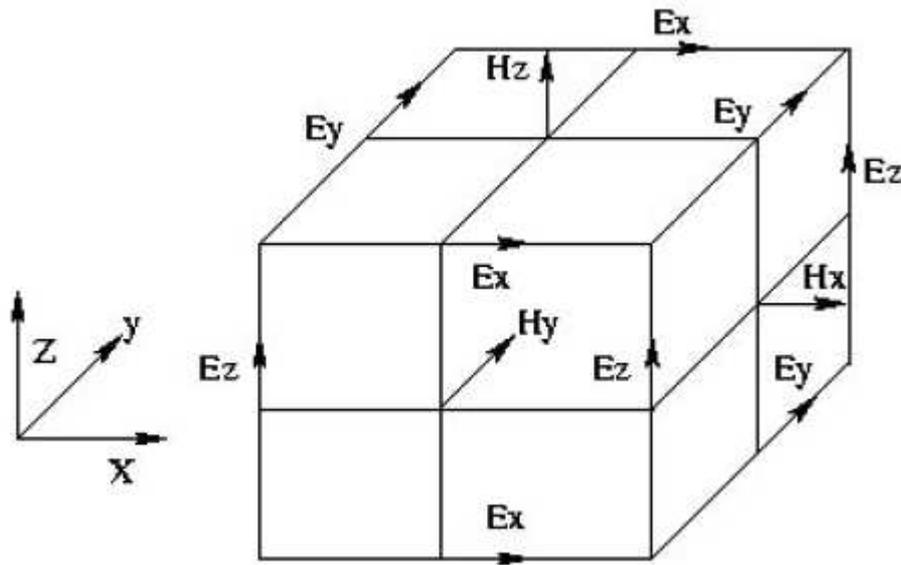


Figure 1 : Schéma de Yee [1]. E_x, E_y et E_z représentent respectivement les composantes selon X, Y et Z du champ électrique tandis que H_x, H_y et H_z représentent respectivement les composantes selon X, Y et Z des champs magnétique.

Les nœuds électriques, toujours situés au milieu d'une arête, sont le lieu de calculs des composantes électriques tandis que les nœuds magnétiques, toujours situés au centre des faces, sont le lieu de calculs des composantes magnétiques. Cette répartition permet de respecter la continuité des composantes tangentielles électriques et normales magnétiques à l'interface de deux milieux différents.

Le calcul temporel des composantes électriques s'effectue tous les $n \times \Delta t$, où n représente le nombre d'échantillonnages temporels, tandis que celui des composantes magnétiques est décalé d'un demi pas de temps pour être calculé aux instants $(n + \frac{1}{2}) \times \Delta t$. Ce décalage assure un processus itératif entièrement explicite, c'est-à-dire sans inversion de matrice.

Ainsi, à l'instant $(n + \frac{1}{2}) \times \Delta t$, la composante H_y du champ magnétique est calculée à partir de la valeur de H_y à l'instant $(n - \frac{1}{2}) \times \Delta t$ et des quatre plus proches composantes du champ électrique qui l'entourent (Figure 2).

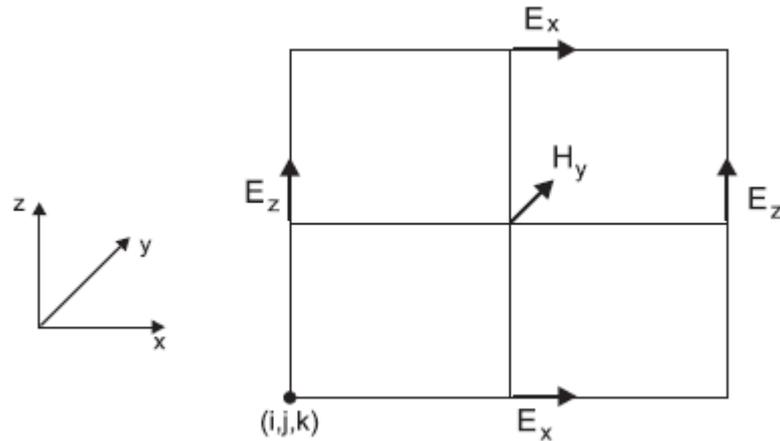


Figure 2 : Détermination de la composante H_y .

Ce calcul effectué en chaque nœud de la grille de Yee est répété à chaque instant d'échantillonnage temporel et ce pour chacune des six composantes du champ électromagnétique. Ce type de calcul itératif, utilisant des grandeurs calculées aux demi-pas de temps est connu sous le nom de schéma saute-mouton (« leap-frog » en anglais).

Ce schéma est coûteux en espace mémoire et en temps de calcul, c'est pourquoi la pertinence de la FDTD prend tout son sens lorsque le maillage et la sélection des composantes utiles des champs s'effectuent de manière intelligente afin de minimiser ces coûts.

3.2 Critère de stabilité

Outre le gain en temps et en mémoire, le choix des pas de discrétisation spatiotemporels s'avère important au regard de la stabilité des calculs. En effet, des valeurs arbitraires des pas de discrétisation peuvent conduire à faire diverger le calcul du champ électromagnétique. Ainsi Δx , Δy , Δz et Δt doivent être choisis de façon à respecter le critère de Courant [2] qui assure la stabilité du calcul :

$$\Delta t = \frac{1}{v_{max} \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (3.7)$$

où v_{max} est la vitesse maximale de propagation dans la boîte de simulation (en générale la vitesse de la lumière dans le milieu d'indice le plus faible).

On voit donc que la résolution spatiale la plus faible conditionne la stabilité des calculs. En effet, une résolution élevée garantit la convergence des calculs mais ralentit fortement le temps d'exécution. À l'inverse, une résolution faible nécessite moins d'espace mémoire et

facilite le calcul mais nous expose à une instabilité de calcul. Typiquement, $\Delta x = \lambda_{\min}/20$ suffit (λ_{\min} est la longueur d'onde dans le milieu d'indice le plus élevé).

3.3 Le logiciel MEEP

Afin de simuler les propriétés optiques des couches minces nanostructurées que j'ai déposées grâce à la technique GLAD, nous avons décidé d'utiliser un logiciel libre développé par le Massachusetts Institute of Technology (MIT) : MEEP pour MIT Electromagnetic Equation Propagation. C'est un logiciel de simulation utilisant la méthode FDTD afin de résoudre les équations de Maxwell [3].

Bien que ce logiciel ait été initialement conçu pour résoudre des problèmes avec des cristaux photoniques, il est suffisamment polyvalent pour nous permettre de modéliser les spectres en réflexion et transmission dans le domaine visible de nos couches minces structurées et ainsi d'en déduire leurs propriétés optiques. Cette polyvalence, la possibilité de modéliser des diélectriques présentant une relation de dispersion non triviale, ainsi que l'organisation périodique de la modélisation sont à l'origine de notre choix de travailler avec ce logiciel.

Afin de fonctionner correctement, chaque simulation nécessite la définition et le paramétrage d'un ensemble de données parmi lesquelles :

- le dimensionnement de la boîte de simulation,
- la résolution spatiale,
- la géométrie de la structure étudiée ainsi que la répartition des indices optiques,
- le type de source électromagnétique et ses caractéristiques,
- les conditions aux limites (épaisseur des parois absorbantes, périodicité ou non ...),
- la position et la taille des capteurs de flux.

Pour cela, on peut procéder, soit par des scripts d'entrée écrits en langage SCHEME, soit par une interface PYTHON, soit en programmant en C++.

3.3.1 Les dimensions dans MEEP

Tout d'abord, pour travailler correctement avec MEEP, il est important de noter que le logiciel met à profit l'invariance d'échelle des équations de Maxwell, pour utiliser des grandeurs physiques adimensionnées, non seulement pour son fonctionnement interne, mais aussi pour ses interactions avec l'utilisateur. Ceci implique que toutes les grandeurs calculées par MEEP (sauf celles naturellement sans dimension) doivent être multipliées par la combinaison adéquate des constantes utilisées pour l'adimensionnement, afin de pouvoir obtenir les résultats en unités S.I. Compte tenu des valeurs de constantes déjà fixées par les créateurs de MEEP, il ne reste plus à l'utilisateur qu'à définir une distance caractéristique, a , pour terminer de définir l'ensemble des grandeurs adimensionnées utilisées dans les calculs [4], [5]. L'unité de temps sera alors a/c , car MEEP utilise c comme unité de vitesse ("on fait $c=1$ "). Ainsi, l'unité de pulsation est $2\pi c/a$ et l'unité de vecteur d'onde $2\pi/a$, ce qui fait que pour MEEP, fréquence, pulsation, vecteur d'onde dans le vide et nombre d'onde dans le vide ont même valeur numérique (unité d'angle = 2π radians...). De même, MEEP fait "comme si" on avait $\epsilon_0 = 1$, ce qui implique $\mu_0 = 1$ pour continuer à vérifier $\epsilon_0\mu_0c^2 = 1$. Comme la

dimension de n'importe quelle grandeur électro-mécanique peut être obtenue à partir des 4 grandeurs fondamentales masse, temps, longueur et intensité électrique, il suffit d'une quatrième quantité caractéristique, indépendante des 3 premières, pour achever de tout définir¹.

Par exemple, si l'on souhaite décrire une structure nanophotonique aux fréquences infrarouges, il s'avère pratique d'exprimer les distances en micromètres. Aussi, on pose $a = 1 \mu\text{m}$. Pour définir une source à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ dans le vide, on exprime alors la fréquence réduite f dans le calcul comme $f = \frac{(a/c)}{T} = \frac{a}{\lambda} = \frac{1}{1,55} = 0,6452$ (étant donné que tout se passe comme si $c = 1$, longueur d'onde dans le vide et période ont la même valeur numérique pour MEEP). L'émission d'un train d'onde de 100 longueurs d'onde devra donc se faire pendant 155 unités de temps.

3.3.2 La cellule de calcul

Comme indiqué dans le paragraphe 3.1, la méthode FDTD est coûteuse en temps et en espace mémoire. Outre le choix d'un travail en deux ou trois dimensions, le choix de la taille de la cellule de calcul résulte d'un compromis entre la taille de la structure étudiée, la périodicité de cette dernière, la valeur de la résolution et le choix des conditions aux limites.

Au cours d'un calcul, MEEP discrétise la structure dans l'espace et dans le temps, ce que l'on spécifie dans le script d'entrée grâce à la variable *resolution*. Elle donne le nombre de pixels par unité de distance a [6].

Par exemple, pour $f = 0,15$, c'est-à-dire pour une longueur d'onde dans l'air, $\lambda = \frac{a}{0,15} = 6,67a$, une implantation de résolution égale à 10 correspond à $10 \times 6,67 \approx 67$ pixels par longueur d'onde dans le vide, ou encore à environ 67 pas de temps par période.

Les simulations numériques que nous étudions modélisent obligatoirement une région finie de l'espace ce qui implique des conditions aux limites. MEEP permet l'emploi de trois types de conditions aux limites : des murs métalliques, des conditions aux limites périodiques de Bloch, des couches absorbantes de type PML (Perfectly Matched Layers) [7].

Les murs métalliques constituent la condition aux limites la plus simple. Ils forcent les champs à 0 sur les limites comme si la cellule était entourée par un métal parfait (aucune absorption, aucun effet de peau).

¹ Cette quatrième quantité serait soit la puissance de la source si l'on en croit http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep_Tutorial/Optical_forces ou http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Units_and_nonlinearity_in_Meep ou bien sa puissance par unité de surface (exitance de la source) si l'on en croit http://meepunits.wikia.com/wiki/Meep_unit_transformation_Wiki qui donne alors dans un tableau toutes les formules exprimant la façon d'obtenir le facteur de conversion d'une grandeur physique donnée en fonction de a , c , ϵ_0 et I_0 .

Dans une cellule de largeur l avec des conditions aux limites périodiques de Bloch aux extrémités, les composantes du champ vérifient $f(x + l) = e^{ikx l} \times f(x)$ pour un vecteur d'onde de Bloch \vec{k} .

Les PML permettent d'absorber toute onde incidente sans réflexion. Il ne s'agit pas à proprement parler de conditions aux limites mais plus exactement d'un matériau, non physique, considéré comme absorbant que l'on place aux limites de la cellule de calcul. Les PML doivent posséder une épaisseur suffisante pour permettre aux ondes incidentes de s'éteindre en leur sein. Elles servent à éviter qu'une onde sortant par un bord de la boîte ne rentre par l'autre côté, comme c'est le cas pour les conditions de Bloch.

3.3.3 La source électromagnétique

MEEP permet de simuler trois types différents de source de courant : des sources d'ondes continues c'est-à-dire proportionnelles à $e^{-i\omega t}$, des sources d'impulsion gaussienne proportionnelles à $e^{-i\omega t - \frac{(t-t_0)^2}{2w^2}}$ ainsi que des sources définies intégralement par l'utilisateur.

Chaque source se doit d'être définie par son type, son centre, son extension dans chaque direction, les composantes du champ électromagnétique que l'on souhaite générer et son amplitude sous la forme d'un facteur global de normalisation et d'une fonction de la position seulement pour les deux premiers types de source et du temps et de l'espace pour le troisième [7].

3.3.4 Les capteurs de flux

Les capteurs de flux définissent la région à l'intérieur de laquelle MEEP calcule l'intégrale du vecteur de Poynting dans le domaine fréquentiel, à partir de la transformée de Fourier des champs [7]. Les capteurs de flux nous permettront de mesurer les coefficients de transmission et de réflexion de nos structures. Chaque simulation s'organise en deux temps. Dans un premier temps, l'objet dont on veut étudier les caractéristiques est absent. Les capteurs de flux fournissent alors le spectre des flux de référence. Dans un second temps, l'objet est présent, mais on ne peut pas distinguer l'onde réfléchie de l'onde incidente. La différence entre les nouveaux flux et les flux de référence permet néanmoins d'obtenir les coefficients en transmission ou en réflexion de l'objet.

3.3.5 La structure étudiée

Afin de générer les structures que l'on souhaite étudier, MEEP met à disposition des utilisateurs un ensemble d'objets géométriques et de milieux différents.

Pour les motifs, il est ainsi possible de modéliser des parallélépipèdes, des sphères, des cylindres, des cônes et des ellipsoïdes [7]. MEEP introduit un ordre de priorité dans la définition des structures : la structure définie en second est prioritaire sur celle définie en premier. Si tout ou partie des structures se superposent, seule la partie appartenant à la seconde définition sera réellement représentée. On peut ainsi, par exemple, représenter un trou dans un massif en définissant tout d'abord un bloc de matière d'indice n et en définissant en second un cylindre d'air de rayon r .

Les matériaux diélectriques constituent le cœur de l'implantation des milieux au sein de MEEP mais il est également possible de modéliser des métaux ou des milieux plus théoriques grâce à l'implantation manuelle d'une permittivité diélectrique et/ou d'une perméabilité magnétique. Dans la suite de la thèse, j'ai choisi de modéliser les structures via l'implantation d'un matériau de constante diélectrique égale à 6,5 qui représente le WO_3 que j'ai déposé expérimentalement [8].

3.3.6 Le mésocentre de Franche-Comté

La méthode FDTD est déjà en soi une méthode coûteuse en mémoire mais l'utilisation du logiciel MEEP est d'autant plus coûteuse en mémoire que la résolution choisie pour le calcul est élevée. Les calculs les plus coûteux en mémoire seront lancés sur le cluster de calcul présent à Besançon. Disposant de 712 cœurs de calculs et d'une puissance crête théorique de 11 TFlops, le cluster permet la réalisation de calculs haute performance – parallèle – nécessitant pour leur réalisation une grande capacité en mémoire vive [9].

3.4 Modélisation sous MEEP de couches minces non structurées

Afin de vérifier la faisabilité d'une étude systématique des propriétés optiques des couches minces sous MEEP, nous avons procédé à un ensemble de simulations de phénomènes connus (notamment la vérification des coefficients de transmission et de réflexion d'une onde traversant une lame mince sous incidence normale) que nous avons confronté aux résultats théoriques de la littérature.

3.4.1 Résolution

Pour commencer, je vais montrer l'importance du choix de la résolution spatiale dans la convergence entre les résultats théoriques et simulés à travers l'étude d'une lame diélectrique mince linéaire homogène et isotrope. Le schéma de principe et les spectres théoriques en transmission et réflexion d'une telle lame sont donnés dans la Figure 3. J'ai utilisé des conditions aux limites de type Bloch dans la direction X. L'intégralité du script utilisé pour cette étude figure en annexe 1. Ce script est largement commenté afin d'aider à la compréhension de l'implémentation des simulations mises en œuvre tout au long de cette thèse.

Pour établir l'expression théorique, je me suis référé au cours d'optique ondulatoire sur les interférences à ondes multiples, sous incidence normale, sur une lame d'indice n et d'épaisseur e , située dans l'air de chaque côté.

On a ainsi :

$$R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{M(\sin \frac{\Phi}{2})^2}{1 + M(\sin \frac{\Phi}{2})^2} \quad (3.8)$$

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{1}{1 + M(\sin \frac{\Phi}{2})^2} \quad (3.9)$$

$$\text{avec } M = \frac{4r^2}{(1-r^2)^2} \quad (3.10)$$

où Φ représente le déphasage entre deux rayons consécutifs transmis et r le coefficient de réflexion en intensité d'une interface simple, sous incidence normale. On a :

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \times \delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \times 2ne \quad (3.11)$$

$$r = \frac{(1-n)}{(1+n)} \quad (3.12)$$

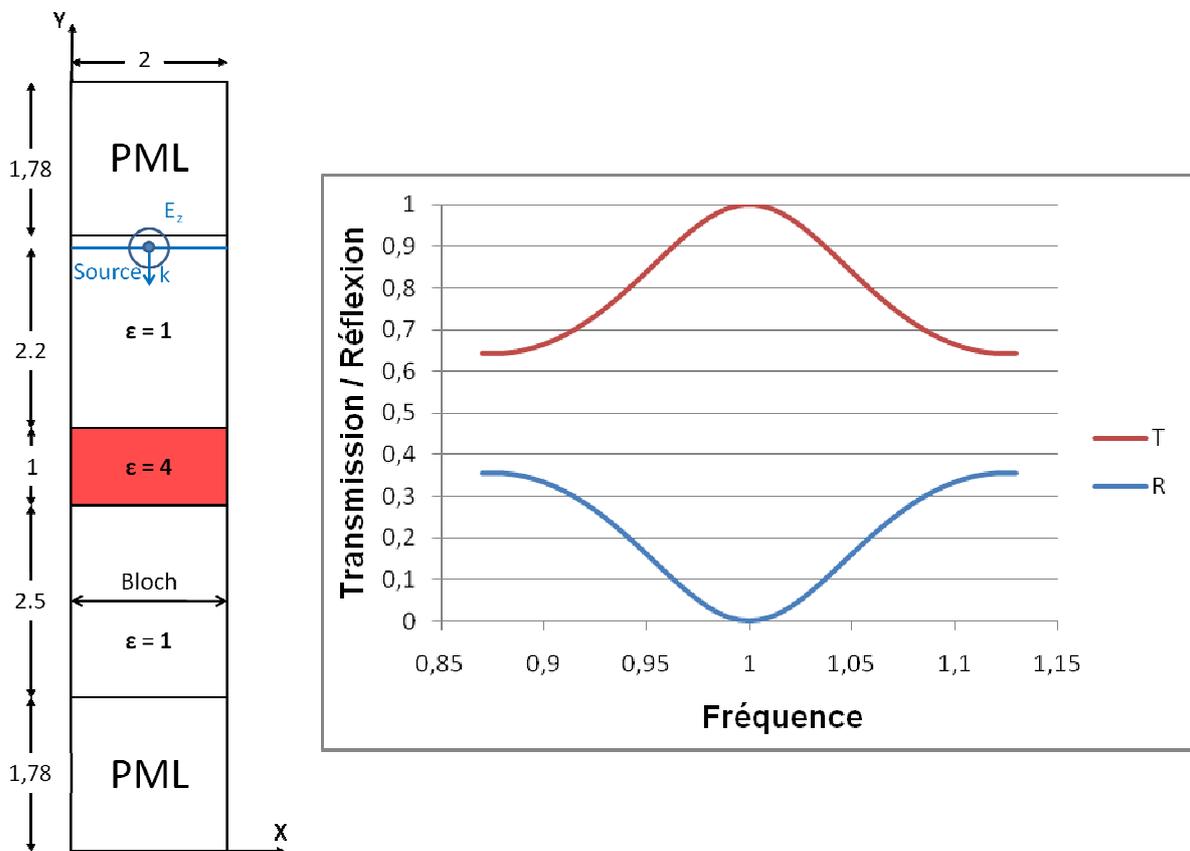


Figure 3 : Schéma d'implantation du système lame mince sous incidence normale et courbes Transmission / Réflexion analytiques.

La courbe en transmission présente un maximum en $f = 1$. Il s'agit de la valeur fréquentielle qui annule l'expression $(\sin \frac{\Phi}{2})^2$ (puisque ici $\pi = \frac{\Phi}{2} = n \times e \times \frac{2\pi}{\lambda_0}$ pour $n = 2$ et $e = 1$ donne $\frac{1}{\lambda_0} = 1$ soit une fréquence réduite de 1 également) et ainsi minimise le dénominateur de la formule (3.9). Comme $R + T = 1$, la courbe en réflexion s'annule pour cette valeur fréquentielle précise.

J'ai ensuite simulé cette cavité pour différentes résolutions : 10, 30, 100 et 200. Les résultats sont présentés dans les figures 4, 5 et 6.

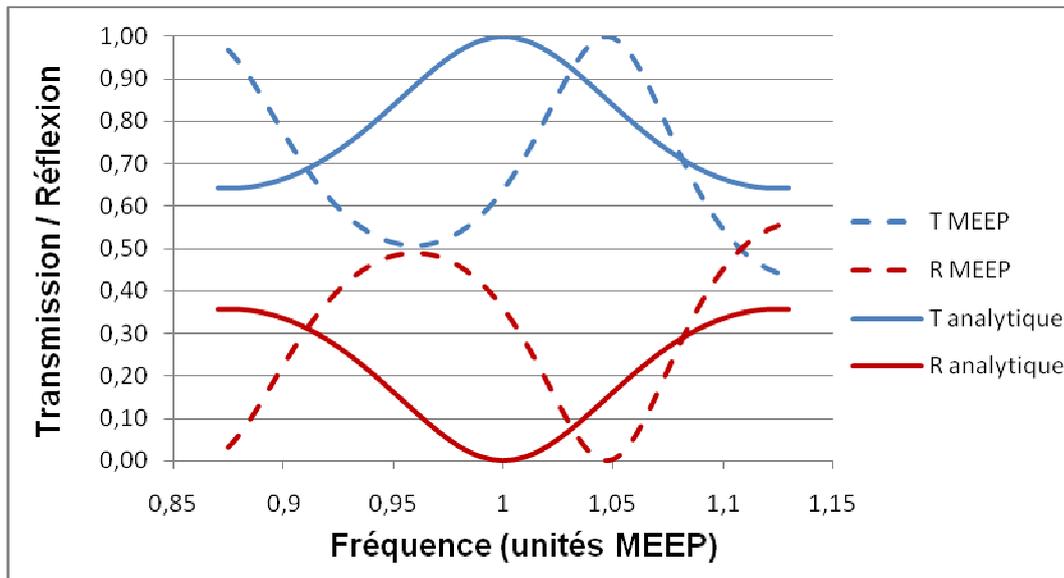


Figure 4 : Comparaison résultats analytiques / MEEP pour une résolution de 10.

Les résultats obtenus grâce à MEEP et présentés dans la Figure 4 ne correspondent en rien aux résultats analytiques attendus. Cette divergence profonde s'explique en considérant dans le script d'entrée les valeurs respectives de la résolution et de la fréquence centrale de l'onde émise afin de déterminer le nombre de pixels par longueur d'onde présent dans le calcul. Pour une fréquence centrale $f_{cen} = 1$ dans une lame d'indice $n = 2$ et une résolution de 10, on obtient un chiffre de $10 \times \frac{1}{2 \times 1} = 5$ pixels par longueur d'onde. Les concepteurs du logiciel MEEP conseille de toujours prendre une valeur supérieure à 8 pixels par longueur d'onde au sein du milieu d'indice le plus élevé [6], ce qui n'est pas le cas dans cette étude. Dans la suite de cette étude, seuls les calculs réalisés pour une résolution supérieure à 16 seront retenus pour comparaison.

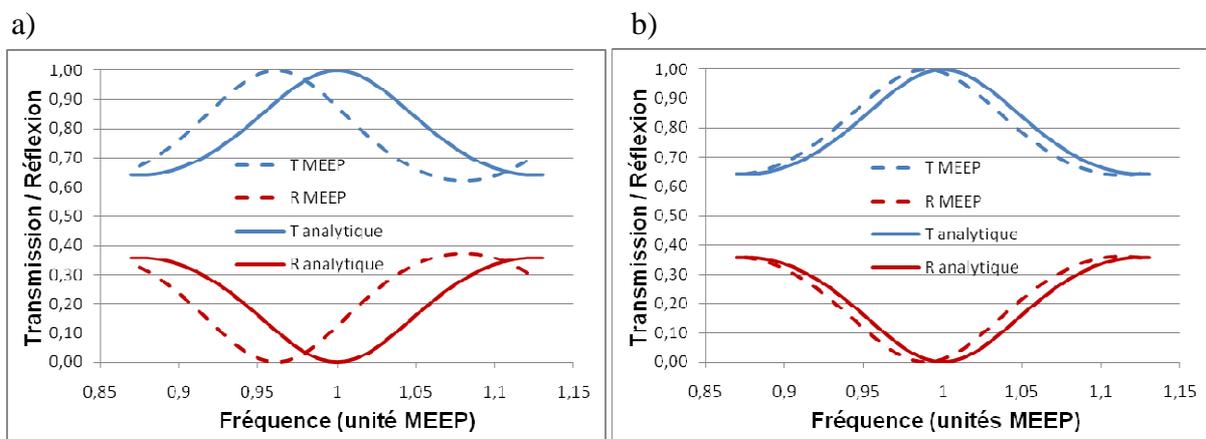


Figure 5 : Comparaison résultats analytiques / MEEP pour une résolution a) de 30 et b) de 100.

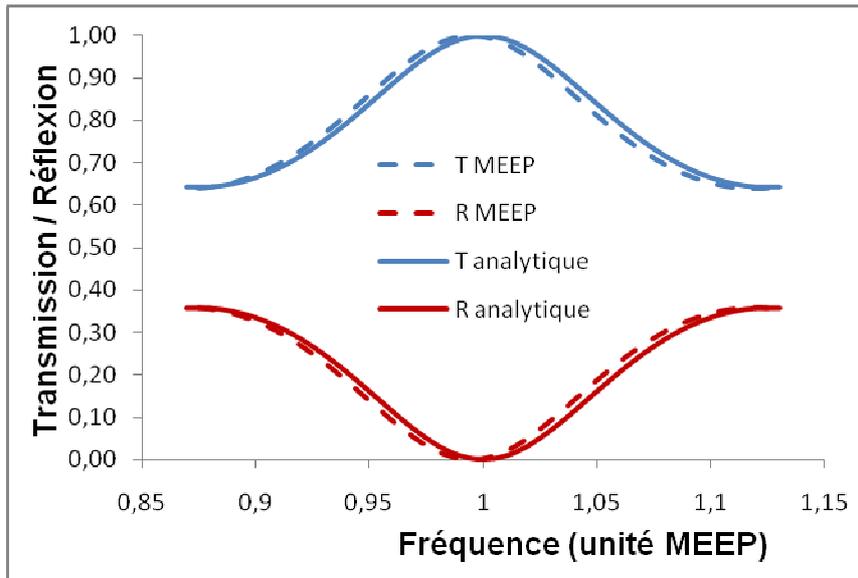


Figure 6 : Comparaison résultats analytiques / MEEP pour une résolution de 200.

Au fur et à mesure que la résolution augmente, les résultats MEEP et les résultats analytiques tendent à se rapprocher pour converger fortement lorsqu'on atteint la valeur de 200. En effet, pour cette résolution précise, le maximum de transmission est localisé à $f = 0,994$ contre 1 pour la valeur analytique du maximum (figure 6). Toutefois, ce calcul s'avère très coûteux en espace mémoire et nécessite un grand temps de calcul. En traçant l'évolution de la localisation du maximum de transmission en fonction de la résolution de calcul, on s'aperçoit qu'un calcul effectué pour un résolution de 100 renvoie à un maximum localisé à $f = 0,989$ (Figure 7). La suite des simulations devra présenter une résolution suffisante pour éviter aux résultats de diverger mais une résolution trop grande ralentirait les résultats pour un gain de précision faible.

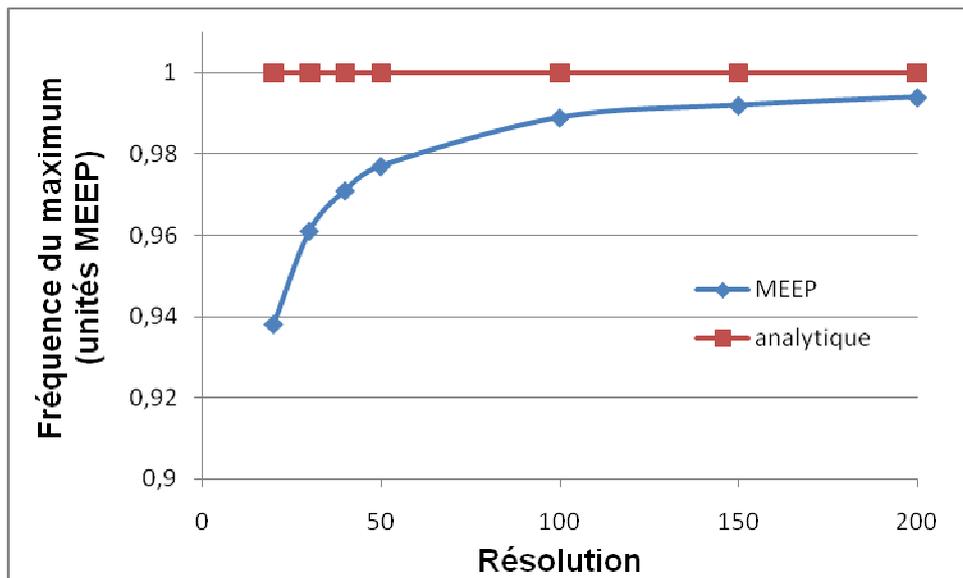


Figure 7 : Evolution de la fréquence du maximum de transmission, en fonction du paramètre de résolution de MEEP.

3.4.2 Transmission / réflexion en incidence normale

J'ai étudié la transmission et la réflexion d'une onde en incidence normale sur des échantillons constitués de matériaux massifs non structurés pour les comparer aux données de la littérature. Pour ce faire, j'ai utilisé une onde TE qui frappe selon une incidence normale un matériau diélectrique d'indice de réfraction n . L'onde se propage dans le vide avant d'être partiellement transmise dans le matériau. Le matériau est considéré comme semi-infini. Le schéma d'implantation de la simulation est donné Figure 8.

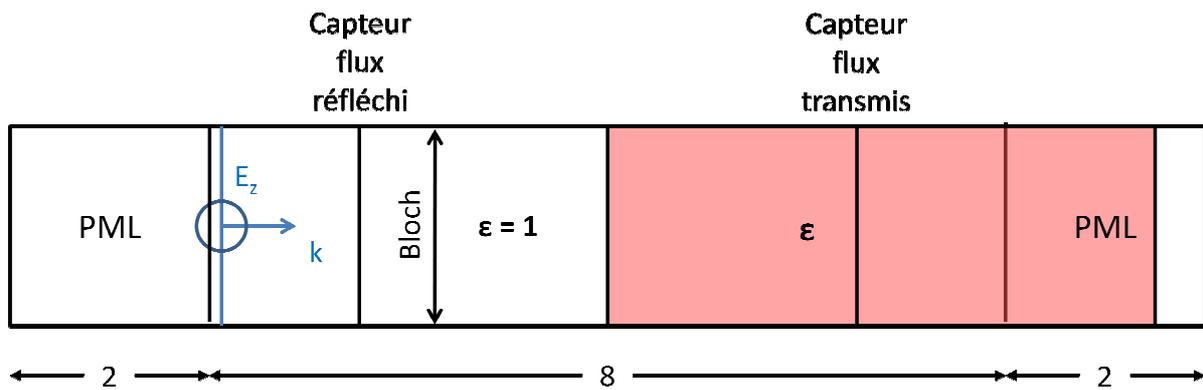


Figure 8 : Schéma d'implantation de vérification des coefficients de Fresnel en incidence normale sur un matériau massif.

Afin d'illustrer les différences de transmission dans le matériau suivant les valeurs données à n , nous avons représenté la distribution du champ E_z pour $n = 2$ (Figure 9) et $n = 4$ (Figure 10) à une longueur d'onde $\lambda = 550$ nm.

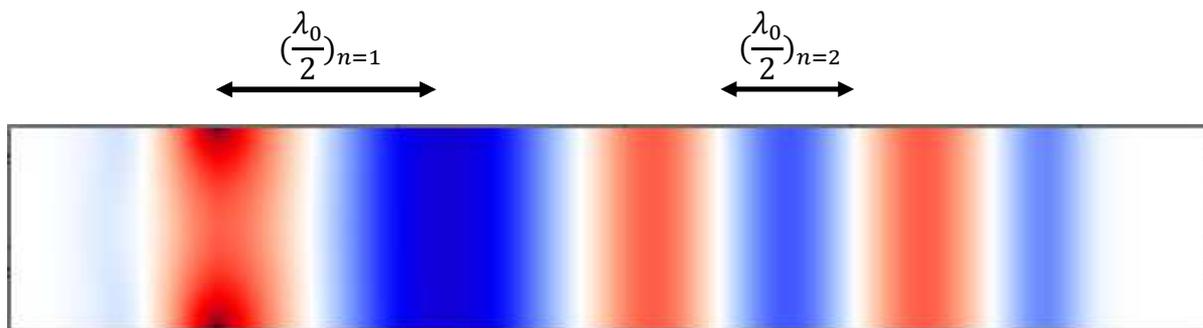


Figure 9 : Distribution du champ E_z pour un matériau massif d'indice de réfraction $n = 2$.

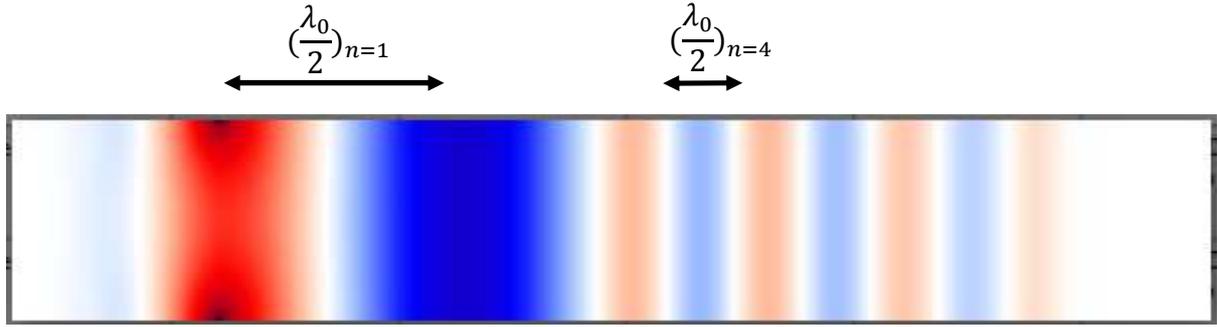


Figure 10 : Distribution du champ E_z pour un matériau massif d'indice de réfraction $n = 4$.

L'observation des figures 9 et 10 montre immédiatement que $(\frac{\lambda_0}{2})_{n=2} = 2 \times (\frac{\lambda_0}{2})_{n=4}$ ce qui est en accord avec la théorie. Grâce aux capteurs de flux, nous avons mesuré le coefficient de réflexion pour des simulations correspondant au schéma d'implantation présenté sur la Figure 8, en faisant varier l'indice de réfraction de 1 à 10.

Les facteurs de réflexion R et de transmission T à incidence normale, sur un matériau d'indice n , sont donnés par les formules :

$$R = \frac{I_r}{I_i} = r^2 = \left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2 \quad (3.13)$$

$$T = \frac{I_t}{I_i} = n \times t^2 = n \times \left(\frac{2}{1+n}\right)^2 \quad (3.14)$$

Où r et t sont respectivement les coefficients de Fresnel en réflexion et en transmission d'une interface vide - milieu d'indice n , sous incidence normale.

Les équations (3.13) et (3.14) nous permettent de montrer que :

$$R + T = 1 \quad (3.15)$$

J'ai comparé les résultats obtenus grâce à mes simulations sous MEEP pour une résolution de 50 avec les résultats théoriques donnés par les équations de Fresnel. J'ai regroupé les résultats dans la Figure 11.

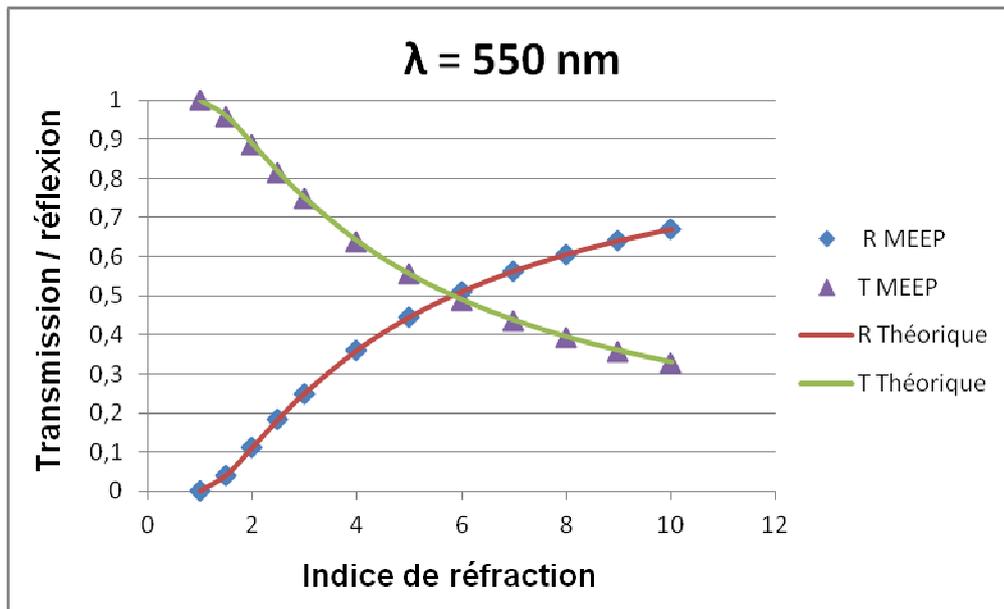


Figure 11 : Comparaison des résultats analytiques / MEEP en incidence normale pour les coefficients de transmission et de réflexion d'un rayonnement $\lambda = 550 \text{ nm}$ frappant un diélectrique d'indice de réfraction $n = 1$ à 10 .

Les résultats en transmission et en réflexion calculés grâce à MEEP sont en parfait accord avec les données théoriques. La Figure 11 permet également de vérifier l'équation 3.15 pour tous points des courbes analytiques et des calculs MEEP.

3.4.3 Transmission / réflexion par une couche mince déposée sur un substrat, en incidence normale

Pour cette étude, j'ai modélisé le dépôt d'une couche mince massive d'indice de réfraction $n_1 = 2,5$ possédant une épaisseur e de $1 \mu\text{m}$ sur un substrat de verre, considéré comme semi-infini, d'indice de réfraction $n_s = 1,48$ dans la gamme des rayonnements visibles (indice du verre réellement utilisé pour mes expériences, mesuré grâce à un spectrophotomètre). Dans ce chapitre, tout comme dans l'intégralité des modélisations réalisées au cours de cette thèse, les indices de réfraction sont pris constants dans l'ensemble du domaine spectral étudié. J'utilise, ici encore, une onde qui se propage d'abord dans le vide avant d'arriver à incidence normale sur la couche mince. Toutefois, afin de progresser dans mes modélisations, je travaillerai cette fois-ci en trois dimensions et sur une gamme spectrale couvrant l'intégralité du spectre visible, c'est-à-dire entre 400 et 800 nm . Le schéma d'implantation de la simulation est donné Figure 12.

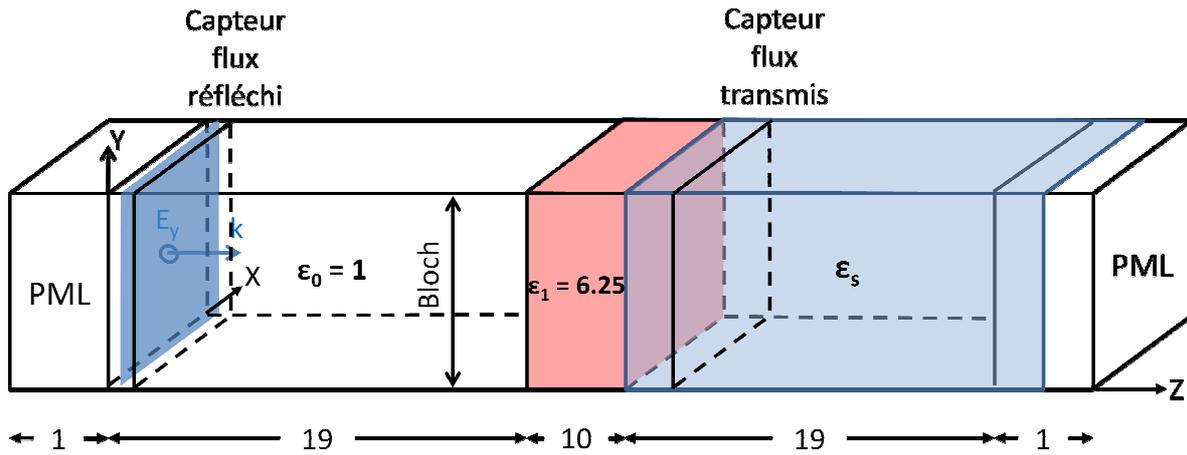


Figure 12 : Schéma d'implantation de vérification des coefficients de Fresnel en incidence normale sur une couche mince.

Le coefficient de réflexion global pour une onde arrivant sous incidence normale sur une couche d'épaisseur e et d'indice n_1 , séparant deux milieux d'indice $n_0=1$ et n_s s'écrit :

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{1s} \times e^{2ik_1e}}{1 + r_{01} \times r_{1s} \times e^{2ik_1e}} \right|^2 \quad (3.16)$$

formule dans laquelle on a, en incidence normale :

$$r_{ab} = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \quad (3.17)$$

et :

$$k_1 = n_1 \frac{\omega}{c} \quad (3.18)$$

La Figure 13 montre les résultats de la simulation pour la couche mince et pour le substrat seul.

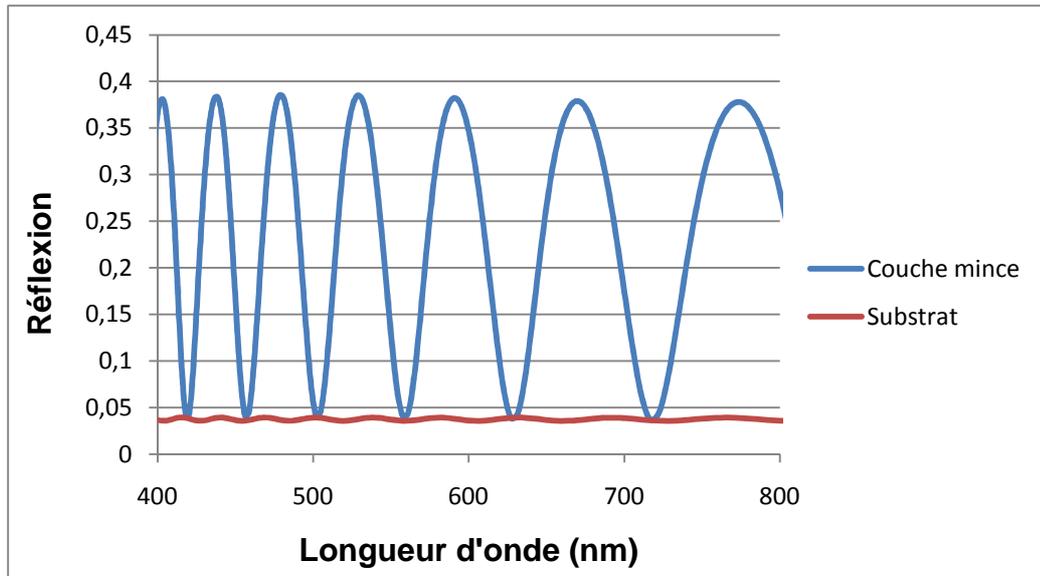


Figure 13 : Coefficient de réflexion du substrat et de la couche mince, en fonction de la longueur d'onde.

La valeur du coefficient de réflexion du substrat est en accord avec la théorie puisque la formule de Fresnel donne :

$$R = \left(\frac{1-1.48}{1+1.48} \right)^2 = 0.03746 \quad (3.19)$$

Je vais maintenant comparer les résultats de la réflexion de la couche mince modélisée par MEEP avec ceux fournis par la formule théorique.

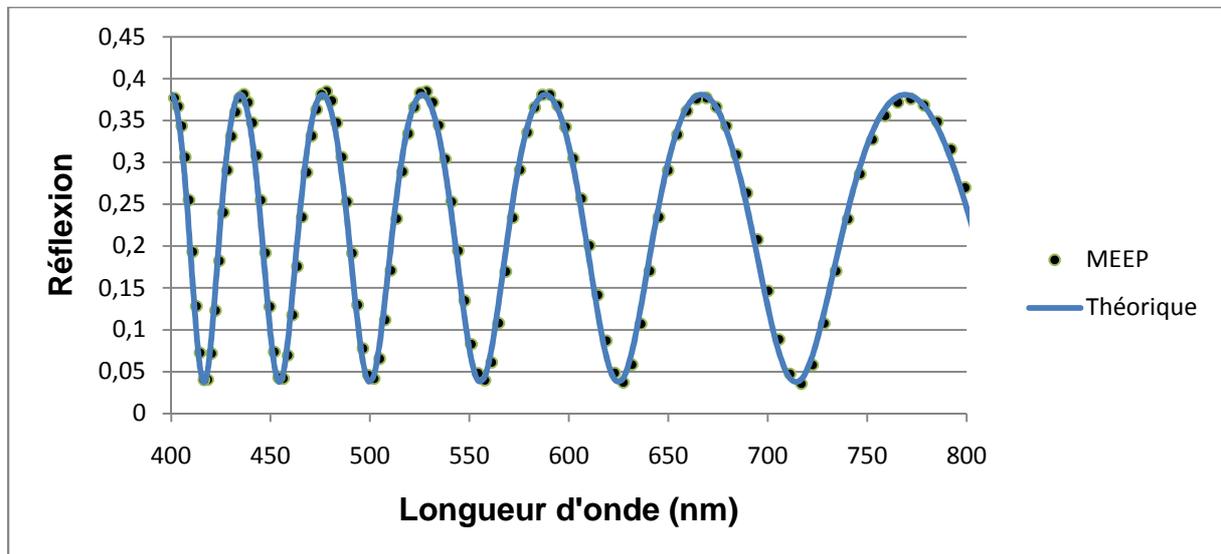


Figure 14 : Comparaison du coefficient de réflexion analytique / MEEP (résolution 50) en fonction de la longueur d'onde pour une couche mince d'indice de réfraction $n = 2.5$ et d'épaisseur $e = 10$ dans le domaine visible.

La Figure 14 semble montrer un bon accord entre les résultats fournis par MEEP et les résultats théoriques. Afin de quantifier l'écart entre les deux séries de données j'ai utilisé l'équation (3.20).

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{N} * \sum_1^N \frac{(R_{MEEP} - R_{th})^2}{\left(\frac{R_{MEEP} + R_{th}}{2}\right)^2}} \quad (3.20)$$

Dans le cadre de la simulation précédente, la formule (3.20) donne une valeur $\varepsilon = 0,12$ pour une résolution de calcul $R = 50$ sur l'ensemble des 114 valeurs du domaine visible utilisées pour le calcul, ce qui correspond à un écart maximal entre valeur modélisée et valeur théorique de 0,03.

Cette faible valeur valide la possibilité d'utiliser le logiciel MEEP afin de mener l'étude des propriétés de transmission / réflexion de couches minces non structurées en incidence normale.

3.4.4 Transmission / réflexion en incidence oblique

Après avoir travaillé sous incidence normale, j'ai mené une étude sur une onde polarisée perpendiculairement au plan d'incidence qui frappe sous un angle θ_1 un matériau massif de permittivité diélectrique ε .

Tout d'abord, j'ai souhaité vérifier visuellement les relations de Snell-Descartes pour la réflexion et la réfraction :

$$n_1 \times \sin \theta_1 = n_2 \times \sin \theta_2 \quad (3.21)$$

Dans cette simulation, l'onde se propage d'abord dans le vide avant de frapper avec un angle θ_1 un matériau d'indice de réfraction $n = 2$. L'onde se réfléchit avec un angle $-\theta_1$ dans le vide et se réfracte avec un angle θ_2 dans le matériau. Le schéma d'implantation de la simulation est donné Figure 15.

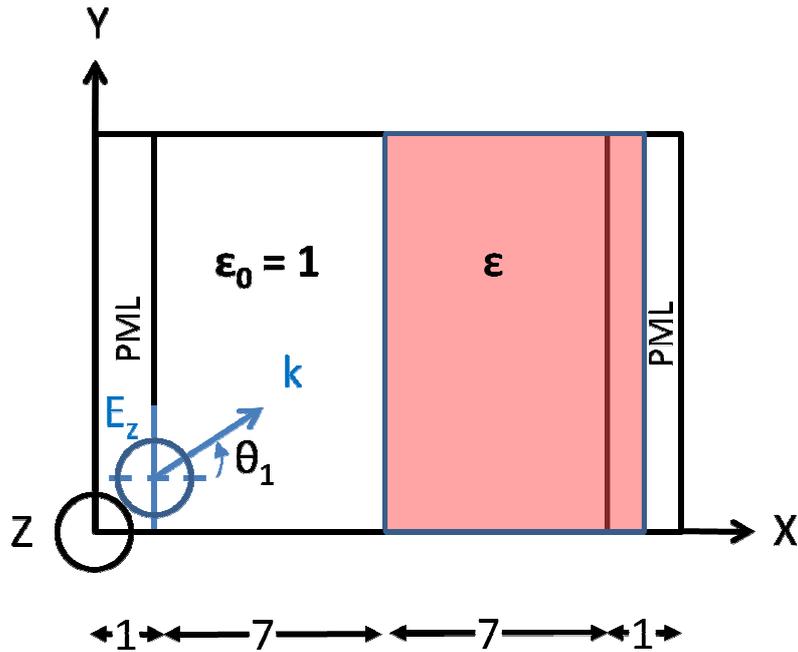


Figure 15 : Schéma d'implantation de vérification des coefficients de Fresnel en incidence oblique sur un substrat massif.

J'ai modélisé un faisceau Gaussien, polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, formant un angle, θ_i , de 30° avec la normale au substrat, d'indice de réfraction $n_s = 2$. J'ai décalé la source vers le bas afin de pouvoir observer la réflexion de l'onde sur le substrat. Les lois de Snell-Descartes indiquent que l'onde doit se réfléchir sur le substrat avec un angle, θ_R , de -30° par rapport à la normale et se réfracter à l'intérieur du substrat avec un angle, θ_r , de $14,48^\circ$ par rapport à la normale.

Avec MEEP j'ai visualisé des images de l'évolution du champ E_z avec la direction de propagation selon l'axe Ox. La Figure 16 présente cette évolution à un instant t donné. La direction des différents faisceaux ainsi que l'angle qu'ils forment avec la normale au substrat sont indiqués sur l'image. On observe que le faisceau incident et le faisceau réfléchi forment avec la normale au substrat deux angles opposés l'un de l'autre. La mesure de ces angles indique une valeur égale à 30° (au signe près) en accord avec les lois de Snell-Descartes. Le faisceau réfracté présente quant à lui un angle avec la normale au substrat approximant $14,5^\circ$, en accord là-aussi avec la théorie qui présente un angle de $14,48^\circ$.

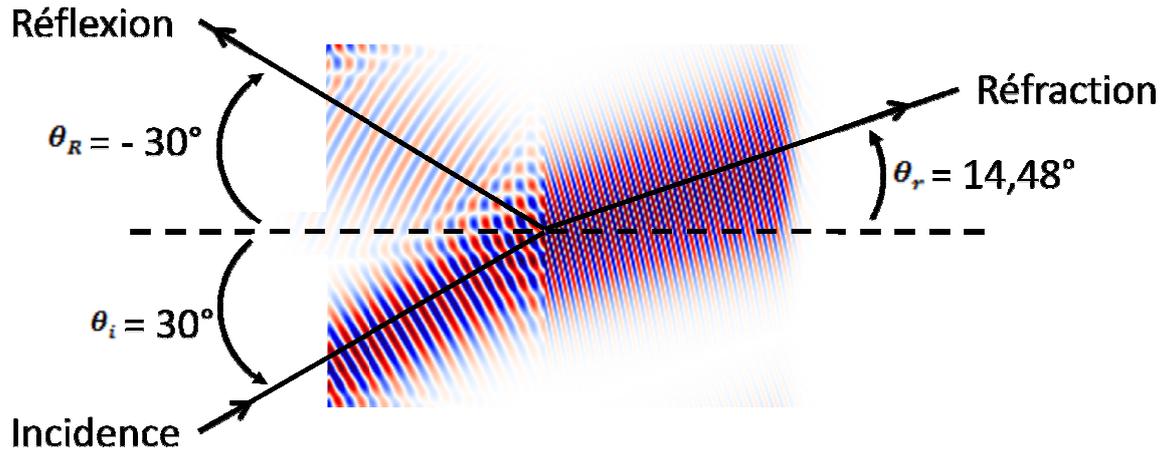


Figure 16 : Réflexion / réfraction d'une onde à incidence oblique ($\theta_i = 30^\circ$) sur un substrat massif ($n_s = 2$).

Afin de vérifier plus rigoureusement cet accord et de travailler sur la possibilité de modéliser sous MEEP différentes polarisations, j'ai procédé à une étude systématique de l'influence de l'angle d'incidence θ_i de l'onde sur le coefficient de réflexion du substrat massif. Je comparerai ensuite ces résultats à ceux fournis par les formules de Fresnel en incidence oblique, que la polarisation soit perpendiculaire (onde TE) ou parallèle (onde TM) au plan d'incidence.

Je modéliserai un substrat massif d'indice de réfraction $n_s = 2,5$ possédant une épaisseur semi-infinie. L'étude sera menée sur deux polarisations différentes de l'onde qui se propage d'abord dans le vide avant de frapper le substrat avec un angle θ_1 par rapport à la normale au substrat. L'onde sera polarisée perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence. Le schéma d'implantation de la simulation est donné sur la Figure 17 :

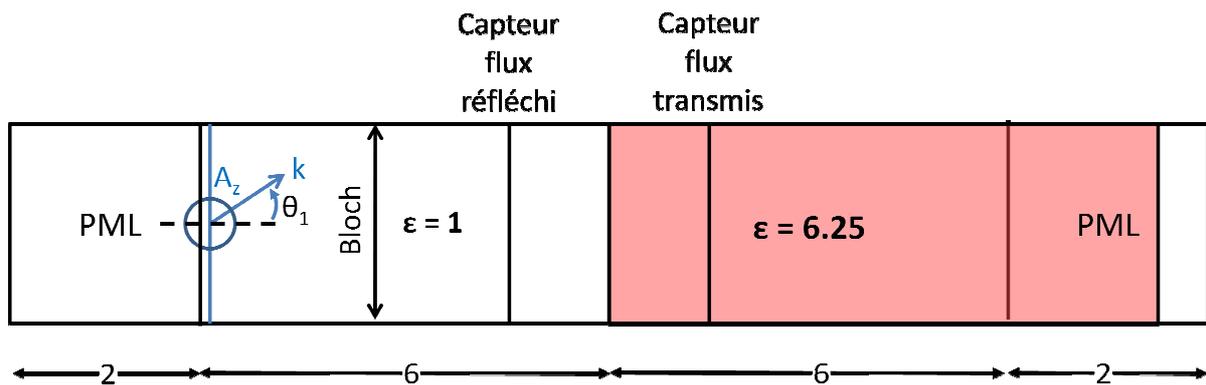


Figure 17 : Schéma d'implantation de vérification des coefficients de Fresnel en incidence oblique sur un substrat massif ($n_s = 2.5$).

Sur ce schéma, A remplace E ou H selon la polarisation (TE ou TM respectivement) que l'on étudie.

Afin d'illustrer les différences de transmission dans le matériau suivant les valeurs données à l'angle θ_1 , nous avons représenté la distribution du champ E_z pour $\theta = 20^\circ$ (Figure 18) et $\theta = 50^\circ$ (Figure 19) à une longueur d'onde $\lambda = 550$ nm. On a indiqué sur chaque figure les angles θ_i et θ_r correspondants.

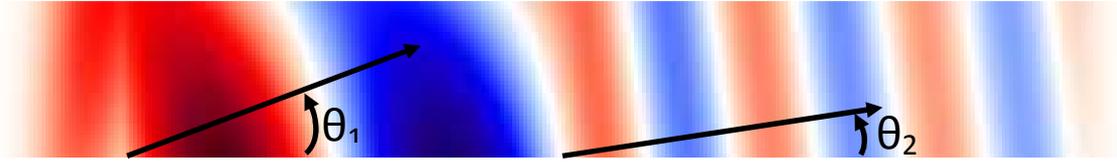


Figure 18 : Distribution du champ E_z à incidence oblique ($\theta_1 = 20^\circ$, $\theta_2 = 7.86^\circ$).

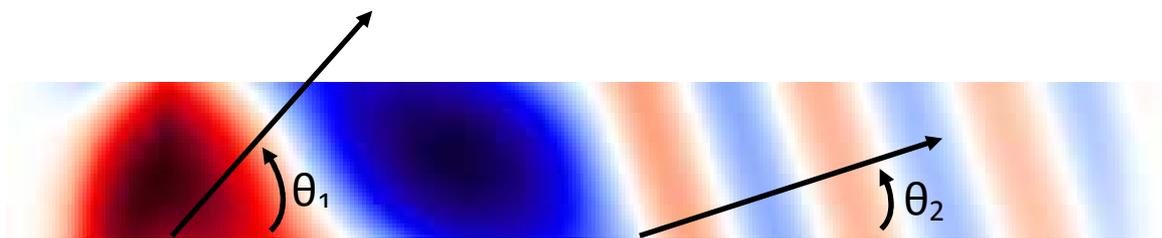


Figure 19 : Distribution du champ E_z à incidence oblique ($\theta_1 = 50^\circ$, $\theta_2 = 17.84^\circ$).

Grâce aux capteurs de flux, j'ai mesuré le coefficient de réflexion pour des simulations correspondant au schéma d'implantation de la Figure 17, en faisant varier l'angle d'incidence de 0 à 90° .

Pour une onde TE, le facteur de réflexion R en incidence oblique est donné par la formule :

$$R = r^2 = \left(\frac{n_1 * \cos \theta_1 - n_2 * \cos \theta_2}{n_1 * \cos \theta_1 + n_2 * \cos \theta_2} \right)^2 \quad (3.22)$$

Pour une onde TM, le facteur de réflexion R en incidence oblique est donné par la formule :

$$R = r^2 = \left(\frac{n_1 * \cos \theta_2 - n_2 * \cos \theta_1}{n_1 * \cos \theta_2 + n_2 * \cos \theta_1} \right)^2 \quad (3.23)$$

Dans le cadre de l'onde TM, la littérature prévoit l'apparition d'un angle pour lequel la réflexion s'annule. Il s'agit de l'angle de Brewster θ_B , défini par :

$$\theta_B = \arctan \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (3.24)$$

Pour notre modélisation, cet angle a pour valeur :

$$\theta_B = \arctan \left(\frac{2.5}{1} \right) = 68,2^\circ \quad (3.25)$$

J'effectuerai une modélisation pour cet angle particulier afin de vérifier si le coefficient de réflexion s'annule pour cette valeur précise.

J'ai comparé les résultats de nos simulations avec les résultats théoriques donnés par les équations de Fresnel. J'ai regroupé les résultats pour les ondes TE et TM sur les Figure 20 et 21 ci-dessous.

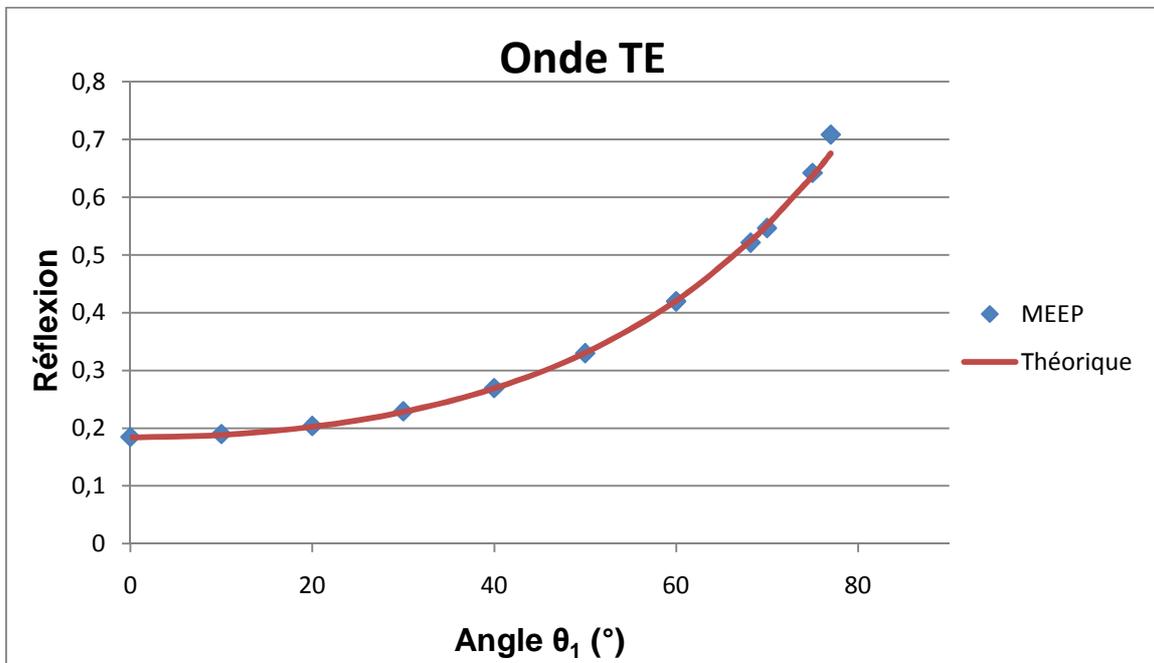


Figure 20 : Coefficient de réflexion théorique et sous MEEP en fonction de l'angle d'incidence pour une onde TE frappant un substrat d'indice $n = 2,5$.

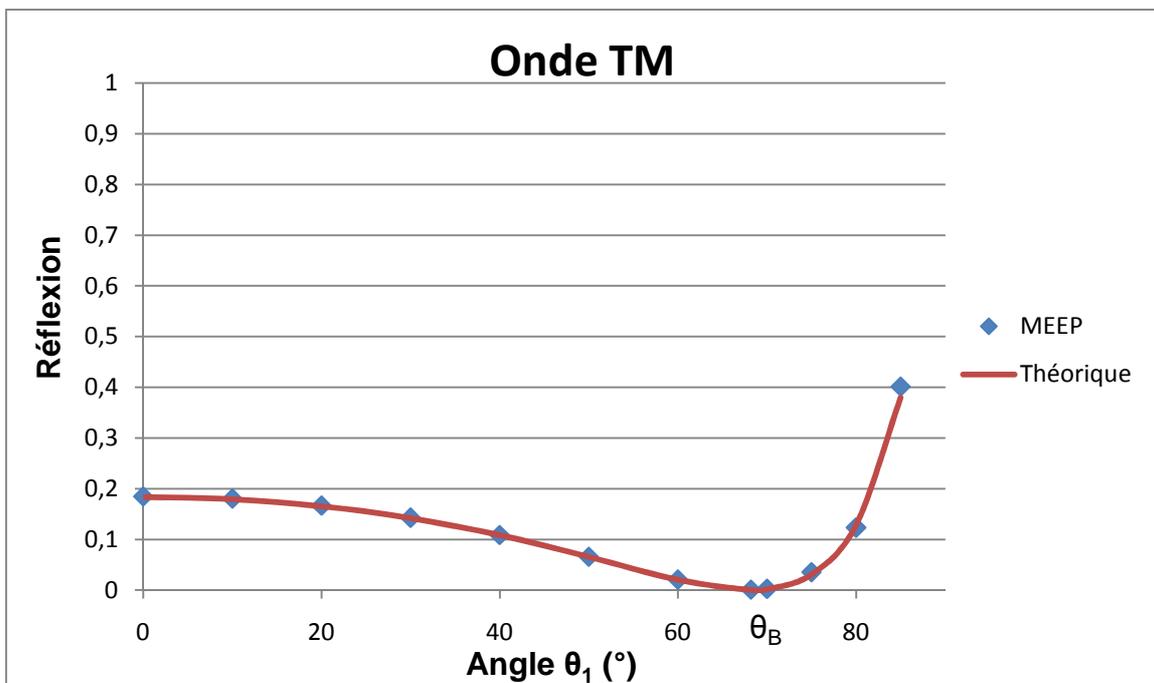


Figure 21 : Coefficient de réflexion théorique et sous MEEP en fonction de l'angle d'incidence pour une onde TM frappant un substrat d'indice $n = 2,5$.

Sur la Figure 21 dédiée à l'onde TM, on s'aperçoit que les courbes théoriques et les résultats mesurés par MEEP font effectivement apparaître l'angle de Brewster θ_B .

Les courbes TE et TM montrent un bon accord entre les résultats fournis par MEEP et les résultats théoriques. J'ai utilisé l'équation (3.19) afin de quantifier cet accord. La formule donne des écarts $\varepsilon_{TM} = 0,12$ et $\varepsilon_{TE} = 0,02$ ce qui correspond à des écarts maximums entre valeurs théoriques et valeurs simulées égaux à 0,03 pour l'onde TE et 0,02 pour l'onde TM.

Pour terminer cette étude sur la modélisation de l'incidence oblique, j'ai repris le schéma d'implantation de la Figure 17 afin de m'intéresser à la réfraction à l'intérieur du matériau simulé. J'ai déjà montré qu'il était possible de retrouver les lois de Snell-Descartes pour un diélectrique d'indice de réfraction n_s positif (Figure 22) :

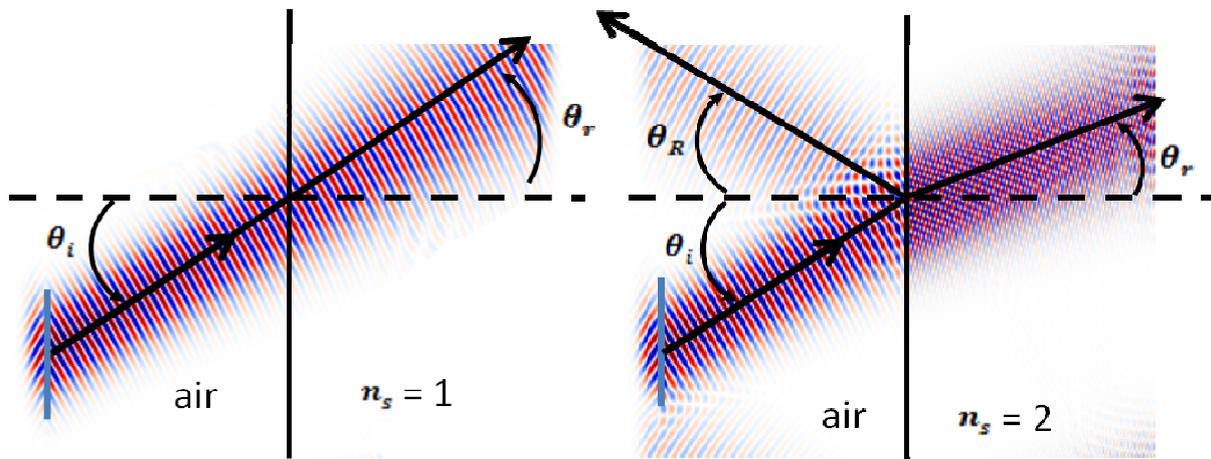


Figure 22 : Réflexion / réfraction d'une onde à incidence oblique ($\theta_i = 30^\circ$) sur un substrat massif ($n_s = 1$ et $n_s = 2$).

J'ai également cherché à retrouver les lois de Snell-Descartes pour un matériau d'indice de réfraction n_s négatif. Pour ce faire j'ai modélisé des matériaux dont la permittivité et la perméabilité sont tous deux négatifs (Figure 23) :

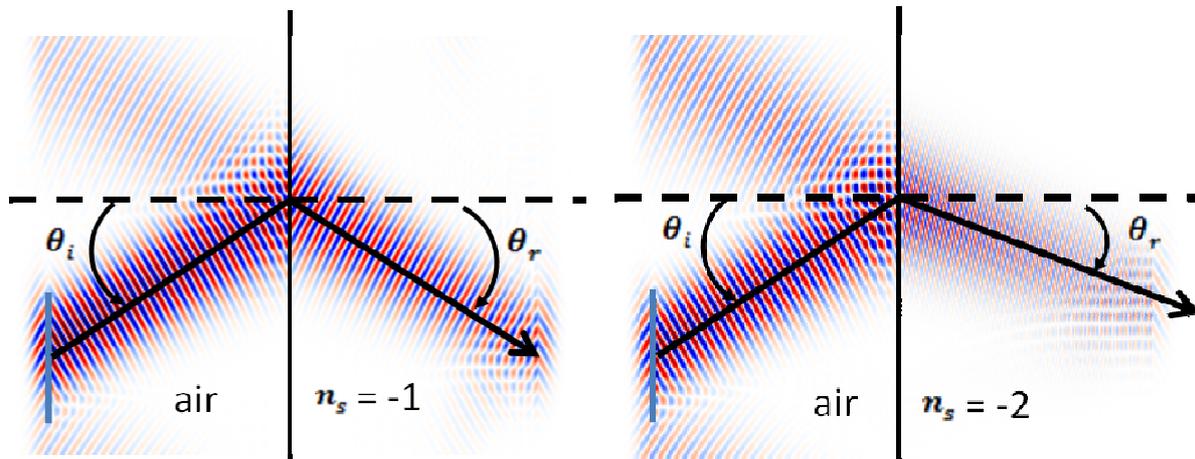


Figure 23 : Réflexion / Réfraction d'une onde à incidence oblique ($\theta = 30^\circ$) sur un substrat massif ($n_s = -1$ et $n_s = -2$).

Pour les matériaux à indice optique positif, les images de la Figure 22 me permettent de mesurer les angles d'incidence et de réfraction de l'onde émise. Ainsi je trouve $\theta_i = \theta_r = 30^\circ$ pour le matériau d'indice optique $n_s = 1$ alors que pour le matériaux d'indice optique $n_s = 2$ je mesure $\theta_i = -\theta_R = 30^\circ$ et $\theta_r = \arcsin\left(\frac{1}{2}\sin 30\right) = 14,48^\circ$. Ces résultats sont en accord avec les lois de Snell-Descartes.

De même, les images de la Figure 23 permettent de mesurer les différents angles des simulations concernant un matériau à indice optique négatif. Pour $n_s = -1$, j'ai établi que $\theta_i = -\theta_r = 30^\circ$ alors que pour $n_s = -2$, j'obtiens $\theta_r = \arcsin\left(\frac{1}{(-2)} \times \sin 30\right) = -14,48^\circ$. Là encore ces résultats sont en accord avec la théorie de Snell-Descartes. Les images permettent également de montrer que $(\theta_r)_{n_s=1} = -(\theta_r)_{n_s=-1}$. La simulation pour $n_s = -2$ fournit un résultat similaire.

Ces résultats sur des matériaux à indice optique négatif valident donc notre façon d'utiliser MEEP pour l'étude de tels matériaux. Ils ne présentent toutefois qu'une première approche d'un travail concret sur des matériaux à réfraction négative mené grâce au logiciel MEEP. Ils demandent encore de nombreux approfondissements mais ils permettent d'envisager l'emploi de MEEP comme outil de travail pour une telle étude.

3.5 Modélisation sous MEEP de couches minces structurées

Les paramètres d'étude des couches minces sous MEEP étant désormais fixés et les scripts d'entrée mis au point, je cherche maintenant à modéliser les couches minces structurées que j'ai obtenues grâce à la technique GLAD. Pour commencer, je modéliserai mes structures sur un substrat dont l'indice de réfraction sera fixé à $n_s = 1.48$, indice optique dans le domaine visible du verre présent au laboratoire et servant de substrat à nos dépôts.

Je travaillerai avec le schéma d'implantation de la Figure 24.

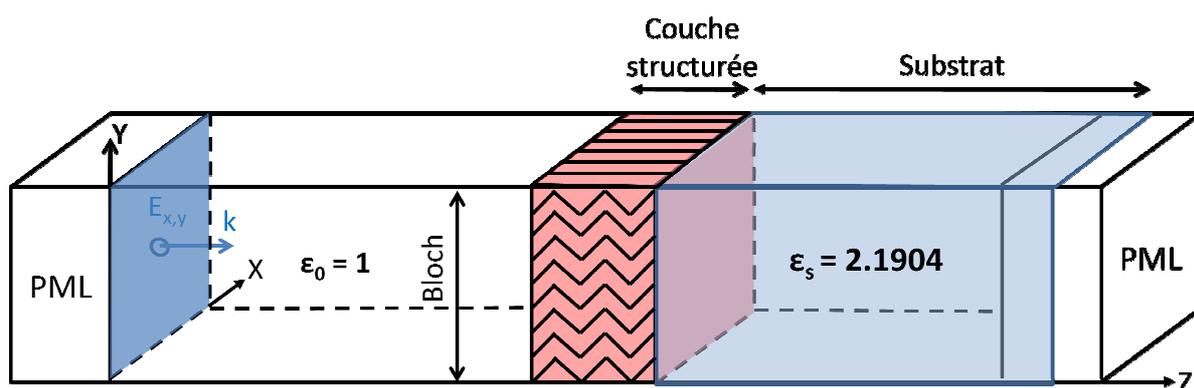


Figure 24 : Schéma d'implantation de modélisation de couches minces structurées en incidence normale.

Pour chaque couche structurée, il m'a fallu fixer un ensemble de paramètres avant de réaliser mes simulations (Figure 25).

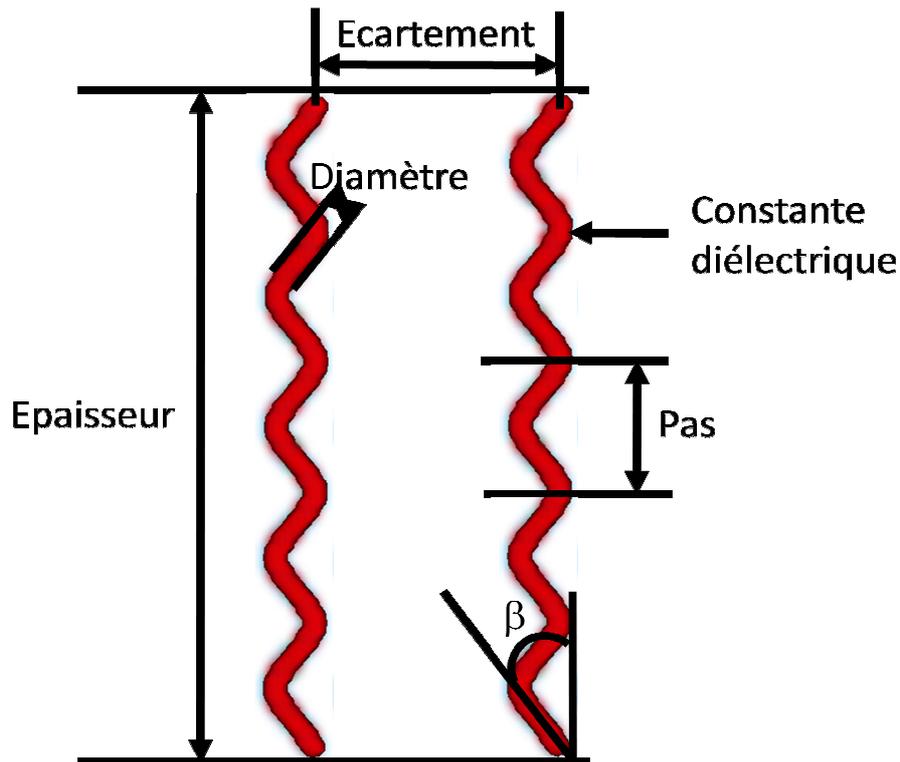


Figure 25 : Paramètres de modélisation des couches minces structurées.

* La constante diélectrique du matériau que j'ai déposé. J'ai déjà fixé dans le domaine visible cette constante à $\epsilon = 6,25$ pour le WO_3 [8]. Je conserverai cette valeur pour toutes mes simulations.

* Le diamètre de chaque branche. J'utiliserai les images MEB afin de déterminer une première approximation des valeurs de modélisation pour le diamètre des cylindres utilisés. J'affinerai par la suite cette valeur pour chaque simulation.

* L'angle β de la croissance colonnaire est repéré par rapport à la normale au substrat sur lequel s'effectue le dépôt dans le cadre de la technique GLAD. Je mesurerai cet angle sur les images MEB afin d'utiliser cette valeur comme première approximation d'angle pour mes simulations.

* L'écartement δ entre structures voisines. Je devrai mesurer l'écartement entre deux structures voisines en X et en Y. Pour ce faire, j'utiliserai les images MEB pour déterminer ces deux grandeurs.

* Pour chaque échantillon, je mesurerai l'épaisseur e de la couche mince déposée grâce à un profilomètre. Je me servirai de cette valeur comme première approximation pour modéliser la croissance des différentes structures sur le substrat.

* Pour les structures empilées (zigzags, chevrons, spires), il me faudra également déterminer le pas P de la structure. Pour ce faire, j'utiliserai les images MEB pour déterminer une première approximation de cette valeur.

L'ensemble des structures étudiées (colonnes inclinées, zigzags, chevrons, spires) dans le cadre de cette thèse peuvent se concevoir sous la forme d'un assemblage de branches que je modéliserai grâce aux cylindres disponibles dans la bibliothèque MEEP. Chaque cylindre sera repéré par son centre C , son diamètre d , sa longueur L et sa direction (X_1, Y_1) comme indiqué sur la Figure 26. Le substrat est défini après l'implantation de l'intégralité des structures afin d'assurer un contact plan entre les structures et le substrat. L'épaisseur e de la couche mince structurée tient compte de ces contraintes de définition.

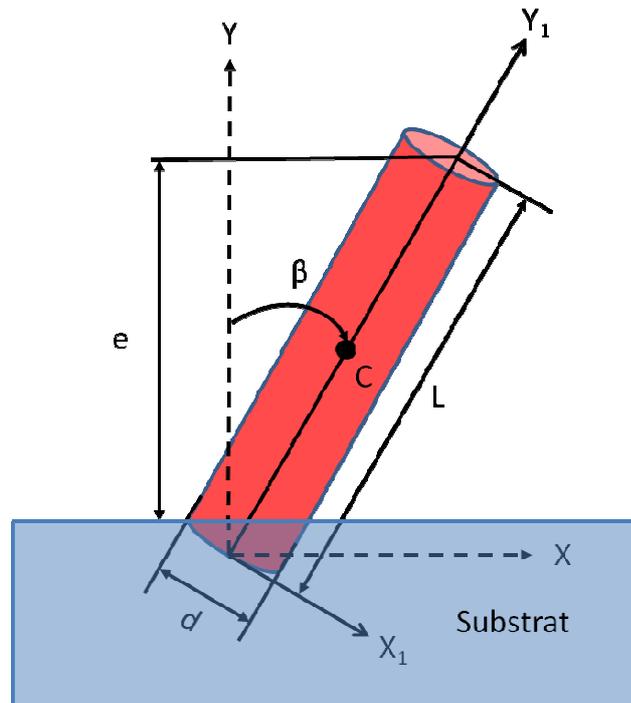


Figure 26 : Paramètres de modélisation des cylindres sous MEEP.

3.5.1 Colonnes inclinées

Je modéliserai les colonnes inclinées grâce à des cylindres pleins de diamètre d et de constante diélectrique 6,25 que j'inclinerai d'un angle β par rapport à la normale au substrat (Figure 27). Les images MEB des couches minces déposées sous un angle de flux incident α présentent des colonnes plus ou moins inclinées suivant la valeur de α . On observe également que l'espace entre deux colonnes consécutives n'est pas le même suivant la valeur de α . Au cours de mes simulations, je ferai donc varier l'épaisseur du dépôt si besoin, l'angle β d'inclinaison des colonnes, le diamètre des cylindres, la longueur des cylindres ainsi que l'écartement entre chaque cylindre. Pour chaque variation de paramètres, je comparerai le spectre en transmission obtenu par la simulation avec le spectre en transmission des couches minces expérimentales afin d'ajuster la modélisation et de déterminer les paramètres exacts de structuration. L'étude comparative que je mènerai entre les résultats modélisés et expérimentaux me permettra d'établir les relations de correspondance entre les angles α et β ainsi que celles existant entre le diamètre des cylindres et l'écartement entre structures pour chaque angle α considéré.

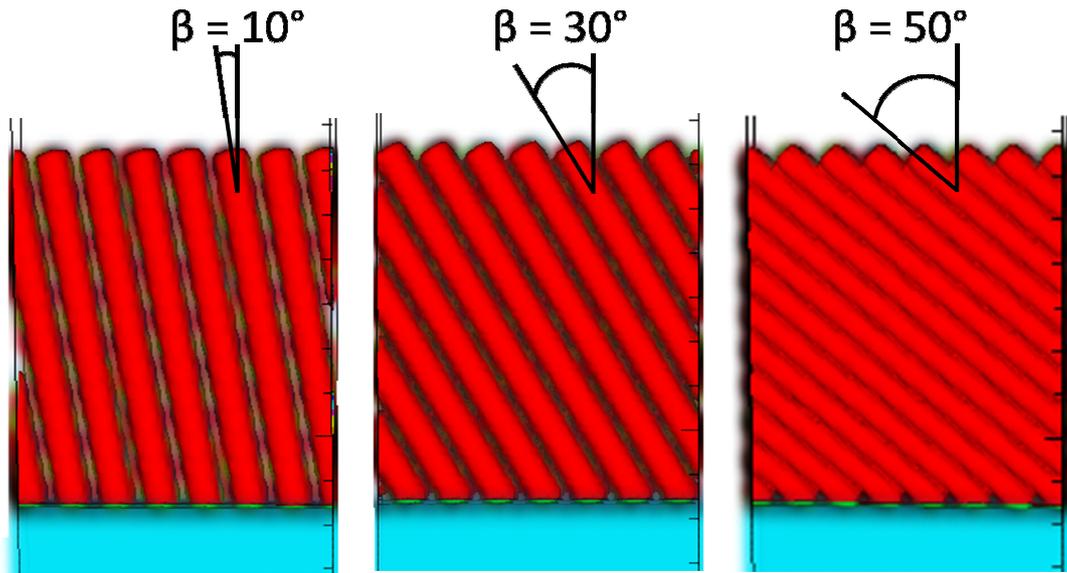


Figure 27 : Exemples de modélisation de colonnes inclinées sur verre ($\beta = 10, 30$ et 50°).

3.5.2 Zigzags

Je modéliserai les zigzags grâce à deux cylindres pleins de diamètres d identiques que j'inclinerai respectivement d'un angle β et $-\beta$ par rapport à la normale au substrat. Je diviserai l'épaisseur de modélisation du dépôt en deux afin d'obtenir un zigzag dont les branches sont d'égales longueurs (Figure 28).

Au cours de mes simulations, je ferai donc varier l'épaisseur, si besoin, l'angle β d'inclinaison des cylindres, le diamètre des cylindres, la longueur de chaque branche ainsi que l'écartement en X et en Y entre chaque cylindre. Comme pour les colonnes inclinées, j'affinerai la détermination des paramètres de modélisation des zigzags en comparant pour chaque valeur d'angle de flux incident α les spectres en transmission issus de la modélisation et ceux issus de l'expérimentation.

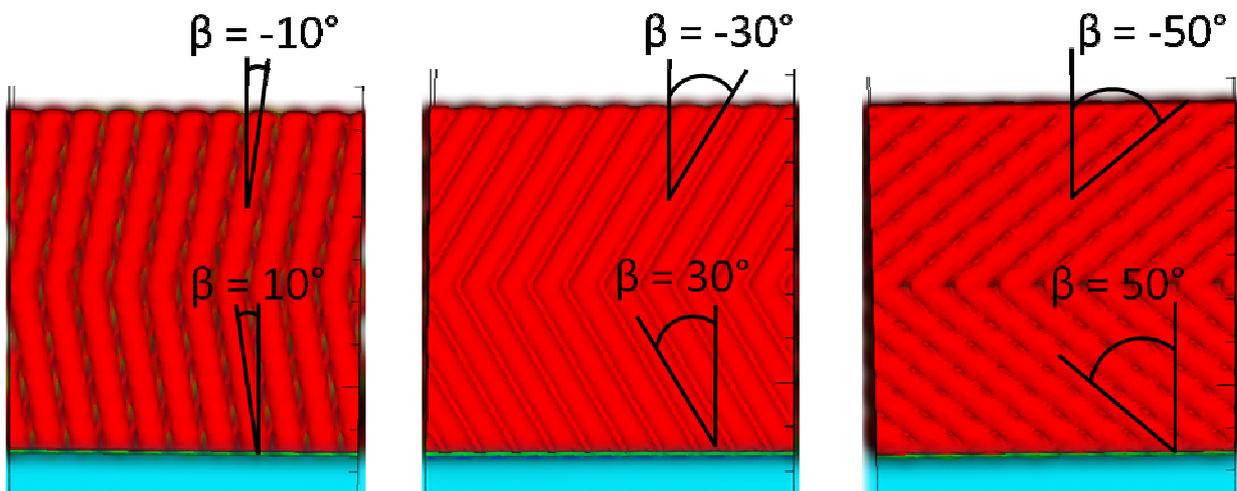


Figure 28 : Exemples de modélisation de zigzags sur verre ($\beta = 10, 30$ et 50°).

3.5.3 Chevrons

Afin de modéliser les chevrons, je procéderai comme pour les zigzags en utilisant des cylindres pleins de même diamètre d que j'inclinerai alternativement d'un angle β et $-\beta$ par rapport à la normale au substrat. Toutefois, plutôt que de diviser l'épaisseur en deux en faisant varier β , je fixerai ici l'angle β et je diviserai l'épaisseur en 2, 4, 8 ou 16 parties identiques afin d'obtenir respectivement $N = 1, 2, 4$ ou 8 zigzags (Figure 29). Je définis le pas P de la structure comme la hauteur nécessaire à la réalisation d'un zigzag. Au cours de mes simulations, je ferai donc varier l'épaisseur, si nécessaire, ainsi que la longueur de chaque branche. J'affinerai les paramètres de modélisation des chevrons comme j'ai affiné ceux des colonnes inclinées et des zigzags : de proche en proche en me référant aux spectres expérimentaux en transmission.

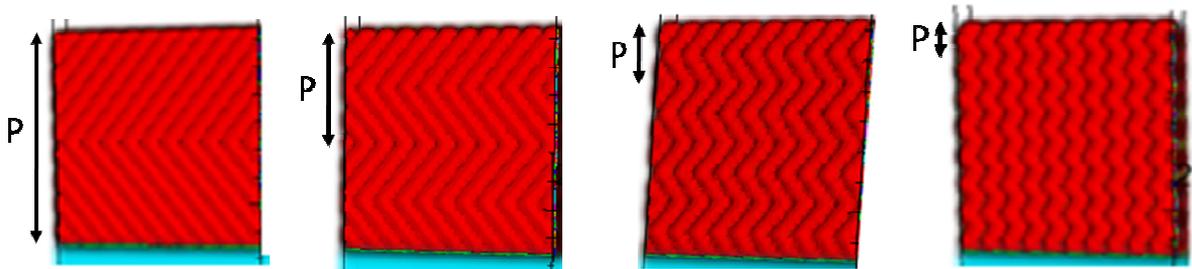
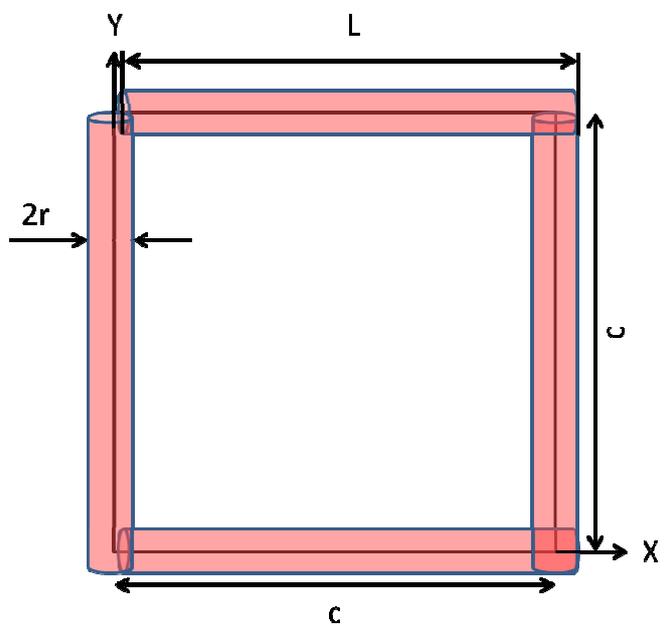
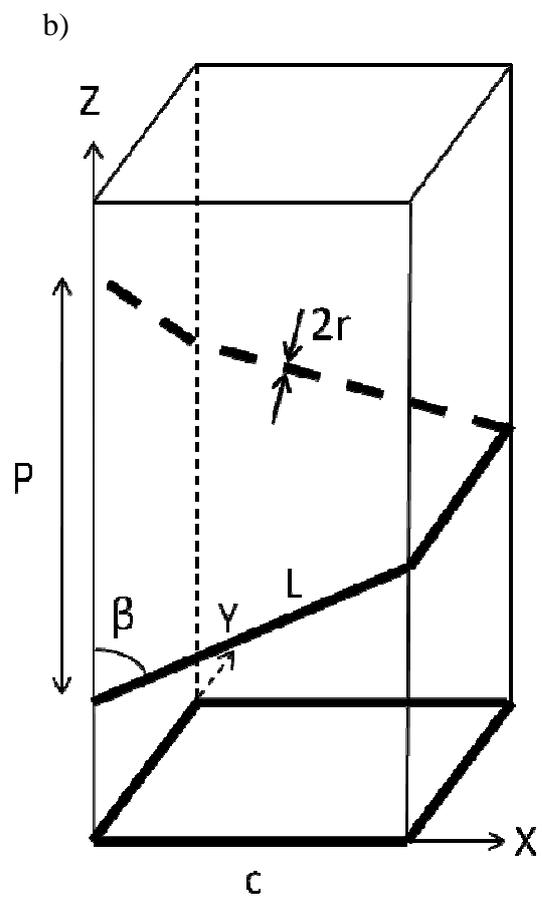
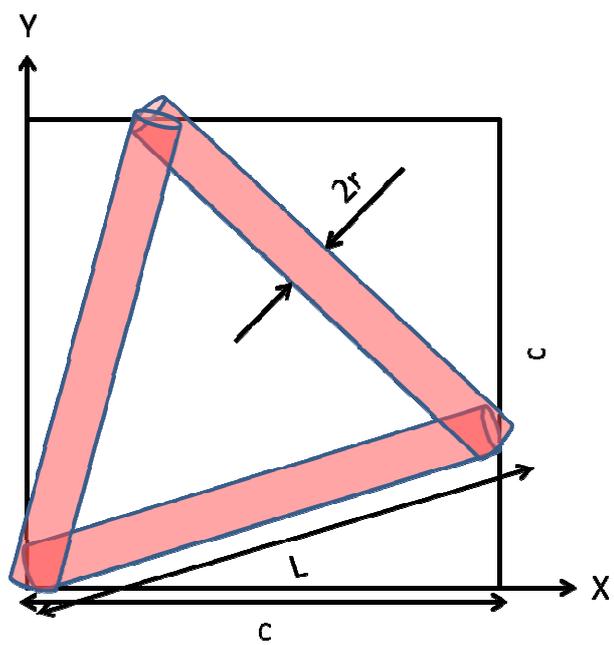
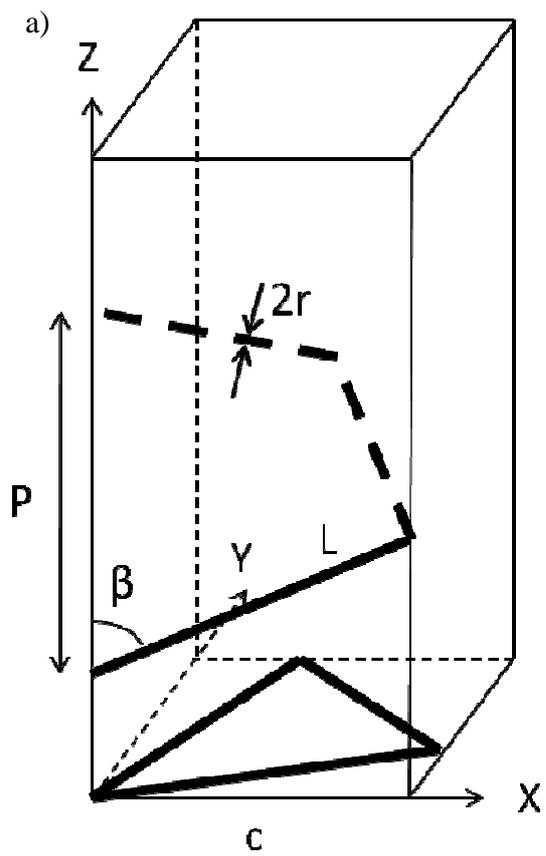


Figure 29 : Exemples de modélisation de chevrons sur verre pour 4 pas P différents ($N = 1, 2, 4$ et 8).

3.5.4 Spires

En 1959, Young et Kowal [10] montrent qu'il est possible de réaliser une couche mince optiquement active par dépôt PVD d'un matériau inorganique : la fluorine. Au cours de leurs travaux, ils ont montré qu'un film de 18 microns d'épaisseur composé d'hélices de fluorine permettait de faire tourner le plan de polarisation de l'onde de $2,25^\circ$ à $\lambda = 546$ nm. Depuis, de nombreux autres travaux, en particulier portant sur des dépôts GLAD, ont montré l'importance d'une nanoarchitecture spiralée sur la réalisation d'une couche mince active optiquement. Ces travaux ont principalement portés sur l'influence de spires carrées [11,12] ou continues [13,14] sur les propriétés optiques de ces couches minces. Dans le cadre de ma thèse, j'ai étudié l'influence du dépôt de spires carrées, octogonales et continues en WO_3 mais j'ai également étudié l'influence du dépôt de spires triangles dans ce même matériau. Le choix de cette géométrie s'explique par la volonté de déposer une structure hélicoïdale qui ne présente pas de symétrie selon les axes X et Y afin d'accentuer un éventuel effet de biréfringence planaire au sein des couches minces déposées.

Je modéliserai chaque spire à l'aide de cylindres de diamètre $d=2r$ et de longueur L identiques. Chaque cylindre sera orienté d'un angle β par rapport à la normale au substrat. Le pas P de la structure sera défini comme la hauteur nécessaire à la réalisation d'une spire complète. La projection dans le plan (XY) de chaque spire s'inscrit dans un carré de côté c . La Figure 30 montre le résultat pour des spires respectivement triangulaires, carrées, octogonales et hexadécagonales (ce dernier type de spire servant à modéliser des dépôts de spires obtenues par rotation continue de l'angle φ durant le dépôt).



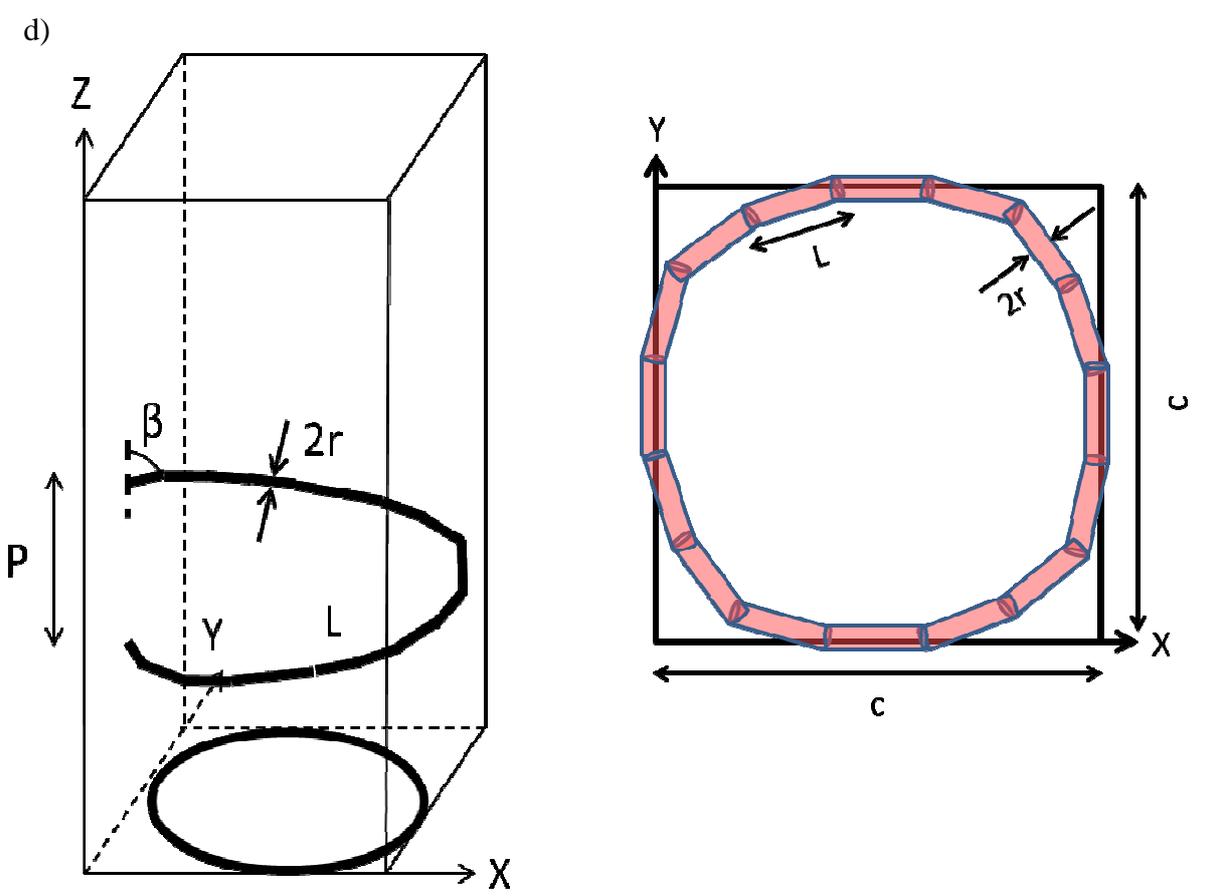
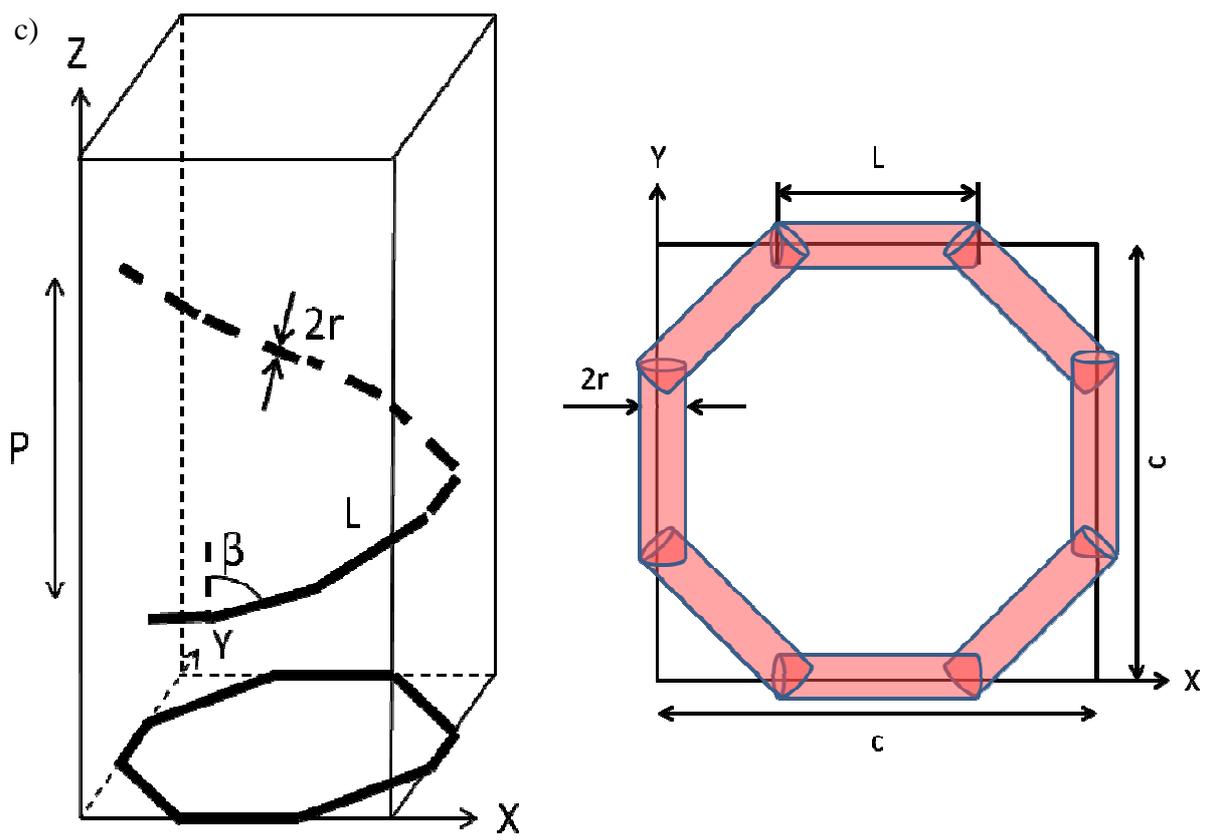


Figure 30 : Vue 3D et projection dans le plan (XY) d'une spire a) triangle, b) carrée, c) octogonale et d) hexadécagonale.

3.6 Conclusion

Ce chapitre 3 aborde la modélisation et les bases des études numériques que j'ai menées au cours de ma thèse. Il permet notamment de définir les notations, d'expliquer le fonctionnement du logiciel et d'exposer la construction des modèles qui m'ont permis d'étudier les propriétés optiques des couches minces modélisées.

Après avoir décrit les principes de la méthode FDTD, je présente le logiciel avec lequel j'ai travaillé : MEEP. C'est un logiciel libre développé par le Massachusetts Institute of Technology afin de résoudre des problèmes photoniques. Nous avons décidé d'explorer la possibilité d'utiliser MEEP afin de modéliser et d'étudier les propriétés optiques des couches minces nanostructurées déposées en laboratoire grâce à la méthode GLAD.

Afin de vérifier la faisabilité d'une telle étude, j'ai commencé par la modélisation de couches minces non structurées correspondant à des situations dont les résultats sont connus analytiquement. J'ai comparé les résultats fournis par les différentes modélisations avec les expressions analytiques correspondantes afin de déterminer l'écart existant entre les deux. Ces résultats confirment la possibilité d'utiliser MEEP afin d'étudier les propriétés optiques de couches minces non structurées.

La fin du chapitre présente l'intégralité des paramètres permettant de définir les structures qui architectureront les couches minces modélisées dont j'étudierai les propriétés optiques dans les chapitres suivants.

Bibliographie

1. **Yee, K. S.** 1966, IEEE Trans. Antennas Propag. 14, p. 302.
2. **Taflove, A. et Hagness, S. C.** *Computational Electrodynamics, the Finite-Difference Time-Domain Method*. s.l. : Artech House, 2005.
3. **Oskooi, A. F., et al.** 2010, Comp. Phys. Comm. 181, p. 687.
4. **Joannopoulos, J. D., et al.** *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. s.l. : Princeton University Press, 2008. p. 20.
5. MEEP Introduction. *MEEP - AbInitio*. [En ligne] [Citation : 30 octobre 2009.] http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep_Introduction.
6. MEEP Tutorial. *MEEP - AbInitio*. [En ligne] [Citation : 30 octobre 2009.] http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep_Tutorial.
7. MEEP reference. *MEEP - AbInitio*. [En ligne] [Citation : 30 octobre 2009.] http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep_Reference#pml.
8. **Sawada, S. et Danielson, G. C.** 1959, Phys. Rev. 113, p. 1008.
9. Les clusters. *Mésocentre de calcul de Franche-Comté*. [En ligne] [Citation : 25 avril 2010.] <http://meso.univ-fcomte.fr/moyens-de-calcul/les-clusters.html>.
10. **Young, N. O. et Kowal, J.** 1959, Nature 183, p. 104.
11. **Kennedy, S. R., et al.** Phot. Nano. Fund. Appl. 1. 2003, p. 37.
12. **Summers, M. A, et al.** Phot. Nano. Fund. Appl. 7. 2009, p. 76.
13. **Van Popta, A. C., Sit, J. et Brett, M.** Appl Optics 43. 2004, p. 3632.
14. **Sorge, J. B., Van Popta, A. C. et Brett, M. J.** 2006, Opt Express 14, p. 10550.

Sommaire

Chapitre 4 : Caractérisations optiques des couches minces	95
4.1 Méthode de Swanepoel pour la mesure des paramètres optiques des couches minces.....	95
4.2 Couches nanostructurées par des colonnes inclinées	99
4.2.1 Spectres en transmission.....	99
4.2.2 Indice de réfraction	100
4.2.3 Porosité	101
4.2.4 Coefficient d'extinction	105
4.2.5 Gap optique	106
4.2.6 Energie d'Urbach	108
4.2.7 Biréfringence	109
4.2.8 Simulation MEEP	114
4.3 Les chevrons	119
4.4 Biréfringence	122
4.5 Conclusion	124
Bibliographie.....	125

Figure 1 : Schéma de principe de la transmission optique à travers la couche mince.....	95
Figure 2 : Spectre en transmission, T, et détermination des courbes enveloppes, TM et Tm , d'un dépôt de colonnes inclinées ($\alpha = 80^\circ$) en WO_3	96
Figure 3 : Détermination du gap optique par résolution graphique, pour un film mince nanostructuré de ZrO_2 dopé par 3% molaire de Y_2O_3 . D'après [4].....	98
Figure 4 : Empiètement des queues de bandes. D'après [5].....	98
Figure 5 : Spectres en transmission de couches minces constituées de colonnes inclinées en WO_3 pour différentes valeurs d'angle du flux incident ($\alpha = 0, 10, 30, 60$ et 70°).....	99
Figure 6 : Indice de réfraction $n(\lambda)$ dans le domaine visible de dépôts de colonnes inclinées en WO_3 pour différents angles de flux incident ($\alpha = 0, 10, 30, 60$ et 70°).....	100
Figure 7 : Cellule unité représentative du milieu modélisé par la théorie de Maxwell-Garnett. D'après [20].	102
Figure 8 : Cellule unité de la théorie de Bruggeman. D'après [20].	102
Figure 9 : Évolution de l'indice effectif des couches minces contenant des inclusions ($n = 2,5$) au sein d'air ($n = 1$) pour différentes fractions volumiques.....	103
Figure 10 : Indice de réfraction n à $\lambda = 600$ nm et porosité π des couches minces en WO_3 en fonction de l'angle de flux incident α .	104
Figure 11 : Coefficient d'extinction $k(\lambda)$, dans le domaine visible, de dépôts de colonnes inclinées en WO_3 pour différents angles de flux incident ($\alpha = 0, 40, 60$ et 80°).....	105
Figure 12 : Coefficient d'extinction k des dépôts de colonnes inclinées en fonction de l'angle de flux incident α	106
Figure 13 : Evolution du gap optique Eg en fonction de l'angle de flux incident α pour des dépôts en WO_3 présentant une structure colonnaire.	107
Figure 14 : Évolution linéaire du gap optique Eg en fonction de l'énergie d'Urbach EU pour des couches minces présentant une structure colonnaire déposée pour différents angles de flux incident α .	108
Figure 15 : Schéma de principe de mesure de la biréfringence planaire des couches minces.....	109
Figure 16 : Schéma de croissance colonnaire.....	109
Figure 17 : Biréfringence Δn à $\lambda = 600$ nm de dépôt à structure colonnaire en fonction de l'angle de flux incident α .	110
Figure 18 : Évolution de la porosité dans les directions X et Y, à $\lambda = 600$ nm en fonction de l'angle de flux incident.....	112
Figure 19 : Évolution de la porosité dans les direction X et Y, à $\lambda = 633$ nm en fonction de l'angle de flux incident pour une couche mince en ZrO_2 à structures colonnaires. D'après [11].	112
Figure 20 : Évolution du rapport ByBx en fonction de l'angle de flux incident.	113
Figure 21 : Comparaison entre spectres en transmission expérimentaux et modélisés pour des structures colonnaires en WO_3 déposées à différents angles de flux incident. a) $\alpha = 0^\circ$; b) $\alpha = 60$ et c) $\alpha = 70^\circ$	115
Figure 22 : Évolution du diamètre d des colonnes et de leur écartement δ modélisées en fonction de l'angle de flux incident α	116
Figure 23 : Évolution de l'angle de croissance modélisé, βm , en fonction de l'angle de flux incident expérimental utilisé pour les dépôts. Les valeurs sont comparées aux valeurs théoriques indiquées par la règle des tangentes.....	117
Figure 24 : Comparaison entre spectres en transmission expérimentaux et modélisés après ajustement des paramètres de modélisation pour différents angles de flux incident ($\alpha = 0, 20, 30$ et 60°).	118

Figure 25 : Comparaison entre les indices de réfraction expérimentaux et modélisés à $\lambda = 550$ nm pour des colonnes inclinées en fonction de l'angle de flux incident α	119
Figure 26 : Spectres en transmission des chevrons déposés avec différents nombres de chevrons ($N = 1, 2, 4$ et 8).....	120
Figure 27 : Comparaison entre indices de réfraction à $\lambda = 550$ nm expérimentaux et modélisés pour des structures chevrons avec $N = 1, 2, 4$ et 8 chevrons.....	121
Figure 28 : Biréfringence, Δn , à $\lambda = 600$ nm, des différentes structures déposées en WO_3 en fonction de l'angle de flux incident α	122

Chapitre 4 : Caractérisations optiques des couches minces

Afin de déterminer les paramètres de dépôt optimaux pour réaliser des filtres interférentiels, j'ai déposé des couches minces possédant différentes structures de croissance en WO_3 : colonnes inclinées, zigzags, spires triangles, carrées et continues. Pour chaque structure, j'ai fait varier systématiquement l'angle de flux incident α entre 0 et 80° par pas de 10° . Afin de caractériser optiquement ces couches minces, j'ai commencé par mesurer les spectres en transmission de chacun des dépôts dans le domaine visible (400 à 800 nm) grâce à un spectrophotomètre Lambda 900 Perkin Elmer.

Travaillant dans un premier temps, plus spécifiquement, sur les structures de colonnes inclinées j'ai utilisé la méthode de Swanepoel [1] afin de déterminer l'influence de l'angle de flux incident sur les différentes constantes optiques, à savoir pour chaque dépôt : l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , la valeur du gap optique E_g , l'énergie d'Urbach E_U et la biréfringence planaire Δn .

Ces caractéristiques optiques déterminées, j'ai comparé les spectres en transmission mesurés expérimentalement avec les modélisations MEEP.

J'ai ensuite comparé la biréfringence planaire mesurée pour les différents types de structures (colonnes, zigzags et spires) afin d'établir la dépendance de celles-ci vis-à-vis de la forme de la structure et de la valeur de l'angle du flux incident α .

4.1 Méthode de Swanepoel pour la mesure des paramètres optiques des couches minces

En 1983, Swanepoel [1] propose une méthode afin de déterminer l'épaisseur e et l'indice de réfraction $n(\lambda)$ d'une couche mince, au contact de l'air ($n_0 = 1$), déposée sur un substrat transparent (d'indice de réfraction n_s) possédant une épaisseur de plusieurs ordres de grandeur supérieure à e (Figure 1).

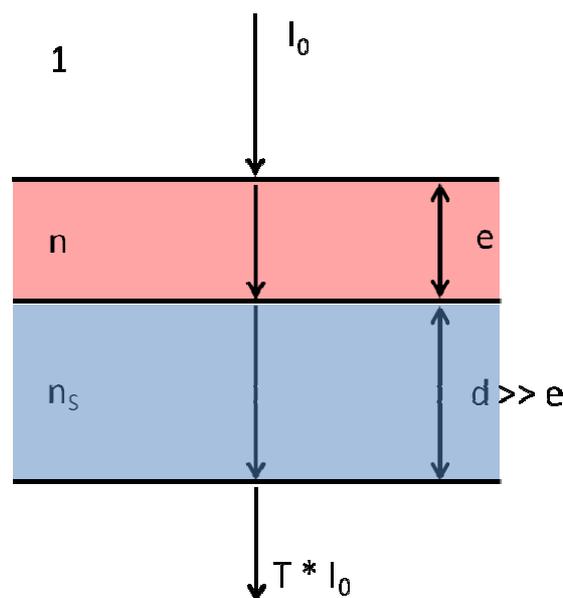


Figure 1 : Schéma de principe de la transmission optique à travers la couche mince.

L'auteur montre que dans les régions de faible absorption ou d'absorption moyenne du spectre en transmission de telles couches minces, il est possible dans le domaine visible d'utiliser les franges d'interférence du spectre en transmission afin de déterminer leurs paramètres intrinsèques. J'utiliserai cette méthode pour déterminer les constantes optiques des couches minces que j'ai déposées dans le domaine visible correspondant à un domaine de faible absorption.

En premier lieu, la méthode de Swanepoel nécessite la détermination des courbes $T_M(\lambda)$ et $T_m(\lambda)$, courbes enveloppes passant respectivement par les maxima et minima des franges d'interférences (Figure 2).

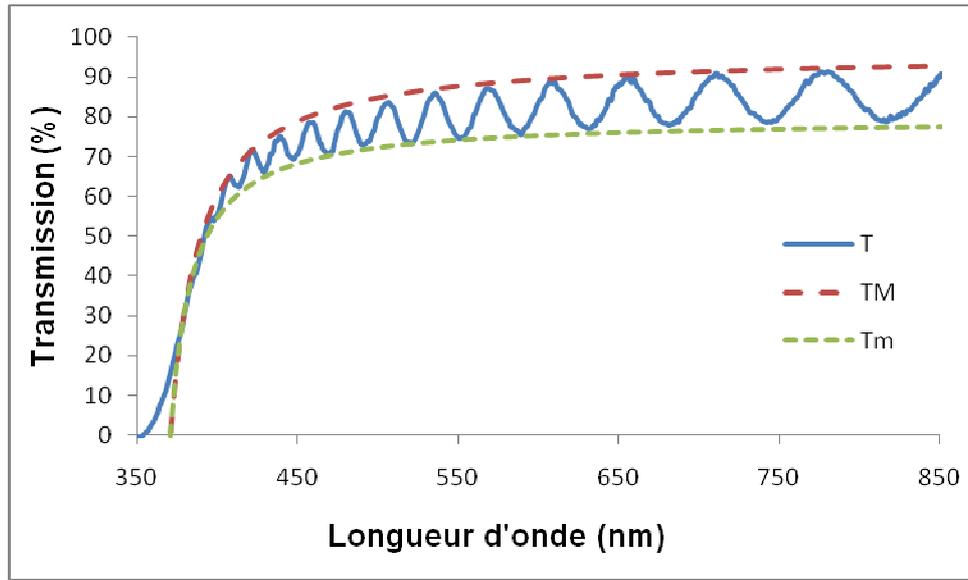


Figure 2 : Spectre en transmission, T, et détermination des courbes enveloppes, T_M et T_m , d'un dépôt de colonnes inclinées ($\alpha = 80^\circ$) en WO_3 .

Il est alors possible de déterminer l'indice de réfraction, $n(\lambda)$, de la couche mince en utilisant l'expression :

$$n(\lambda) = \sqrt{N(\lambda) + \sqrt{N(\lambda)^2 - n_s^2}} \quad (4.1)$$

Equation pour laquelle on a :

$$N(\lambda) = 2n_s \left(\frac{T_M(\lambda) - T_m(\lambda)}{T_M(\lambda) \times T_m(\lambda)} \right) + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (4.2)$$

L'épaisseur e de la couche mince est déterminée en utilisant l'équation :

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (4.3)$$

n_1 et n_2 étant les indices de réfraction de la couche mince à respectivement λ_1 et λ_2 , deux maxima (ou minima) adjacents du spectre en transmission. Malheureusement, comme Swanepoel le remarqua déjà, la formule (4.3) est extrêmement sensible aux erreurs pouvant

apparaître dans le calcul des indices. Au cours de mes travaux, j'ai donc mesuré l'épaisseur de chacun des dépôts caractérisés à l'aide d'un profilomètre afin d'affiner la valeur de e , car celle-ci intervient dans le calcul des coefficients d'absorption et d'extinction.

Le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ se calcule, en effet, à partir de $n(\lambda)$ et de la formule :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{e} \times \ln \frac{(n(\lambda) - 1)^3 \times (n(\lambda) - n_s^2)}{b(\lambda) - \sqrt{b(\lambda)^2 - (n(\lambda)^2 - 1)^3 * (n(\lambda)^2 - n_s^4)}} \quad (4.4)$$

Equation pour laquelle on a :

$$\begin{aligned} & b(\lambda) \\ &= \frac{8 n_s^2 (T_M(\lambda) + T_m(\lambda))}{(T_M(\lambda) T_m(\lambda))^2} \times (T_M(\lambda) - T_m(\lambda) + (n_s^2 + 1) T_M(\lambda) T_m(\lambda)) \\ &+ \frac{4 n_s (T_M(\lambda) + T_m(\lambda))}{T_M(\lambda) T_m(\lambda)} \sqrt{\left(\frac{4 n_s (T_M(\lambda) - T_m(\lambda)) + (n_s^2 + 1) T_M(\lambda) T_m(\lambda)}{2 T_M(\lambda) T_m(\lambda)} \right)^2 - n_s^2} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ est déterminé à partir de $\alpha(\lambda)$ grâce à la formule :

$$k(\lambda) = \frac{\lambda \alpha(\lambda)}{4 \pi} \quad (4.6)$$

Le gap optique, E_g , représente la différence d'énergie entre l'état d'énergie la plus basse de la couche de conduction et l'état d'énergie la plus haute de la couche de valence. Il est possible d'extrapoler sa valeur en se fondant sur la formule asymptotique pour le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ obtenue par Tauc [2], lorsque l'énergie des photons incidents tend vers l'énergie du gap :

$$\alpha(\lambda) = A \times \frac{(h \times \nu - E_g)^n}{h \times \nu} \quad (4.7)$$

où A est une constante de proportionnalité ($cm^{-1} \cdot eV^{-1}$) et n est un nombre caractérisant le processus de transition entre couches électroniques, qui peut prendre les valeurs $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, 2 ou 3 selon que la transition soit respectivement directe permise, directe interdite, indirecte permise ou indirecte interdite. Comme les travaux de Hjelm et Granqvist [3] ont permis de montrer que les composés du WO_3 possédaient des transitions indirectes permises pour lesquelles $n = 2$, la valeur du gap optique peut donc être obtenue en traçant la courbe $(\alpha h \nu)^{1/2}$ en fonction de $h \nu$ (Figure 3). Le gap correspond alors à l'abscisse du point d'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente à la partie de la courbe correspondant à la région d'absorption maximale (band-edge) [4].

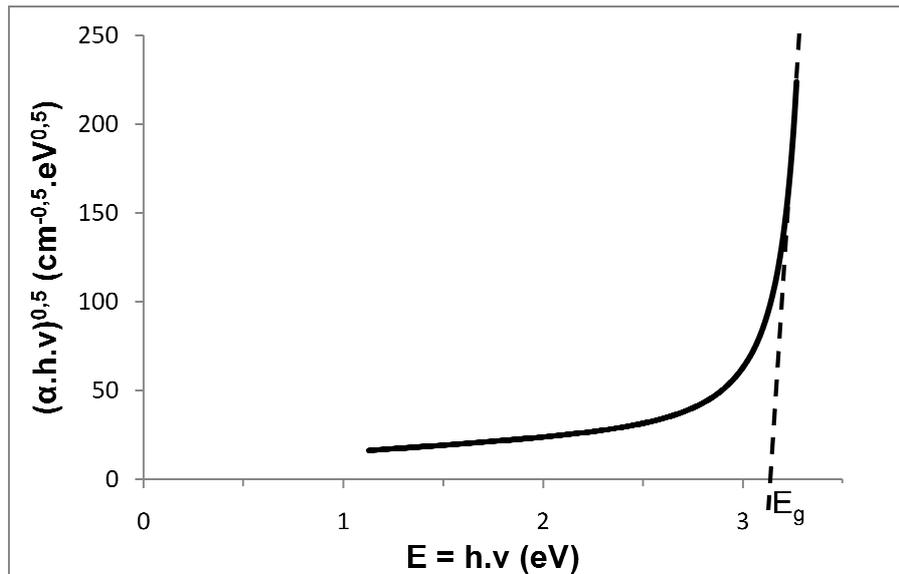


Figure 3 : Détermination du gap optique par résolution graphique, pour un film mince nanostructuré de ZrO_2 dopé par 3% molaire de Y_2O_3 . D'après [4].

L'énergie du gap n'est toutefois pas la seule valeur caractéristique de l'influence de la structure électronique du cristal réel sur ses propriétés optiques. En effet, les défauts du cristal réel induisent un certain désordre avec des états électroniques localisés. Ces états non périodiques ne vérifient pas la même relation de dispersion que les ondes de Bloch décrivant les électrons libres. Des états localisés peuvent donc avoir une énergie située dans la bande interdite. Si la densité de défauts augmente, on peut même avoir disparition de la bande interdite du cristal parfait, par recouvrement des bandes de valence et de conduction à l'aide de ces états localisés (Figure 4).

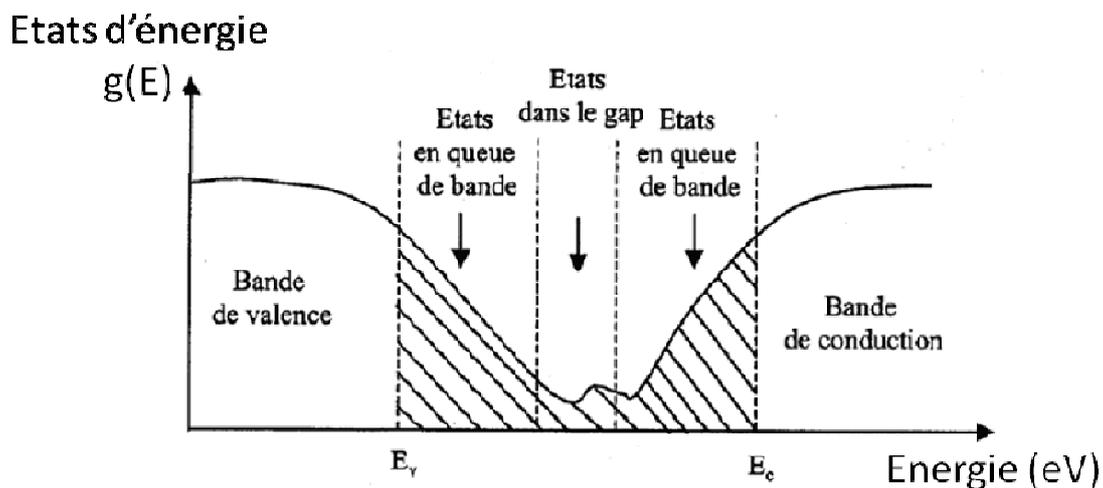


Figure 4 : Empiètement des queues de bandes. D'après [5].

L'énergie d'Urbach, E_u , est un paramètre qui représente la largeur énergétique de l'extension des bandes de valence et de conduction l'une vers l'autre à cause des états localisés dus aux défauts. Elle caractérise donc le désordre du matériau et est obtenue grâce à la formule [6] :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (4.8)$$

Il est en effet possible de déterminer E_u grâce à l'inverse de la pente de la droite de lissage de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$.

4.2 Couches nanostructurées par des colonnes inclinées

4.2.1 Spectres en transmission

J'ai mesuré, grâce au spectrophotomètre, les spectres en transmission de l'ensemble des films de WO_3 préparés sur verre, pour différents angles de flux incident α Figure 5. En m'appuyant sur la vitesse de dépôt du WO_3 en fonction de l'angle de flux incident α , déterminée au chapitre 2, j'ai fixé l'ensemble des épaisseurs de dépôt à 1 micromètre.

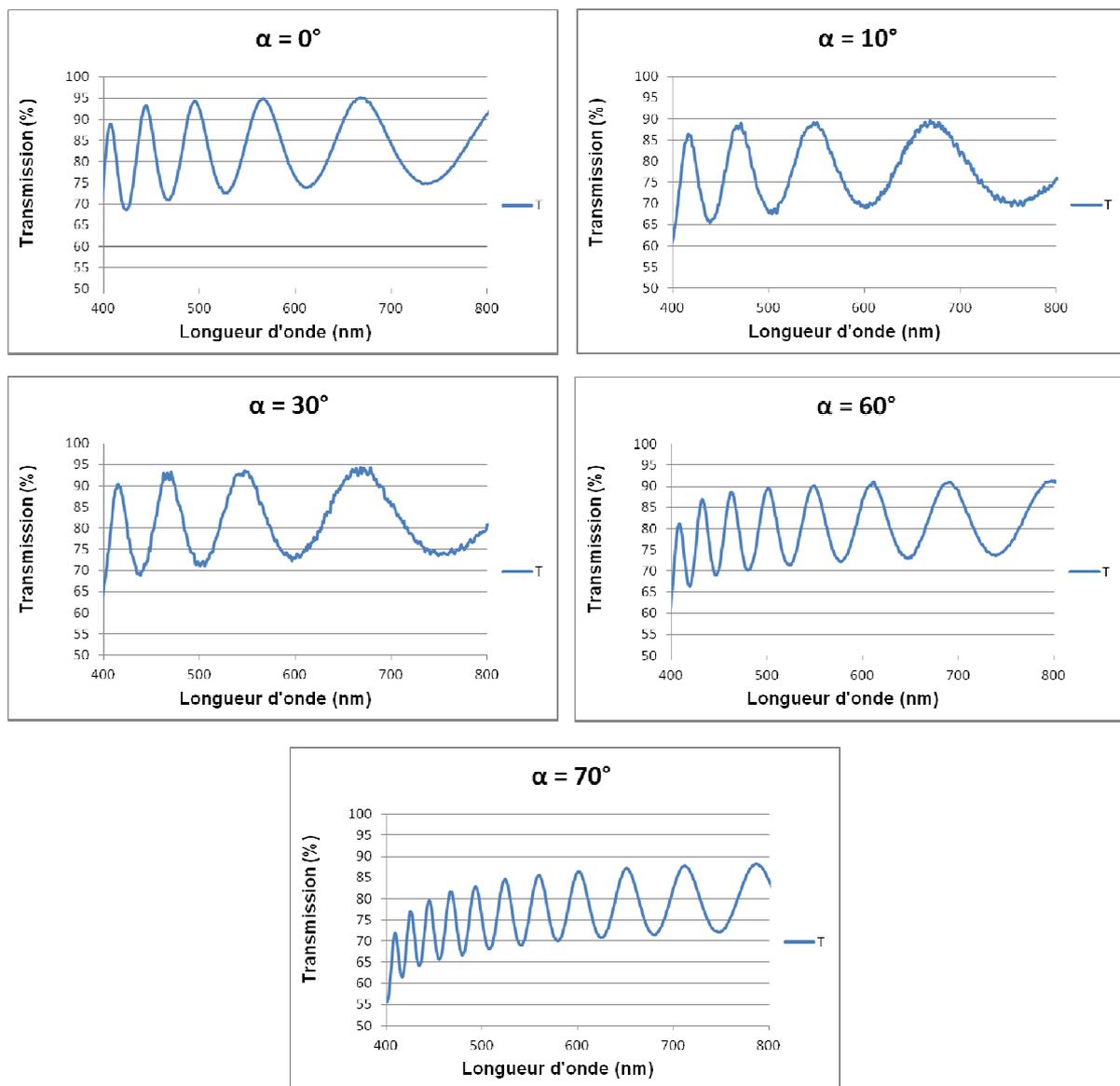


Figure 5 : Spectres en transmission de couches minces constituées de colonnes inclinées en WO_3 pour différentes valeurs d'angle du flux incident ($\alpha = 0, 10, 30, 60$ et 70°)

On observe qu'à mesure que l'angle du flux incident α augmente, l'amplitude des franges d'interférence diminue de façon significative. Ainsi pour $\alpha = 0^\circ$, cette amplitude est de 20% environ alors qu'elle chute à 16% pour $\alpha = 70^\circ$. De plus, la transmission moyenne chute légèrement de 85 à 77% pour $\lambda = 589 \text{ nm}$ à mesure que l'angle de flux incident α augmente. L'écrasement de la courbe en transmission pour les plus faibles longueurs d'onde traduit l'augmentation de l'absorption des couches minces à ces longueurs d'onde. Ce phénomène s'avère plus prononcé à mesure que l'angle de flux incident augmente. L'augmentation de l'absorption ainsi que la diminution de la transmission moyenne est essentiellement attribuée à une hausse de la rugosité de surface et de la porosité des films. Cette dernière étant favorisée pour des angles de flux incident α supérieurs à 60° [7, 8].

4.2.2 Indice de réfraction

Pour chaque dépôts à structure colonnaire et pour chaque angle de flux incident α , j'ai déterminé la valeur de l'indice de réfraction n sur l'ensemble du domaine spectral de mes mesures (Figure 6). Pour ce faire, j'ai utilisé un logiciel commercial d'ajustement de courbe (TableCurve) afin de déterminer les équations des courbes $T_M(\lambda)$ et $T_m(\lambda)$ pour chaque spectre en transmission. J'ai ensuite calculé pour chaque angle de flux incident la valeur de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. La Figure 6 présente les différentes courbes calculées.

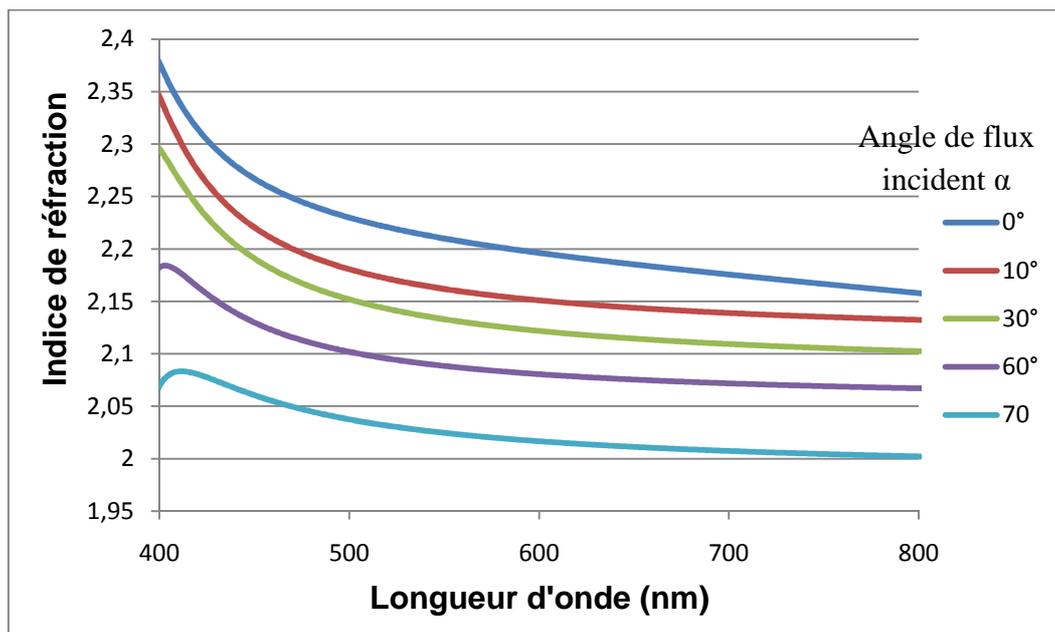


Figure 6 : Indice de réfraction $n(\lambda)$ dans le domaine visible de dépôts de colonnes inclinées en WO_3 pour différents angles de flux incident ($\alpha = 0, 10, 30, 60$ et 70°).

Pour $\lambda = 600 \text{ nm}$, on observe ainsi sur la figure que l'indice de réfraction passe de 2,20 pour $\alpha = 0^\circ$ à 2,02 pour $\alpha = 70^\circ$. Quelle que soit la valeur de l'angle de flux incident α , on constate que l'indice de réfraction de la couche mince structurée reste inférieur à l'indice de réfraction massique du WO_3 : 2,5 [9].

Les courbes des indices de réfraction de chaque couche mince peuvent être modélisées par une équation de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (4.9)$$

Équation pour laquelle A , B et C représentent des constantes caractéristiques du milieu étudié. A est sans dimension tandis que B et C , caractérisant la dispersion au sein du matériau, sont exprimées en m^2 et m^4 . Je donne dans le tableau 1 les valeurs des coefficients A , B et C fournis par Matlab suite à un lissage des courbes d'indice de réfraction tracées dans la Figure 6.

α (°)	A	B	C
0	2,12	$1,62.10^4$	$3,72.10^9$
10	2,10	$1,11.10^4$	$3,00.10^9$
30	2,08	$7,75.10^3$	$2,37.10^9$
60	2,05	$6,29.10^3$	$2,11.10^9$
70	1,99	$4,90.10^3$	$1,83.10^9$

Tableau 1 : Evolution des coefficients A, B et C des indices de réfraction des couches minces en fonction de l'angle de flux incident α .

Le tableau 1 montre une diminution de l'ensemble des paramètres A , B et C au fur et à mesure que l'angle de flux incident α augmente. Cette diminution, notamment des coefficients B et C , traduit une diminution de l'indice de réfraction des couches minces et de sa dispersion avec l'augmentation de l'angle de flux incident.

Ce comportement est analogue à celui observé pour des couches minces de Ta_2O_5 [10] ou de ZrO_2 [11] déposées grâce à la technique GLAD. Ces travaux présentent tous deux la porosité comme origine de la diminution de l'indice de réfraction.

Afin de vérifier cette hypothèse dans notre cas, j'ai déterminé l'évolution de la porosité des films en fonction de l'angle de flux incident α à partir de la théorie des milieux effectifs selon le modèle de Bruggeman [12].

4.2.3 Porosité

La caractérisation d'un milieu non homogène grâce aux fonctions diélectriques de ses constituants nécessite a priori la connaissance de l'arrangement géométrique exact des constituants du matériau. Toutefois, la situation peut se simplifier dans le cas de l'inclusion de petites particules d'un matériau dans une matrice d'un autre matériau, lorsque la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est largement supérieure à la dimension caractéristique des particules. En effet, les théories classiques des milieux non homogènes font alors l'approximation que l'on peut traiter le matériau composite comme milieu effectif constitué d'une substance homogène possédant une fonction diélectrique effective. Cette dernière dépend alors des propriétés des constituants, de leur fraction volumique et de leurs dimensions. Parmi les lois de mélange ainsi développées, les plus célèbres sont celles de Maxwell-Garnett et celle de Bruggeman, mais d'autres existent [13-19].

La théorie de Maxwell-Garnett est fondée sur la polarisation induite par un champ uniforme externe sur des inclusions sphériques dispersées au sein d'un matériau hôte (Figure 7).

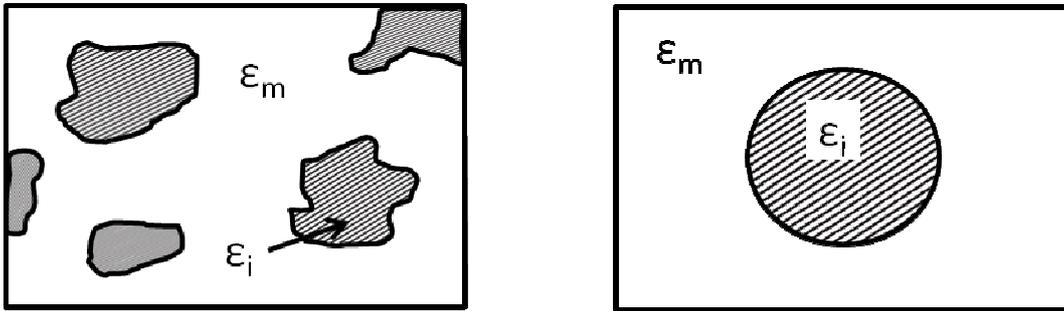


Figure 7 : Cellule unité représentative du milieu modélisé par la théorie de Maxwell-Garnett. D'après [20].

Maxwell-Garnett établit en 1904 [21] une formule liant la permittivité diélectrique effective du matériau ϵ_{eff} à la permittivité des inclusions ϵ_i , à la permittivité de la matrice hôte ϵ_m ainsi qu'à la fraction volumique p :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = p \times \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (4.10)$$

En 1935, Bruggeman propose un modèle [12] au sein duquel les particules d'un constituant d'un matériau simple sont supposées être enchâssées dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange ϵ_{eff} que l'on souhaite trouver (Figure 8).

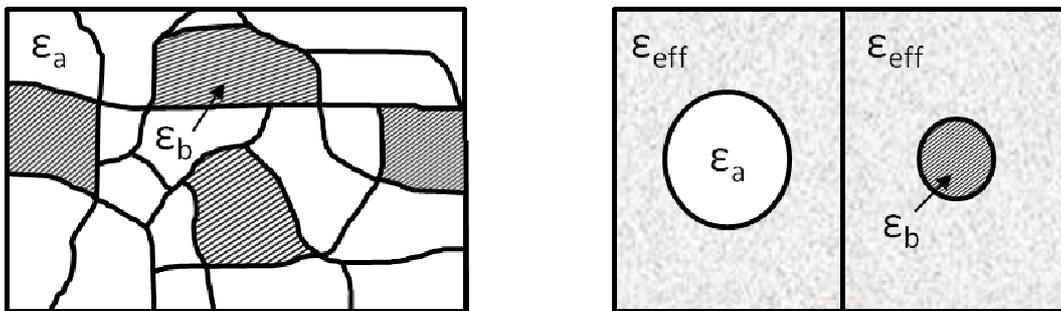


Figure 8 : Cellule unité de la théorie de Bruggeman. D'après [20].

ϵ_{eff} est alors déterminée grâce à l'équation :

$$(1 - f) \times \frac{\epsilon_a - \epsilon_{eff}}{\epsilon_a + 2\epsilon_{eff}} + f \times \frac{\epsilon_b - \epsilon_{eff}}{\epsilon_b + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (4.11)$$

En 1970, Heitmann développe, à partir du modèle de Bruggeman, une méthode permettant de relier l'indice de réfraction d'une couche mince à la densité d'inclusion d'un des constituants dans l'autre (« packing density ») et donc à sa porosité [22].

J'ai comparé les valeurs obtenues par les différentes méthodes sur la Figure 9.

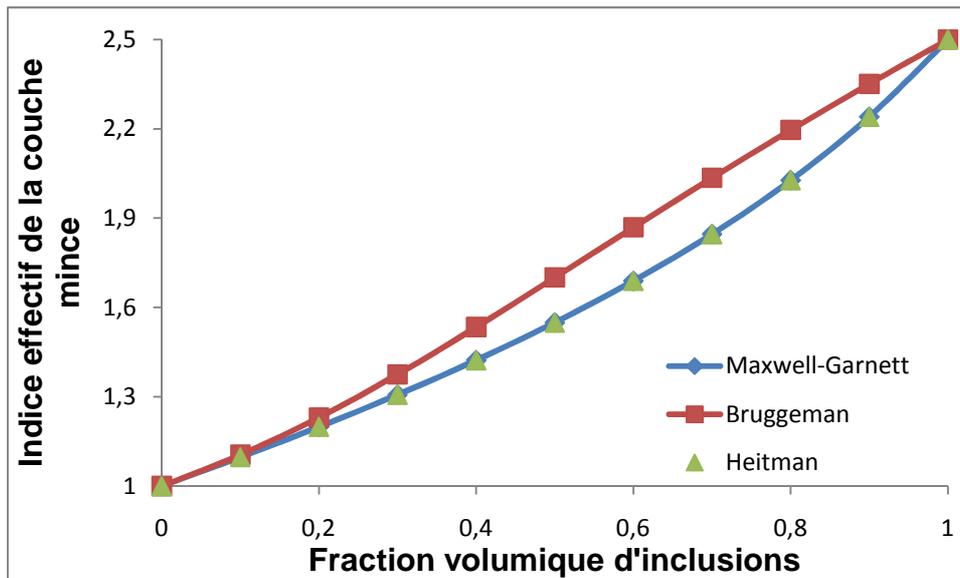


Figure 9 : Évolution de l'indice effectif des couches minces contenant des inclusions ($n = 2,5$) au sein d'air ($n = 1$) pour différentes fractions volumiques.

Les équations présentées indiquent des résultats assez proches. En effet, l'écart maximal dans le calcul de l'indice effectif d'une méthode à l'autre ne dépasse jamais les 0,2. Des études ont montré que toutes les approches permettant le calcul de la permittivité effective peuvent être englobées par une région sous forme de lentille [23, 24].

J'ai utilisé les travaux de Heitmann afin d'établir l'évolution de la porosité des couches minces en WO_3 que j'ai déposées, en fonction de l'angle de flux incident α , via l'expression :

$$\pi = 1 - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1} \quad (4.12)$$

Où n et n_b représentent respectivement l'indice de réfraction de la couches mince et du matériau massif.

J'ai représenté sur la Figure 10, l'évolution de la porosité π et de l'indice de réfraction n_{600} à $\lambda = 600$ nm en fonction de l'angle de flux incident α .

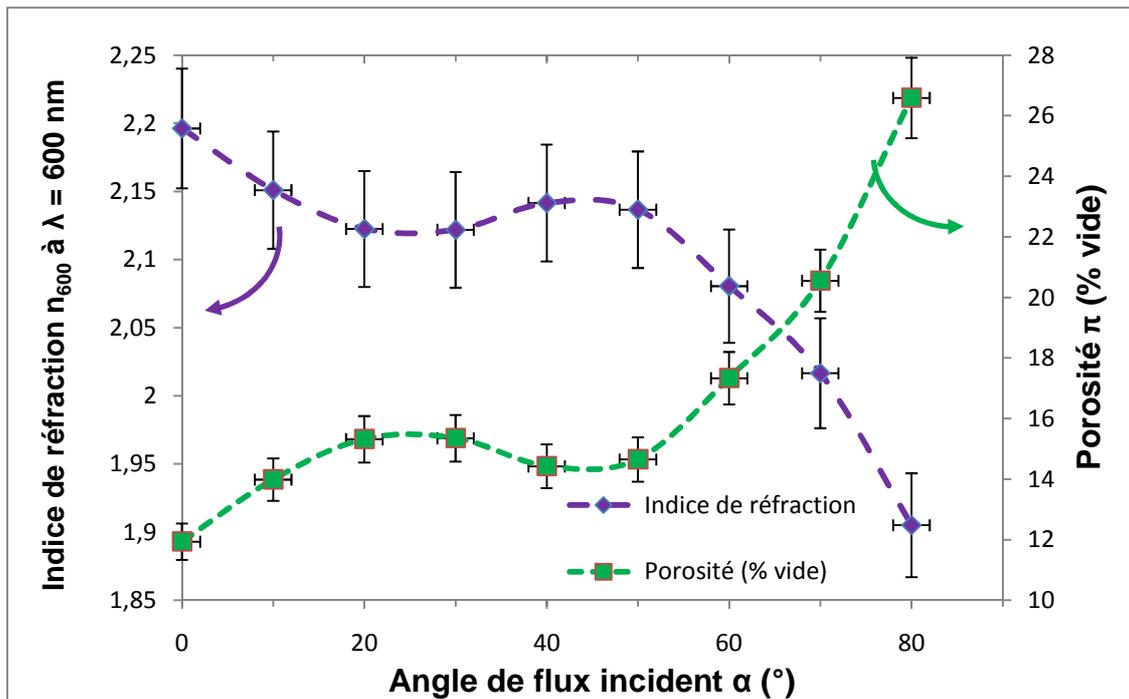


Figure 10 : Indice de réfraction n à $\lambda = 600$ nm et porosité π des couches minces en WO_3 en fonction de l'angle de flux incident α .

À $\lambda = 600$ nm, on observe deux évolutions inverses l'une de l'autre entre l'indice de réfraction et la porosité des couches minces à mesure que l'angle de flux incident α augmente. L'indice de réfraction diminue tandis que la porosité de la couche mince augmente (ce qui est en accord avec la diminution de la dispersion mesurée au paragraphe 4.2.2).

La couche mince déposée en incidence normale ($\alpha = 0^\circ$) propose l'indice de réfraction le plus élevé ($n_{600} = 2.20$). Cette valeur est inférieure à celle du WO_3 massif, $n = 2,5$ [9]. Ce résultat montre que les couches minces déposées sous incidence normale, bien que compactes, présentent de nombreux défauts et une quantité non négligeable de vide. Les calculs effectués grâce à la formule de Heitmann montrent une porosité égale à 12% pour de tels films.

L'augmentation de l'angle de flux incident de 0 à 80° se traduit par une diminution de l'indice de réfraction de la couche mince et passe respectivement de $n_{600} = 2,20$ à 1,90. Cette diminution est accentuée pour des angles d'incidence supérieurs à 50° alors que la valeur de l'indice de réfraction reste quasiment constante entre 0 et 50°. Ce phénomène a déjà été rapporté pour des couches minces d'autres oxydes métalliques déposées grâce à la technique GLAD [8] [25] [26]. Il est généralement attribué à l'accroissement de la porosité au sein des couches minces avec l'augmentation de l'angle de flux incident, notamment du fait de la plus grande importance de l'effet d'ombrage dans le mécanisme de dépôt. En effet, pour des angles d'incidence élevés, l'effet d'ombrage prévaut sur la diffusion d'adatoms de surface. Ces mécanismes permettent, à partir de considérations géométriques simples de dépôt (variation de l'angle α), d'envisager la modulation contrôlée des propriétés optiques des couches minces (variation de l'indice de réfraction).

4.2.4 Coefficient d'extinction

J'ai calculé pour chaque angle de flux incident α la valeur du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ sur l'ensemble du domaine spectral (Figure 11).

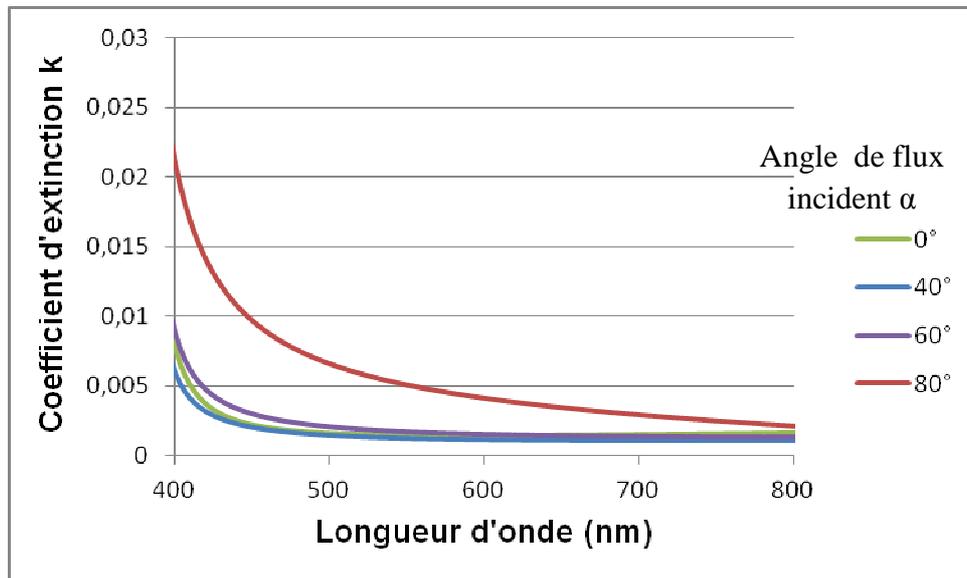


Figure 11 : Coefficient d'extinction $k(\lambda)$, dans le domaine visible, de dépôts de colonnes inclinées en WO_3 pour différents angles de flux incident ($\alpha = 0, 40, 60$ et 80°).

Pour chaque valeur d'angle de flux incident α , la courbe de dispersion du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ peut être modélisée sur le domaine visible par une équation de Cauchy :

$$k(\lambda) = A' + \frac{B'}{\lambda^2} + \frac{C'}{\lambda^4} \quad (4.13)$$

équation pour laquelle A' , B' et C' sont des constantes caractérisant la dispersion du matériau.

La Figure 11 montre que pour tout angle de flux incident considéré, le coefficient d'extinction k possède une valeur plus élevée aux petites longueurs d'onde (typiquement entre 400 et 500 nm) ce qui a pour conséquence l'augmentation de l'absorption pour ce domaine spectral précis. Cette augmentation est d'autant plus marquée que l'angle de flux incident α est élevé. Ces résultats confirment les observations émises dans la partie 4.2.1 sur l'influence de l'absorption des couches minces à croissance colonnaire sur les spectres en transmission.

On remarque le comportement similaire des coefficients d'extinction dans le domaine visible des structures colonnaires pour $\alpha = 0, 40$ et 60° . Les courbes de ces différents dépôts présentent une évolution très proche les unes des autres. La valeur du coefficient d'extinction de ces différentes couches minces reste faible quelle que soit la longueur d'onde considérée, globalement inférieure à 0,01.

Afin de rendre compte de ces observations, la Figure 12 présente l'évolution de la valeur du coefficient d'extinction en fonction de l'angle de flux incident α pour une longueur d'onde précise ($\lambda = 600$ nm).

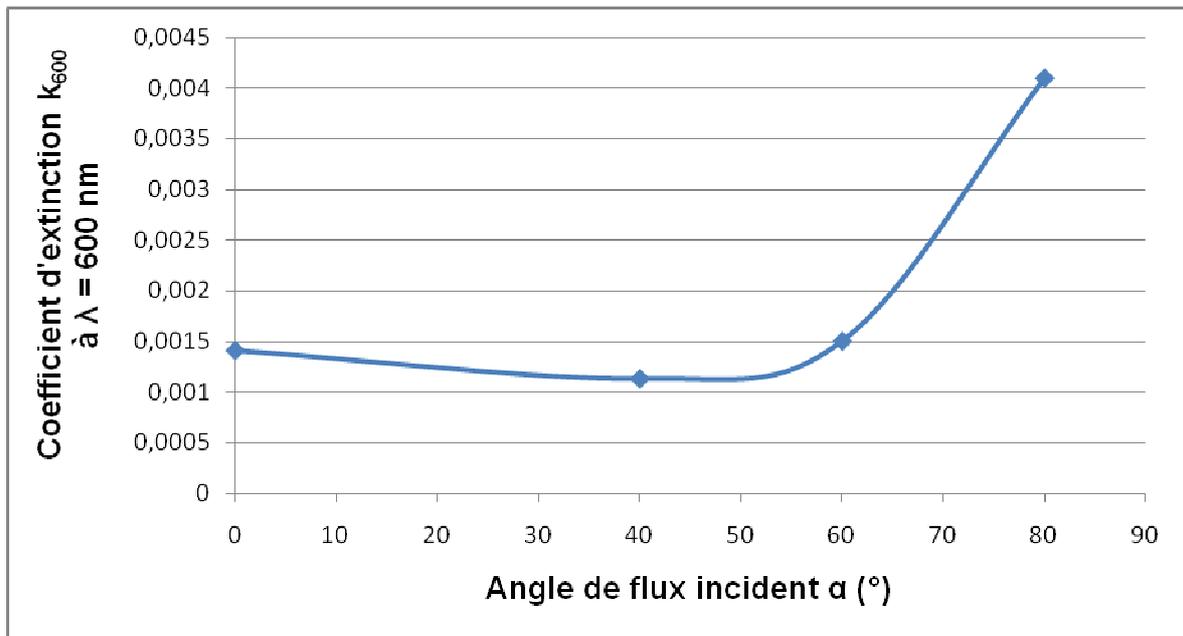


Figure 12 : Coefficient d’extinction k des dépôts de colonnes inclinées en fonction de l’angle de flux incident α .

La figure montre que pour des angles de flux incident α inférieurs à 60° , la valeur du coefficient d’extinction ($k_{600} = 1,5 \cdot 10^{-3}$) reste proche des valeurs typiques rencontrées pour des composants diélectriques ou transparents. Or, la valeur du coefficient d’extinction dans le domaine visible est une indication de l’état de surface de la couche mince. Ainsi, une valeur de k faible traduit une surface peu rugueuse du dépôt [27]. On retrouve ici encore une manifestation de la faible porosité des couches minces à faible angle de flux incident qui se traduit par une croissance colonnaire compacte et un état de surface lisse.

A contrario, la forte augmentation du coefficient d’extinction pour un angle de flux incident $\alpha = 80^\circ$ ($k = 4,1 \cdot 10^{-3}$) est en accord avec l’augmentation visuellement constatée de la rugosité observée dans le chapitre 2 sur les images MEB de surface. L’influence de l’angle de flux incident α sur la rugosité de surface des couches minces nanostructurées a déjà été étudiée expérimentalement [28-30]. En particulier Lintymer et al. [30] ont montré que la rugosité des couches minces de chrome à structures colonnaires évoluait entre $R_a = 6,8$ et $9,4$ nm lorsque l’angle de flux incident α variait entre 0 et 50°

4.2.5 Gap optique

Pour chaque couche mince déposée, j’ai calculé la valeur du gap optique grâce à la formule (4.7) de la méthode exposée dans la partie 4.1. J’ai regroupé les résultats sur la Figure 13.

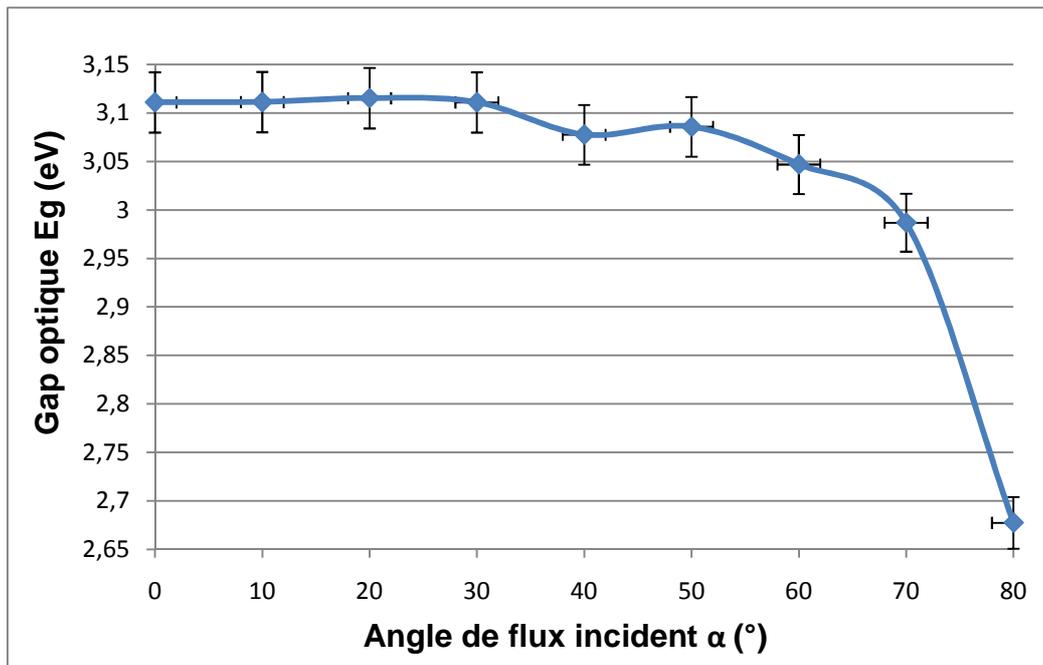


Figure 13 : Evolution du gap optique E_g en fonction de l'angle de flux incident α pour des dépôts en WO_3 présentant une structure colonnaire.

La Figure 13 montre que la valeur du gap optique est relativement stable pour un angle de flux incident α compris entre 0 et 50°. Cette valeur reste sensiblement égale à la valeur du gap optique pour des dépôts sous incidence normale, à savoir $E_{g(\alpha=0^\circ)} = 3,11$ eV. Cette valeur, bien que supérieure à celle du WO_3 massif, $E_{g_{massif}} = 2,62$ eV [31], reste cohérente avec les valeurs présentes dans la littérature concernant des couches minces de WO_3 typiquement supérieures à 3 eV [32].

Au-delà de cette valeur angulaire, E_g diminue. Cette évolution s'avère d'abord modérée entre $\alpha = 50$ et 70°. La valeur du gap optique passe en effet de $E_{g(\alpha=50^\circ)} = 3,08$ eV à $E_{g(\alpha=70^\circ)} = 2,99$ eV. Pour des angles de flux incident α supérieurs, typiquement $\alpha = 80^\circ$, la valeur du gap optique chute significativement pour atteindre $E_{g(\alpha=80^\circ)} = 2,67$ eV. À mesure que l'angle du flux incident α augmente, la valeur du gap optique tend vers celle du WO_3 massif.

Dans le cas de nos couches minces, déposées grâce à la technique GLAD, l'élévation de la valeur de l'angle de flux incident α accentue l'influence de l'effet d'ombrage dans le processus de dépôt. Plus l'angle de dépôt est élevé, plus cet effet tend à augmenter la quantité de vide introduite au sein de la couche mince, ce qui se traduit par une augmentation de la porosité de la couche mince ainsi déposée (Figure 10). De fait, l'effet d'ombrage contribue à accroître la concentration de défauts au sein de la couche mince à mesure que l'angle d'incidence augmente. Or des travaux ont montré qu'une augmentation du degré de désordre et de la concentration en défauts au sein d'un milieu conduisait à une diminution du gap optique [33]. Le même mécanisme intervient ici dans le cadre de nos dépôts. L'effet d'ombrage par l'augmentation de la taille des espaces vides autour des colonnes qu'il

introduit, contribue à augmenter le nombre de défauts structuraux à l'intérieur du dépôt ce qui diminue la valeur du gap optique de la couche mince.

4.2.6 Energie d'Urbach

Grâce à la formule (4.8), j'ai calculé la valeur de l'énergie d'Urbach, E_U , pour des couches minces déposées pour différentes valeurs d'angle de flux incident. J'ai tracé sur la Figure 14 la comparaison entre chaque valeur ainsi calculée et la valeur du gap optique pour l'angle lui correspondant.

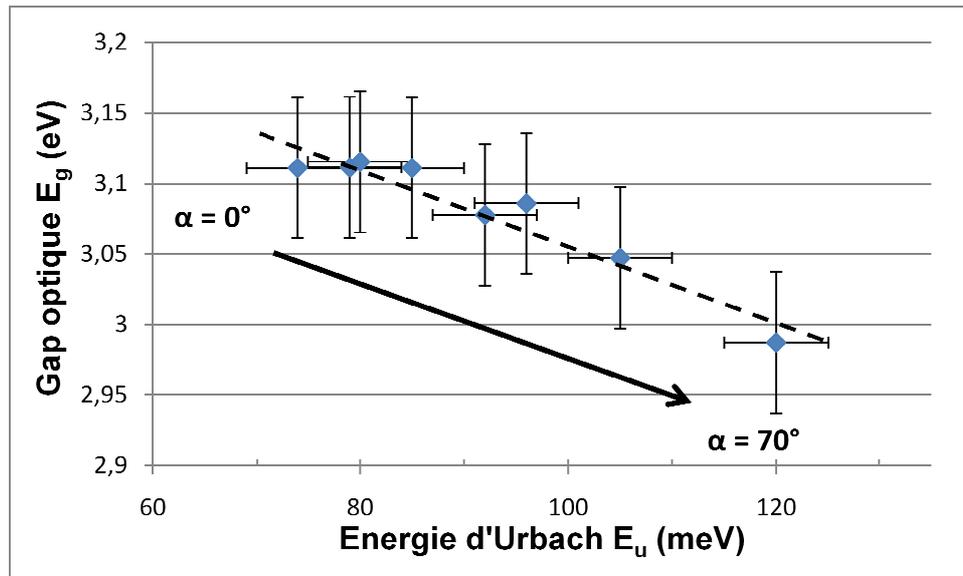


Figure 14 : Évolution linéaire du gap optique E_g en fonction de l'énergie d'Urbach E_U pour des couches minces présentant une structure colonnaire déposée pour différents angles de flux incident α .

Pour α variant de 0 à 70°, l'énergie d'Urbach passe de $E_U = 74$ à 141 meV tandis que le gap optique évolue de 3,11 à 2,90 eV. Les données ainsi collectées semblent montrer une évolution linéaire du gap optique en fonction de l'énergie d'Urbach, ce qui recoupe des résultats publiés précédemment sur les couches minces, en particulier celles évoluant de l'amorphe aux structures polycristallines [34]. Caglar et al. [35] ont en effet montré que dans les couches minces nanostructurées, il était possible de lier l'évolution du gap optique, E_g , avec celle de l'énergie d'Urbach, E_U via la relation :

$$E_g = E_f - GE_U \quad (4.14)$$

où G et E_f sont des constantes faisant intervenir des coefficients liés aux paramètres géométriques d'implantation des colonnes (écartement entre colonnes, géométrie d'implantation...), c'est-à-dire aux défauts structuraux présents au sein de la couche mince.

La Figure 14 vient ainsi corroborer l'augmentation de la cristallinité en fonction de l'angle de flux incident observée au chapitre 2. L'augmentation du désordre local au sein de mes couches minces à mesure que l'angle de flux incident α augmente (traduit par l'augmentation de E_U et la diminution de E_g) peut être imputé à l'apparition de croissance

secondaire au sein des colonnes inclinées. Ce phénomène apparaît particulièrement pour des dépôts réalisés sous des angles d'incidence élevés et se traduit par l'apparition d'embranchement au sein même des colonnes déposées, ces dernières présentant des bourgeons dans des directions différentes les unes des autres [36]. En conséquence de quoi, la densité de défauts au sein de la structure poreuse (par exemple les liaisons pendantes) augmente avec l'angle de flux incident, ce qui conduit à des énergies d'Urbach plus élevées.

4.2.7 Biréfringence

L'anisotropie des couches minces évoquée dans le chapitre 2 sur la caractérisation de la croissance des structures colonnaires me conduit à espérer observer de la biréfringence à l'intérieur des couches minces déposées grâce à la technique GLAD. J'ai donc mesuré l'évolution de la biréfringence des couches minces à structures colonnaires en fonction de l'angle du flux incident α . Pour ce faire, j'ai ajouté à l'intérieur du spectrophotomètre un polariseur rectiligne sur le chemin du faisceau lumineux avant qu'il frappe l'échantillon (Figure 15). Grâce à ce dispositif, j'ai mesuré le spectre en transmission de chaque échantillon pour deux directions (X et Y) perpendiculaires l'une par rapport à l'autre.

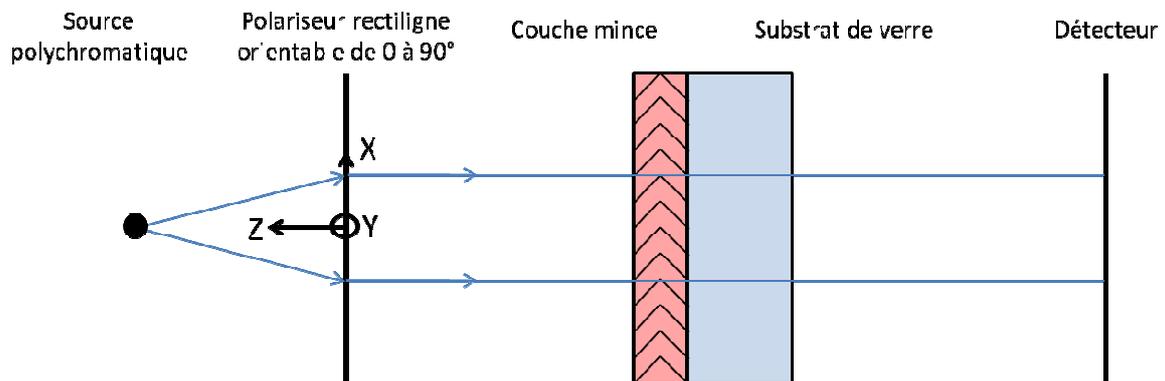


Figure 15 : Schéma de principe de mesure de la biréfringence planaire des couches minces.

La direction X coïncide avec la projection horizontale de la direction du flux incident et donc avec la direction de la croissance colonnaire. La direction Y coïncide avec une direction perpendiculaire à la direction du flux incident et à la normale au substrat (Figure 16).

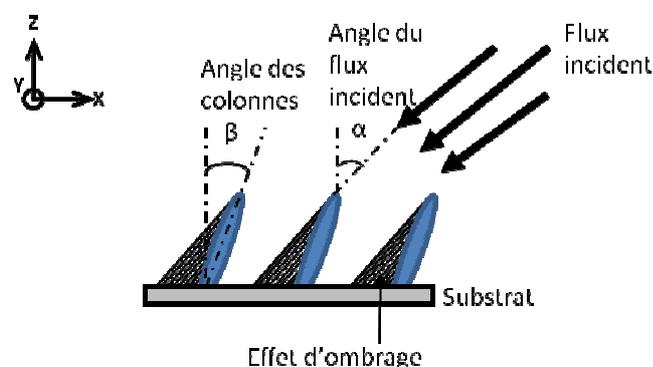


Figure 16 : Schéma de croissance colonnaire.

L'ajout de ce polariseur permet d'obtenir les spectres en transmission T_X et T_Y de la couche mince suivant la direction de polarisation de la lumière, respectivement X et Y. J'utilise alors la méthode de Swanepoel sur chaque spectre T_X et T_Y afin de déterminer l'indice de réfraction de la couche mince dans chacune des directions X et Y, respectivement n_X et n_Y .

La biréfringence, Δn , est alors calculée grâce à la formule [37] :

$$\Delta n = n_X - n_Y \quad (4.15)$$

J'ai regroupé les résultats concernant l'évolution de la biréfringence, Δn , en fonction de l'angle de flux incident α pour $\lambda = 600$ nm dans la Figure 17.

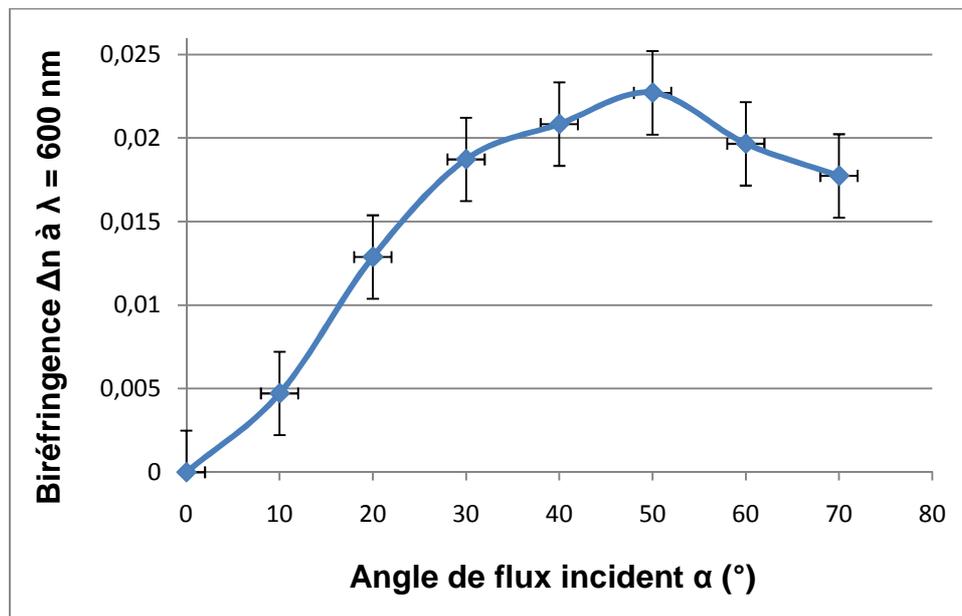


Figure 17 : Biréfringence Δn à $\lambda = 600$ nm de dépôt à structure colonnaire en fonction de l'angle de flux incident α .

On constate une évolution non monotone de la biréfringence en fonction de l'angle du flux incident α . Pour α compris entre 0 et 50°, la biréfringence de la couche mince augmente lorsque l'angle de flux incident augmente. Elle atteint un maximum pour $\alpha = 50^\circ$ avec une valeur de $\Delta n = 0,025$. Au-delà de $\alpha = 50^\circ$ la biréfringence décroît.

La présence d'un maximum dans la courbe de biréfringence des structures colonnaires déposées par GLAD a déjà été relevée par d'autres chercheurs pour d'autres matériaux : MgF_2 [38], ZrO_2 [28], ZnS [26], Ta_2O_5 [39] ou TiO_2 [28]. Chacune des études montre qu'il existe un angle de flux incident (compris entre 55 et 80°) maximisant la biréfringence des couches minces à structures colonnaires. Ces maxima présentent des valeurs diverses, comprises entre $\Delta n_{MgF_2} = 0,004$ et $\Delta n_{TiO_2} = 0,063$ [38] à $\lambda = 633$ nm. En ce sens, mes mesures s'inscrivent dans la même veine d'étude.

La Figure 17 montre que le maximum de biréfringence n'est pas atteint pour les angles de flux incident les plus élevés, c'est-à-dire ceux permettant d'obtenir les dépôts les plus

poreux. Ainsi, on ne peut pas corrélérer uniquement l'augmentation de la biréfringence planaire avec l'introduction de vides et de porosités dans les films, notamment dans la direction X, via l'augmentation de l'espacement entre colonnes voisines. L'explication de ce maximum résulte d'avantage dans la forme des colonnes que l'augmentation de la porosité des couches. En effet, les études expérimentales et théoriques menées par Tait et al. [40] ont montré que dans les couches minces arborant une croissance colonnaire, les colonnes possédaient une forme de section dépendante de l'angle de flux incident. Leurs travaux montrent que les colonnes tendent à présenter une section elliptique dont les dimensions dépendent fortement de l'angle de dépôt. Cette anisotropie structurale, présente au sein même de la géométrie des colonnes, favorise la biréfringence. Elle est principalement due à l'effet d'ombrage qui prévaut sur la diffusion de surface pour des angles de flux incident élevés. De plus, pour des angles de flux incident avoisinant les 60° , leurs travaux montrent que les colonnes présentent une section elliptique de rapport maximal entre grand axe et petit axe égal à 2 marquant le maximum d'anisotropie mesuré pour les couches minces. Ces considérations géométriques, notamment la présence de cet angle critique pourrait expliquer l'apparition d'un angle marquant le maximum de biréfringence mesuré au sein de la couche mince.

La biréfringence des structures colonnaires présente une valeur positive (Figure 17) qui indique que la valeur de l'indice de réfraction des structures dans la direction X, la direction du flux incident, est supérieure à la valeur de l'indice de réfraction des structures dans la direction Y. Ce résultat semble contraire aux travaux déjà publiés dans la littérature qui présentent généralement la direction perpendiculaire à la direction du flux incident comme la direction présentant le plus grande quantité de matière [10]. Toutefois Tait et al. indiquaient dès 1992 que l'anisotropie structurale des couches minces pouvait être orienté soit perpendiculairement soit parallèlement au plan d'incidence selon les conditions de dépôt [40].

Afin d'étudier plus précisément ce phénomène j'ai calculé, à partir de l'équation (4.12), pour chaque direction de polarisation (X et Y), la porosité de la couche mince. Les résultats sont regroupés dans la Figure 18.

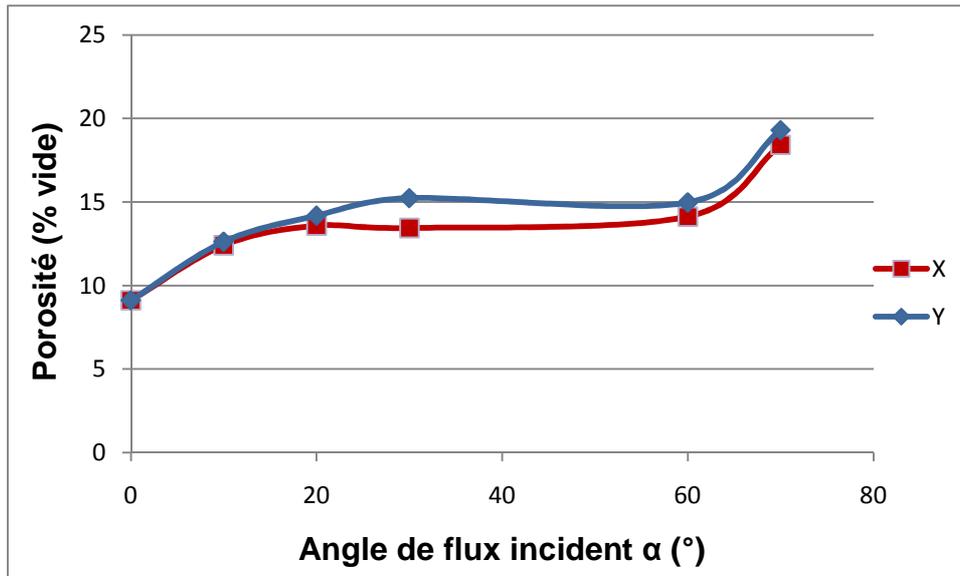


Figure 18 : Évolution de la porosité dans les directions X et Y, à $\lambda = 600$ nm en fonction de l'angle de flux incident.

La Figure 18 indique que la porosité de la couche mince est plus élevée dans la direction Y (direction perpendiculaire au flux incident) que dans la direction X. Ces résultats sont en accord avec les calculs de biréfringence, notamment son signe. Cette différence de comportement de la porosité pour les deux directions orthogonales est cohérente avec les travaux menés par Sobahan et al. sur des colonnes inclinées en ZrO_2 [11].

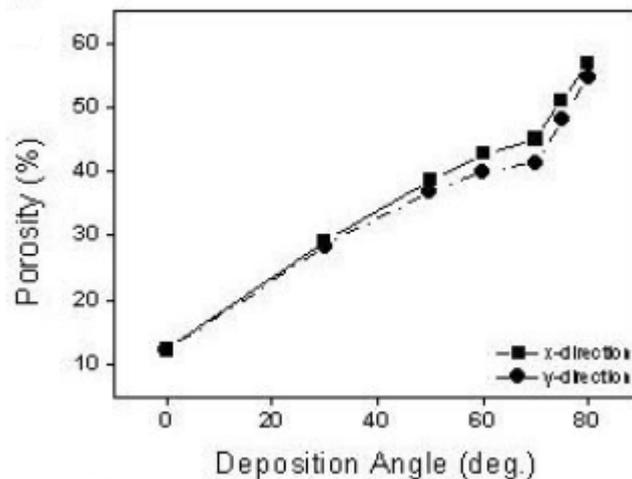


Figure 19 : Évolution de la porosité dans les direction X et Y, à $\lambda = 633$ nm en fonction de l'angle de flux incident pour une couche mince en ZrO_2 à structures colonnaires. D'après [11].

La Figure 19 montre que la porosité dans l'une des directions augmente plus rapidement que la porosité dans la direction orthogonale. Ces résultats sont analogues aux résultats expérimentaux exposés dans la Figure 18. De plus, les résultats de Sobahan et al. montrent que les courbes présentent trois régions au comportement différent. Entre $\alpha = 0$ et 30° , les deux porosités présentent des valeurs semblables puis les courbes se séparent à partir

de cette valeur de flux incident. L'écart entre les deux porosités ne cesse d'augmenter entre $\alpha = 30$ et 70° . Au-delà de $\alpha = 70^\circ$, les deux courbes présentent une forte augmentation mais l'écart entre l'une et l'autre tend fortement à diminuer.

Il est intéressant de noter que je retrouve l'existence de ces trois régions distinctes dans les courbes expérimentales présentées dans la Figure 18 seule la valeur des bornes des intervalles changent légèrement. Entre $\alpha = 0$ et 10° , les porosités présentent des valeurs identiques tandis que l'écart entre les deux courbes augmente pour α compris entre 10 et 60° puis diminue au-delà. Des évolutions comparables, présentant l'existence des trois zones définies précédemment, ont été rapportées dans d'autres études sur les propriétés optiques des couches minces nanostructurées par dépôt GLAD [10].

Les indices de réfraction n_x et n_y , calculés pour chaque angle de flux incident α , peuvent être modélisés par une équation de Cauchy :

$$n_{i\alpha}(\lambda) = A_{i\alpha} + \frac{B_{i\alpha}}{\lambda^2} + \frac{C_{i\alpha}}{\lambda^4} \quad (4.16)$$

où i représente la direction de polarisation X ou Y, α représente l'angle de flux incident considéré.

Afin de caractériser l'anisotropie structurale des couches minces, j'ai utilisé Matlab pour déterminer les paramètres des équations de Cauchy des différents indices de réfraction dans la direction de polarisation X et Y pour chaque angle de flux incident considéré. J'ai calculé pour chaque angle α le rapport : $\frac{B_{y\alpha}}{B_{x\alpha}}$ caractérisant la différence de dispersion entre les deux directions de polarisation. J'ai ensuite tracé l'évolution de ce rapport en fonction de l'angle de flux incident (Figure 20). Le calcul de ce rapport doit permettre de caractériser l'anisotropie optique en X et en Y grâce à un paramètre autre que la biréfringence.

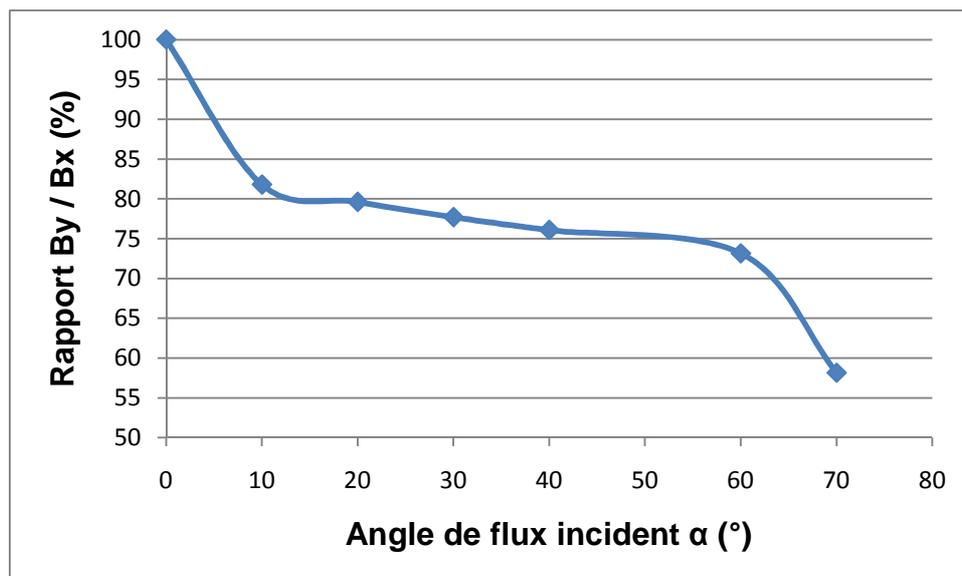


Figure 20 : Évolution du rapport $\frac{B_y}{B_x}$ en fonction de l'angle de flux incident.

En dehors de l'incidence normale, la courbe montre une valeur de rapport plutôt stable entre 10 et 60°, elle passe en effet de 81 à 73 %. Cette évolution indique que les couches minces présentent une dispersion de valeur sensiblement égale dans les deux directions de polarisation même si elles sont globalement moins dispersives dans la direction Y que dans la direction X. La dispersion étant corrélée à la porosité des couches minces, il est possible de déduire de la Figure 20 que les couches minces déposées entre 10 et 60° présentent des porosités sensiblement égales en accord avec les résultats de la Figure 10.

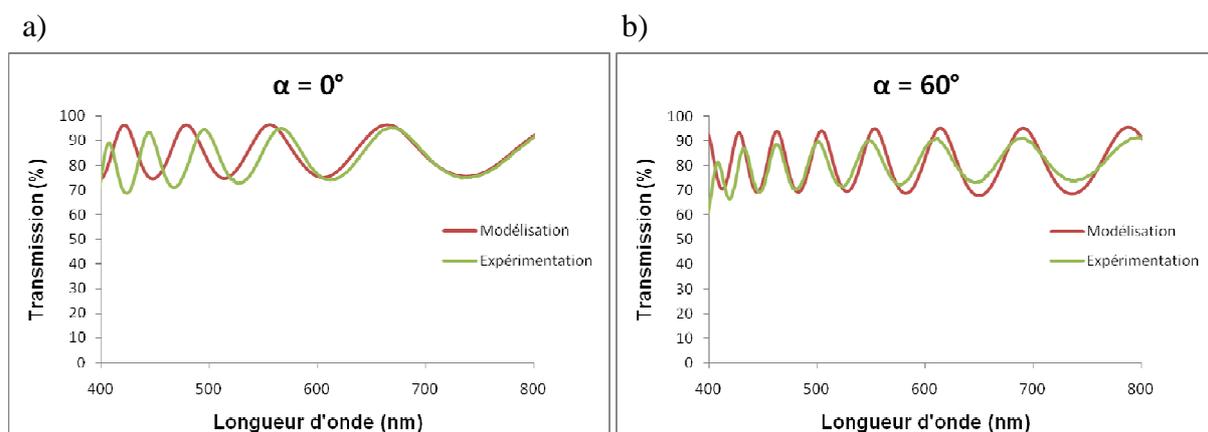
Pour $\alpha = 70^\circ$, la valeur du rapport chute à 58%. La couche mince est presque deux fois moins dispersive dans la direction Y que dans la direction X. Ces résultats confirment les résultats obtenus précédemment. Les couches minces sont globalement plus poreuses dans la direction Y que dans la direction X, ce qui entraîne une anisotropie optique à l'origine de la biréfringence mesurée précédemment.

Il est intéressant de noter, à ce stade, que j'ai effectuée une étude similaire sur le rapport $\frac{A_{y\alpha}}{A_{x\alpha}}$. Ce dernier s'avère constant et égal à 100 % quel que soit l'angle de flux incident α considéré.

4.2.8 Simulation MEEP

Les résultats des simulations sur MEEP concernent dans un premier temps, la modélisation de couches minces à structure colonnaire inclinée. Les spectres en transmission expérimentaux et modélisés sont alors comparés.

Comme point de départ, j'ai repris la valeur de l'angle β mesurée au chapitre 2 à partir des images MEB. J'ai fixé le diamètre des colonnes à 80 nm et l'écartement δ entre structure à 80 nm également. L'épaisseur a été déterminée pour chaque couche mince via une mesure par profilométrie. Les différents résultats en transmission sont regroupés dans la Figure 21 pour trois angles d'incidence différents.



c)

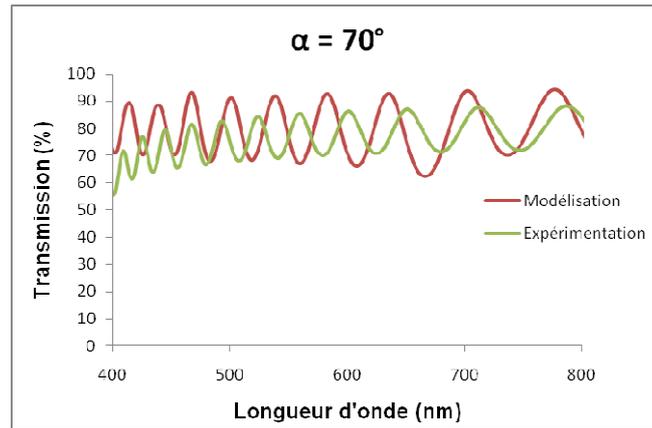


Figure 21 : Comparaison entre spectres en transmission expérimentaux et modélisés pour des structures colonnaires en WO_3 déposées à différents angles de flux incident. a) $\alpha = 0^\circ$; b) $\alpha = 60^\circ$ et c) $\alpha = 70^\circ$.

La Figure 21 montre que les spectres en transmission expérimentaux et simulés présentent tous deux des franges d'interférence. Toutefois, si les courbes simulées correspondant aux angles $\alpha = 0$ et 60° semblent en accord raisonnable, au moins sur de courts intervalles de longueurs d'onde, avec les spectres expérimentaux, la simulation réalisée pour $\alpha = 70^\circ$ ne présente aucune similitude avec les données expérimentales. Les écarts constatés entre simulation et expérimentation peuvent provenir de plusieurs origines : absence de prise en compte de l'absorption dans les simulations, mauvais choix des paramètres structuraux des colonnes (diamètre des colonnes, espacement entre structures ...). La non prise en compte de l'absorption dans l'ensemble des simulations réalisées ne permettra pas de rendre compte parfaitement des spectres en transmission expérimentaux notamment pour des angles de flux élevés et aux petites longueurs d'onde. Toutefois, elle ne devrait pas m'empêcher de déterminer les indices de réfraction des couches minces via la méthode de Swanepoel.

Devant les différences observées entre expérimentation et simulation, notamment pour des angles de flux incident élevés, j'ai modifié la valeur des paramètres de diamètre et d'écartement pour chaque angle β modélisé jusqu'à ce que les spectres en transmission expérimentaux et simulés concordent l'un avec l'autre. Ainsi, de proche en proche, j'ai pu obtenir des modélisations permettant de rendre compte des propriétés optiques des couches minces déposées expérimentalement.

La Figure 22 suivante montre l'évolution du diamètre d des colonnes et de leur écartement δ en fonction de l'angle du flux incident α qui m'ont permis d'obtenir les modélisations offrant la plus grande concordance avec les données expérimentales.

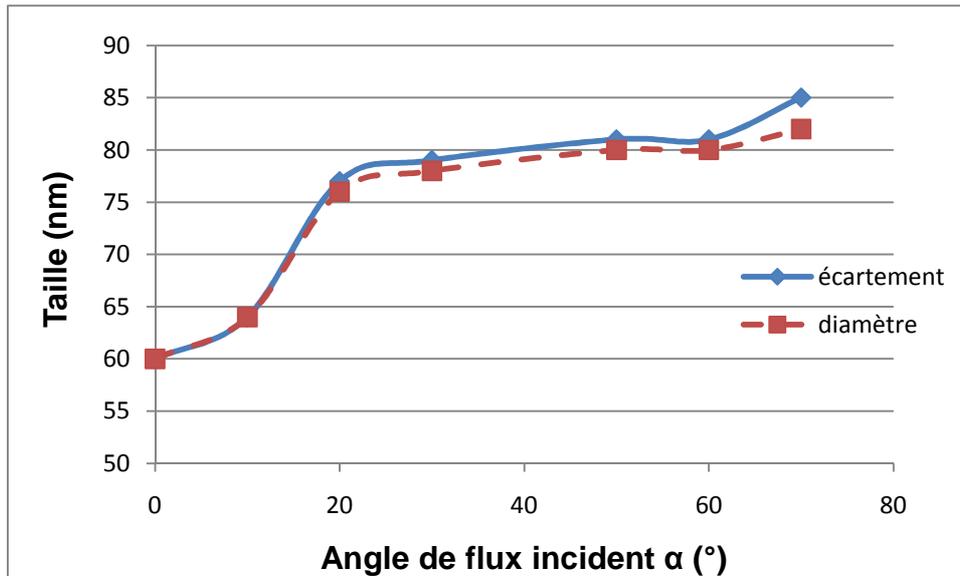


Figure 22 : Évolution du diamètre d des colonnes et de leur écartement δ modélisés en fonction de l'angle de flux incident α .

La Figure 22 montre immédiatement que l'on retrouve sur les données paramétriques de modélisation, les trois intervalles d'angle de flux incident définis à partir des données expérimentales. On observe en effet que le diamètre des colonnes inclinées et l'écartement entre structures suivent une évolution semblable à mesure que l'angle de flux incident α augmente. Si le diamètre des colonnes et l'écartement présentent des valeurs identiques (entre 60 et 64 nm) pour des angles de flux incident α compris entre 0 et 10°, l'écart entre les deux courbes reste semblable entre 10 et 60° avant d'augmenter pour $\alpha = 70^\circ$ ce qui a pour effet d'augmenter la porosité des couches minces pour cet angle de flux incident donné. Ce dernier résultat est en accord avec la Figure 10 qui montre une augmentation de la porosité des couches minces expérimentales pour des angles de flux incident strictement supérieurs à 60°.

Outre le diamètre des colonnes et leur écartement, l'angle de croissance des colonnes β est un paramètre important permettant d'optimiser la concordance des résultats entre expérimentation et modélisation sous MEEP. Les résultats déterminés au chapitre 2 (grâce aux images MEB) ne permettent pas de rendre compte des spectres en transmission expérimentaux. Au cours de cette étude, j'ai donc dû déterminer l'angle des colonnes modélisées, β_m , correspondant à chaque angle de flux incident utilisé pour le dépôt de structures colonnaires. La Figure 23 présente l'évolution de l'angle β_m en fonction de l'angle du flux incident α expérimental.

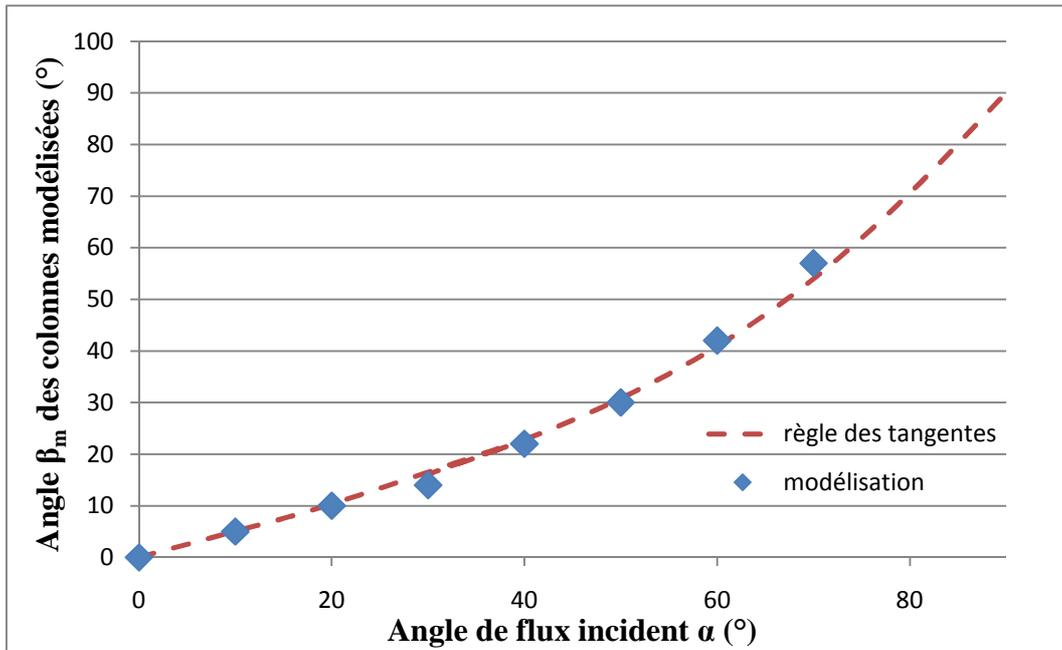
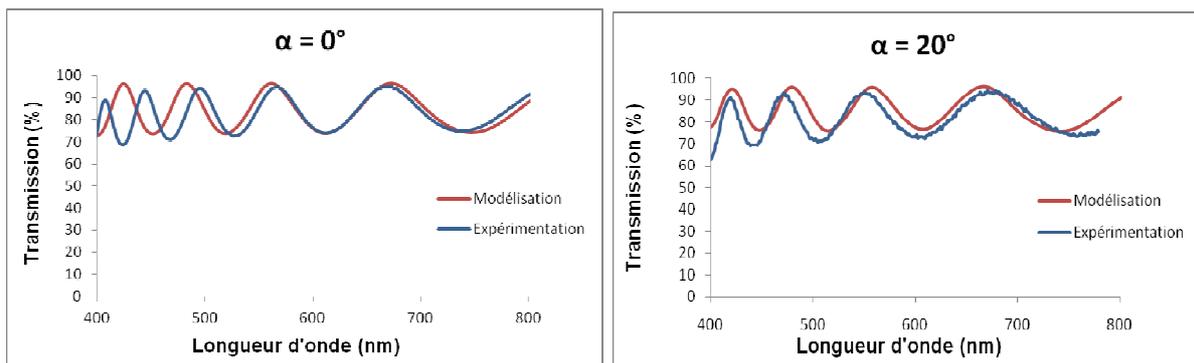


Figure 23 : Évolution de l'angle de croissance modélisé, β_m , en fonction de l'angle de flux incident expérimental utilisé pour les dépôts. Les valeurs sont comparées aux valeurs théoriques indiquées par la règle des tangentes.

On observe que les valeurs modélisées suivent la courbe définie par la règle des tangentes [41] définissant la relation existant entre l'angle du flux incident α et l'angle de la croissance colonnaire β .

En utilisant, pour chaque angle de flux incident α , les paramètres déterminés précédemment (Figure 22 et 23), j'ai développé une modélisation des couches minces expérimentales. La Figure 24 présente la comparaison entre les spectres en transmission modélisés et les spectres expérimentaux.



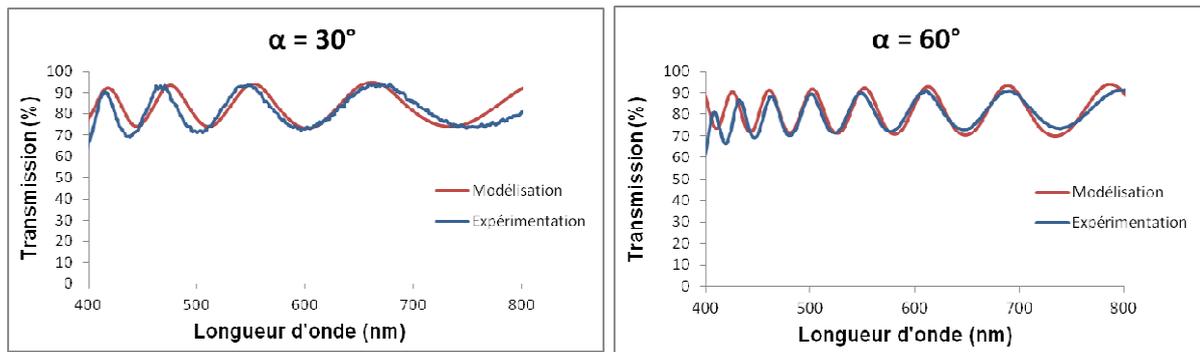


Figure 24 : Comparaison entre spectres en transmission expérimentaux et modélisés après ajustement des paramètres de modélisation pour différents angles de flux incident ($\alpha = 0, 20, 30$ et 60°).

La superposition des courbes en transmission expérimentales et modélisées de la Figure 24 montre que le choix des nouveaux paramètres permet d'obtenir un accord entre les deux séries de courbes bien meilleur que celui observé sur la Figure 21. Hormis aux petites longueurs d'onde, les franges d'interférence des deux séries de courbes se localisent aux mêmes longueurs d'onde. De plus, les courbes expérimentales et modélisées présentent la même amplitude d'oscillation, paramètre particulièrement important dans le calcul des indices de réfraction de chacune des couches minces. Les modélisations présentent un léger écart aux petites longueurs d'onde, c'est-à-dire dans la zone de plus forte extinction. Cet écart tient principalement au fait que le matériau utilisé pour les modélisations exposées dans ce travail possède des propriétés optiques, notamment un indice de réfraction, indépendantes de la longueur d'onde. Ainsi la simulation ne prend absolument pas en compte ni l'absorption ni la dispersion au moment des calculs des spectres en transmission des structures. Il est possible d'implanter dans MEEP un matériau possédant une permittivité diélectrique dépendant de la longueur d'onde, ce qui pourrait permettre de rendre compte de l'absorption au moment du calcul. Toutefois, cette possibilité n'a pas été explorée au cours de ce travail.

Grâce à la méthode de Swanepoel, j'ai déterminé pour chaque angle de flux incident α la valeur de l'indice de réfraction de la couche mince modélisée. J'ai comparé ces résultats simulés aux données expérimentales pour $\lambda = 550$ nm (Figure 25).

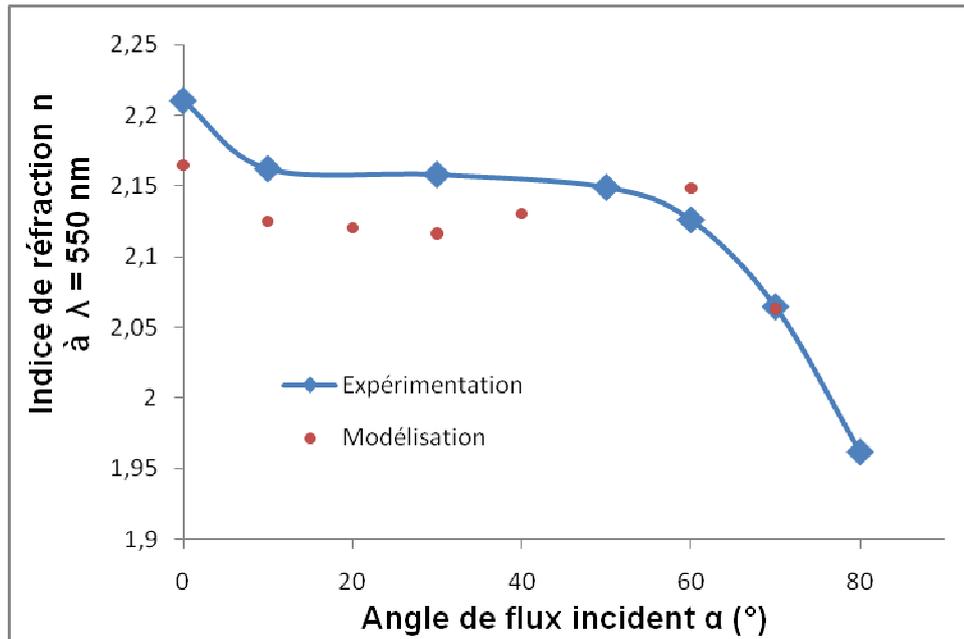


Figure 25 : Comparaison entre les indices de réfraction expérimentaux et modélisés à $\lambda = 550$ nm pour des colonnes inclinées en fonction de l'angle de flux incident α .

Ici encore, l'indice de réfraction modélisé est en accord avec les données expérimentales. Tout d'abord, qualitativement, les deux courbes (expérimentales et modélisées) présentent la même évolution. On observe en effet, pour les deux courbes, une diminution de l'indice de réfraction en 0 et 10° suivie d'une stagnation de cet indice puis une nouvelle diminution au delà de 60°. Ensuite, quantitativement, l'équation (3.20) permet de calculer l'écart existant entre les indices de réfraction modélisés et expérimentaux. La formule donne un écart $\varepsilon = 3$ %. On remarque toutefois que la concordance entre les deux courbes n'est pas parfaite. Plusieurs paramètres peuvent expliquer les différences constatées. La modélisation fait ainsi appel à des structures cylindriques, situation idéale qui ne reflète pas la réalité des dépôts expérimentaux puisque les travaux de Tait et al. ont montré que les colonnes déposées possédaient plutôt une forme elliptique [40]. Ensuite, MEEP implante par défaut les structures selon une géométrie rectangle qui périodise l'implantation des structures quel que soit l'angle de flux incident modélisé alors que l'étude expérimentale des dépôts montre que les colonnes s'organisent sous forme de chaînes réparties aléatoirement. Malgré tout, la bonne concordance entre spectres en transmission expérimentaux et modélisés valide les paramètres de modélisation retenus.

4.3 Les chevrons

Dans cette partie, je me suis appuyé sur les modélisations des colonnes inclinées en reprenant les paramètres géométriques déterminés précédemment afin d'étudier l'évolution de l'indice de réfraction pour des structures plus complexes, à savoir les chevrons. J'ai confronté les résultats modélisés ainsi obtenus aux résultats mesurés par spectrophotométrie. Les spectres en transmission ont ensuite été mesurés pour les différents chevrons déposés en vue de déterminer l'indice de réfraction de chacune des couches minces (Figure 26). Chaque dépôt a été réalisé pour un angle de flux incident α fixe, égal à 70°. Seul le nombre de rotations de $\varphi = 180^\circ$ a changé afin d'assurer la réalisation du nombre "N" de chevrons

souhaités, à savoir $N = 1, 2, 4$ et 8 . L'angle $\alpha = 70^\circ$ a été choisi afin de réaliser ces structures car il présente le double avantage d'une vitesse de dépôt relativement élevée et d'un spectre en transmission facilement décryptable. L'épaisseur des films a été fixée à $e = 1 \mu\text{m}$.

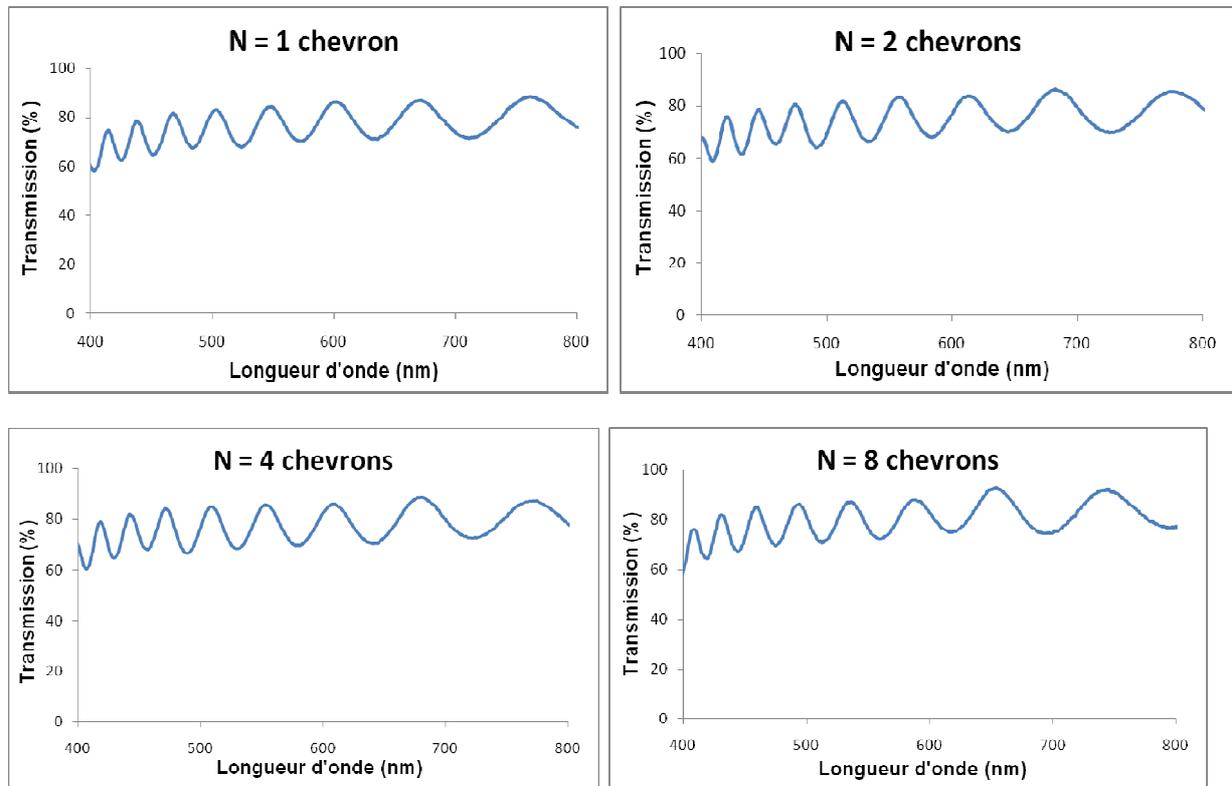


Figure 26 : Spectres en transmission des chevrons déposés avec différents nombres de chevrons ($N = 1, 2, 4$ et 8).

Ces spectres m'ont permis de déterminer les indices de réfraction de chaque couche mince expérimentale. Une comparaison aux valeurs déterminées sur les spectres de modélisation obtenus grâce au logiciel MEEP a ensuite été menée. L'évolution comparée de l'indice de réfraction expérimental et modélisé en fonction du nombre de chevrons déposés pour $\lambda = 550 \text{ nm}$ est présentée à la Figure 27. $N = 0,5$ correspond au dépôt d'une colonne inclinée dont l'étude comparative a déjà été menée précédemment.

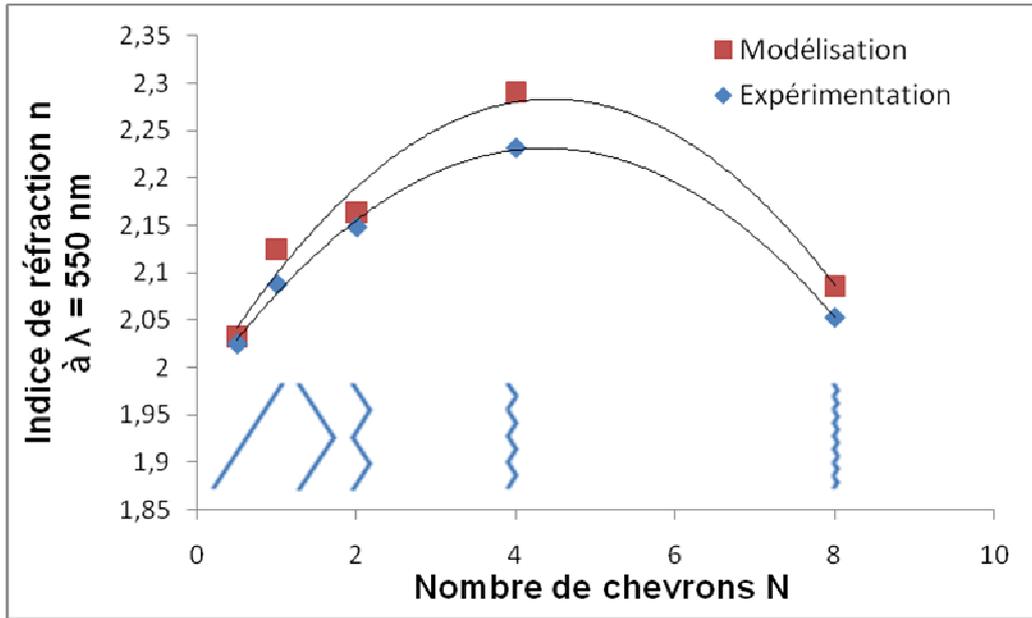


Figure 27 : Comparaison entre indices de réfraction à $\lambda = 550$ nm expérimentaux et modélisés pour des structures chevrons avec $N = \frac{1}{2}, 1, 2, 4$ et 8 chevrons.

La Figure 27 montre que les courbes expérimentales et modélisées présentent toutes deux une évolution en cloche se rapprochant de celle d'un polynôme de degré 2. Les modélisations fournies par MEEP des indices de réfraction présentent un accord de tendance d'évolution avec les courbes d'indice expérimentales. L'équation (3.20) indique un écart entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales des indices de réfraction assez faible puisqu'elle donne une valeur $\varepsilon = 1$ %.

L'indice de réfraction des couches minces modélisées et expérimentales augmente entre $N = 0,5$ et $N = 4$ passant respectivement de $n_{0,5 \text{ modélisée}} = 2,03$ et $n_{0,5 \text{ expérimental}} = 2,02$ à $n_{4 \text{ modélisée}} = 2,29$ et $n_{4 \text{ expérimental}} = 2,23$. Le nombre $N = 4$ marque dans les deux cas, le maximum de valeur pour l'indice de réfraction des couches minces. Pour un nombre de chevrons supérieur à 4 les deux courbes diminuent pour finir par atteindre des valeurs de $n_{8 \text{ modélisée}} = 2,09$ et $n_{8 \text{ expérimental}} = 2,05$. La Figure 27 permet également d'observer que pour toute couche mince possédant un nombre de chevrons supérieur ou égale à 1, l'indice de réfraction de la couche mince à $\lambda = 550$ nm est supérieur à l'indice de réfraction d'une couche mince à structure colonnaire réalisée dans les mêmes conditions expérimentales.

La diminution de l'indice de réfraction, pour des structures composées d'un nombre de chevrons supérieurs à 4, s'explique par le fait que les structures ainsi réalisées tendent vers des colonnes orientées perpendiculairement au substrat. Ainsi, l'indice de réfraction de ces couches minces devrait tendre vers celui des structures colonnaires déposées à $\alpha = 0^\circ$. Or les mesures réalisées ici montrent que l'indice expérimental $n_{8 \text{ expérimental}} = 2,05$ est inférieur à l'indice de réfraction des colonnes déposées normalement au substrat $n_{\alpha=0^\circ \text{ expérimental}} = 2,21$. Cet écart peut probablement s'expliquer par la quantité de vide

introduite entre les branches de matière au sein même de la « colonne chevronnée » que l'on ne retrouve pas dans les piliers colonnaires.

4.4 Biréfringence

Grâce aux spectres en transmission et à la méthode exposée au paragraphe 4.2.7, j'ai calculé la biréfringence Δn à $\lambda = 600$ nm, définie selon la relation (4.15), pour différentes structures : colonnes, zigzags et spires. J'ai, en particulier, étudié la biréfringence de trois spires polygonales différentes : les spires carrées, triangles et continues, chacune étant décrite en détails dans le paragraphe 3.5.4. L'évolution de la valeur de la biréfringence de chacune de ces structures a ensuite été comparée avec celles des autres, en fonction de l'angle de flux incident α . Les résultats sont regroupés dans la Figure 28.

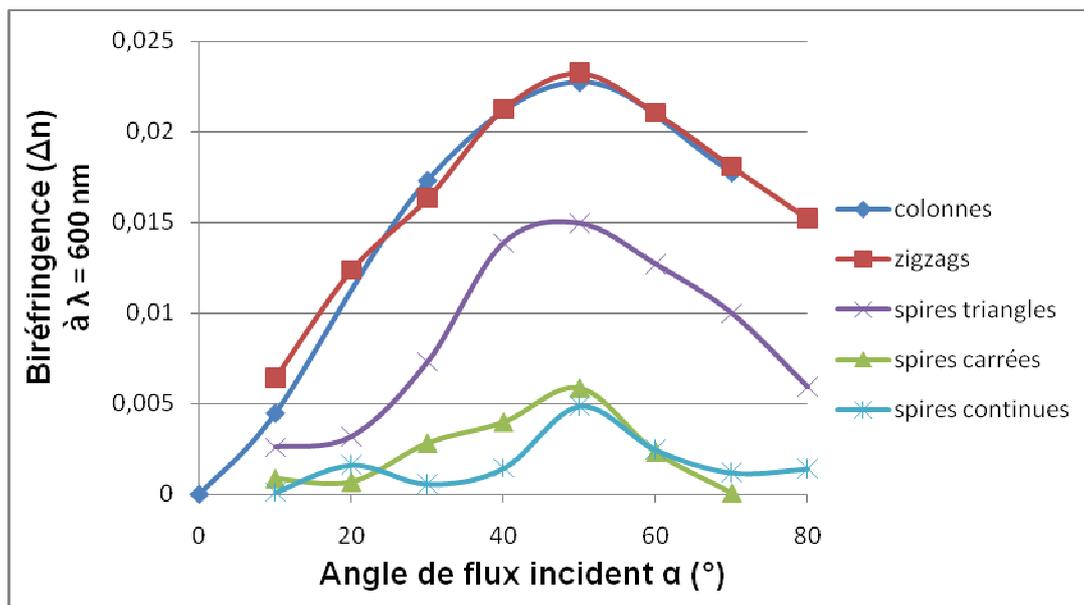


Figure 28 : Biréfringence, Δn , à $\lambda = 600$ nm, des différentes structures déposées en WO_3 en fonction de l'angle de flux incident α .

Les structures à croissance inclinée : colonnes et zigzags, présentent des biréfringences très proches les unes des autres quelle que soit la valeur de l'angle de flux incident α . Ces résultats s'expliquent par la technique utilisée pour déposer les zigzags. En effet, la rotation de 180° nécessaire au dépôt de la seconde branche du zigzag impose aux structures zigzags de croître dans une direction préférentielle, en l'occurrence la direction X du flux incident, comme c'est le cas pour les structures colonnaires. Cette similitude de comportement entre colonnes inclinées et zigzags est conforme aux données présentes dans la littérature portant sur l'étude comparée de la biréfringence pour différentes structures déposées [42]. De même que les structures colonnaires, les structures zigzags présentent un maximum de biréfringence pour un angle de flux incident $\alpha = 50^\circ$. L'existence de cet angle, maximisant l'anisotropie optique, a fait l'objet de plusieurs rapports dans des travaux sur différents matériaux SiO_2 [37], TiO_2 [38], Ta_2O_5 [43]. L'origine de ce maximum, déjà discutée dans la partie 4.2.7, ne fera pas l'objet ici d'une redite. Toutefois, le comportement similaire entre structures colonnaires et structures zigzags me conforte dans l'hypothèse d'une origine due à l'effet d'ombrage au détriment de la diffusion d'adatoms de surface.

Les courbes des spires carrées et des spires continues présentent une biréfringence bien moindre voire peu significative par rapport aux structures à croissance inclinée (Figure 28). La biréfringence de telles structures est globalement cinq fois inférieure à celles des structures colonnaires et zigzags. Woo et Hwangbo [38] rapportent des ordres de grandeur similaires voire supérieurs dans le calcul du rapport, ρ , entre la biréfringence des spires et la biréfringence des colonnes ($\rho = 4$ pour des structures en MgF_2 et $\rho = 15$ pour des structures en TiO_2). Les deux structures (spires carrées et continues) présentent toutefois, à $\lambda = 600$ nm, un maximum de biréfringence pour un angle de flux incident $\alpha = 50^\circ$ ($\Delta n_{\max} \approx 0,005$). Ce maximum est localisé à la même valeur angulaire que les maxima de biréfringence des structures colonnaires et zigzags. La faible valeur de biréfringence des structures de spires carrées et continues s'explique en grande partie du fait de la présence de symétrie dans la projection des spires dans le plan XY.

Les structures hélicoïdales présentent des propriétés mécaniques intéressantes en vue de la réalisation future de filtres interférentiels adaptables. La possibilité de les déformer selon l'axe Z, tout en restant dans le domaine élastique, pourrait nous permettre d'envisager une modulation du pas des spires. Toutefois, l'absence de biréfringence mesurée dans ces structures diminue leur intérêt pour des applications optiques. La possibilité de déposer des structures spirales exhibant une biréfringence planaire permettrait de cumuler les deux avantages et ainsi d'envisager la création de nouveaux dépôts aux propriétés optiques intéressantes.

L'idée de déposer des spires ne présentant pas de symétrie planaire dans les directions X et Y a donc été poursuivie. Pour ce faire, j'ai déposé des spires triangulaires dont la première branche croît selon l'axe X. J'ai imposé ensuite au substrat une rotation de 120° de l'angle φ pour déposer la deuxième branche et une dernière rotation de 120° pour déposer la troisième branche. On donne ainsi aux structures une anisotropie structurelle puisqu'elles ne présentent pas la même quantité de matière selon la direction X et selon la direction Y. Cette anisotropie structurelle se traduit par une biréfringence optique comme le montre la Figure 28. En effet, alors que les spires carrées et continues présentent une biréfringence faible, de l'ordre de $\Delta n = 0,005$ au maximum, je mesure pour les spires triangulaires une biréfringence marquée pour $\alpha = 50^\circ$ présentant une valeur maximale $\Delta n = 0,015$. La biréfringence des spires triangles est certes inférieure à celle mesurée pour les structures à croissance inclinée ($\Delta n = 0,025$ au maximum) mais elle montre de manière encourageante qu'il est possible de créer des structures spirales exhibant une biréfringence non négligeable en vue d'applications optiques futures. Ce résultat constitue, à ma connaissance, la première mesure de biréfringence planaire dans des structures de spires triangles.

La Figure 28 montre enfin que, quelles que soient les structures envisagées, leur biréfringence présente un maximum pour un angle de flux incident $\alpha = 50^\circ$. Cet angle caractéristique confirme la part structurelle intrinsèque de la biréfringence pour chaque dépôt et ce quelle que soit la structure déposée. Toutefois, le choix du matériau ainsi que l'influence de la géométrie d'implantation pourrait expliquer la présence d'une biréfringence faible dans

les couches minces présentant une croissance de structures symétriques telles que les spires carrées et les spires continues.

4.5 Conclusion

Ce chapitre a permis d'établir qu'il était possible de modéliser la dépendance de l'indice de réfraction des structures colonnaires en WO_3 vis-à-vis de la longueur d'onde sous la forme d'une équation de Cauchy. De plus, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et la porosité des couches minces sont fortement dépendants de l'angle de flux incident α . À mesure que cet angle augmente, l'indice de réfraction de la couche mince diminue (plus fortement après 60°) tandis que le coefficient d'extinction augmente. Cette chute d'indice est essentiellement attribuée à une porosité accrue pour des angles d'incidence supérieurs à 60° . De tels angles favorisent la rugosité de surface d'où la mesure d'un coefficient d'extinction plus élevé.

Ce chapitre montre également qu'il est possible d'utiliser le logiciel libre MEEP afin de modéliser les propriétés optiques de structures déposées grâce à la technique GLAD. Après détermination des paramètres géométriques optimums de modélisation, les simulations faites avec MEEP montrent un bon accord avec les données expérimentales permettant notamment de rendre compte des indices de réfraction des couches minces. Toutefois, il subsiste encore des écarts entre modélisation et expérimentation, notamment dans la région de forte absorption des couches minces du fait de la non prise en compte de l'absorption dans mes modélisations MEEP (notamment via l'utilisation d'une permittivité diélectrique réelle). L'utilisation possible dans MEEP d'un matériau avec une relation de dispersion de type Lorentzienne permettrait probablement de corriger ces écarts.

La biréfringence comparée des différentes structures déposées montre que les structures à croissance inclinée (colonnes et zigzags) présentent la plus forte biréfringence. Un maximum de biréfringence ($\Delta n_{600 \text{ max}} = 0,025$) est produit pour un angle de flux incident $\alpha = 50^\circ$ qui ne correspond pourtant pas à l'angle du maximum de porosité confortant l'effet d'ombrage comme étant à l'origine de l'anisotropie structurelle maximale mesurée.

Les spires carrées et continues en WO_3 présentent peu, voire pas, de biréfringence ($\Delta n_{600 \text{ max}} = 0.005$) conformément aux données présentes dans la littérature pour d'autres matériaux. Toutefois, les spires triangles montrent une biréfringence prometteuse, intermédiaire entre les structures à croissance inclinée et les autres spires ce qui permettrait d'envisager le dépôt de couches minces à structures spirales exhibant une biréfringence planaire qui n'a, à ma connaissance, encore jamais étudiée.

Bibliographie

1. **Swanepoel, R.** 1983, J. Phys. E : Sci. Instrum. 16, p. 1214.
2. **Tauc, J., Grigorovici, R. et Vancu, A.** 1966, Phys. Stat. Sol. 15, p. 627.
3. **Hjelm, A. et Granqvist, C. G.** 1996, Phys. Rev. B 54, p. 2436.
4. **Sanchez-Gonzalez, J., et al.** 2006, Appl. Surf. Sci. 252, p. 6013.
5. **B., Bemarki.** 1997, Thèse Université de Toulouse.
6. **Zaynobidinov, S., Ikramov, R. G. et Jalalov, R. M.** 2011, J. Appl. Spectrosc. 72, p. 211.
7. **Xiao, X., et al.** 2009, Chin. Opt. Lett. 7, p. 967.
8. **Park, Y. J., et al.** 2010, J. Korean. Phys. Soc. 57, p. 1657.
9. **Sawada, R., Danielson, G. C.** 1959, Phys. Rev. 113, p. 1008.
10. **Sobahan, K. M., Park, Y. J. et Hwangbo, C. K.** 2009, J. Korean. Phys. Soc. 55, p. 1272.
11. **Sobahan, K. M. A., Park, Y. J. et Hwangbo, C. K.** 2008, J. Korean Phys. Soc. 53, p. 2544.
12. **Bruggeman, D. A. G.** 1935, Annalen des Physik 24, p. 636.
13. **Reynolds, J. A. et Hough, J. M.** 1957, Proc. Phys. Soc. B 70, p. 769.
14. **Looyenga, H.** 1965, Physica 31, p. 401.
15. **Pecharroman, C. et Iglesias, J. E.** 1994, Phys. Rev. B 49.
16. **Fricke, H.** 1924, Phys. Rev. 24, p. 575.
17. **Fricke, H.** 1926, Phys. Rev. 26, p. 687.
18. **Neelakanta, P. S.** *Handbook of Electromagnetic Materials Monolithic and Composite Versions and their Applications.* Boca Raton : Florida Atlantic University, 1995.
19. **Milton, G. W.** 1981, Phys. Rev. Letters 46, p. 5294.
20. **Berthier, S.** *Optique des milieux composites.* s.l. : Polytechnica, 1993.
21. **Maxwell Garnett, J. C.** 1904, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 203, p. 385.
22. **Heitmann, W.** 1970, Thin Solid Films 5, p. 61.
23. **Bergman, D. J., Stroud, D.** 1992, Solid State Physics 46, p. 147.
24. **Milton, G. W.** 1981, Phys. Rev. Lett. 46, p. 5294.
25. **Wang, S., et al.** 2012, Appl. Phys. A 107, p. 227.
26. **Wang, S., et al.** 2007, Thin Solid Films 515, p. 3352.

27. **Bhaskar, S., et al.** 2001, Mater. Sci. Eng. B 87, p. 178.
28. **Wang, S., et al.** 2006, Appl. Surf. Sci. 252, p. 8734.
29. **Lintymer, J., et al.** 2003, Surf. Coat. Technol. 174-175, p. 316.
30. **Lintymer, J., et al.** 2004, Surf. Coat. Technol. 180-181, p. 26.
31. **Koffyberg, F. P., Dwight, K. et Wold, A.** 1979, Solid State Commun. 30, p. 433.
32. **Mohamed, S. H., Mohamed, H. A. et Abd El Ghani, H. A.** 2011, Physica B 406, p. 831.
33. **Mott, N. F. et Davis, E. A.** *Electronic Process in Non-crystalline Materials*. Bristol : s.n., 1979.
34. **Melsheimer, J. et Ziegler, D.** 1985, Thin Solid Films 129, p. 35.
35. **Caglar, M., et al.** 2008, Spectrochim. Acta A 71, p. 621.
36. **Zhou, C. M. et Gall, D.** 2006, Appl. Phys. Lett. 88, p. 203117.
37. **Beydaghyan, G., Kaminska, K. et Brown, T., Robbie, K.** 2004, Apl. Optic. 43, p. 5343.
38. **Woo, S. H. et Hwangbo, C. K.** 2006, J. Korean. Phys. Soc. 49, p. 2136.
39. **Hodgkinson, I. J. et Wu, Q. H.** 1999, Appl. Optics 38, p. 3621.
40. **Tait, R. N., Smy, T. et Brett, M. J.** 1992, J. Vac. Sci. Technol. A 10, p. 1518.
41. **Nieuwenhuizen, J. M. et Haanstra, H. B.** 1966, Philips Tech. Rev. 27, p. 87.
42. **Woo, S. H. et Hwangbo, C. K.** 2006, J. Korean. Phys. Soc. 48, p. 1199.
43. **Motohiro, T. et Taga, Y.** 1989, Appl. Opt. 28, p. 2466.

Sommaire

Chapitre 5 : Géométrie des spires et réponse optique	131
5.1 Les cristaux liquides.....	131
5.1.1 Mésophases.....	131
5.1.2 Les phases nématiques	132
5.1.3 Les phases smectiques.....	132
5.1.4 Les phases cholestériques.....	133
5.1.5 Propriétés optiques des cristaux liquides.....	134
5.2 Propriétés optiques des dépôts GLAD.....	135
5.3 Dichroïsme circulaire	138
5.4 Transmission sélective.....	141
5.5 Pouvoir rotatoire	143
5.6 Propriétés chirales des spires.....	146
5.7 Influence de l'indice de réfraction n	153
5.7.1. Variation de l'indice n.....	153
5.7.2. Structures inverses	157
5.8 Influence des paramètres géométriques	160
5.8.1 Influence du nombre de spires modélisées	160
5.8.2 Influence de l'angle de croissance θ	165
5.8.3 Influence du pas P des spires	168
5.8.4 Influence de la forme des spires	171
5.9 Conclusion	175
Bibliographie.....	177

Figure 1 : Représentation schématique de la phase nématique. D'après [3]	132
Figure 2 : Représentation schématique de a) la phase smectique A. b) de la phase smectique C. D'après [3].....	133
Figure 3 : Représentation schématique de la phase SmC_A . D'après [3].....	133
Figure 4 : Représentation schématique de la phase cholestérique. D'après [3]	134
Figure 5 : Rotation optique en fonction de la longueur d'onde, de couches minces de MgF_2 constituées de 17,3 spires de pas $P = 360$ nm. La courbe tracée représente l'activité optique prédite par la formule de de Vries pour les cristaux liquides cholestériques [11].	136
Figure 6 : Différence de transmission entre une onde lumineuse polarisée droite (RH) et une onde lumineuse polarisée gauche (LH) pour une couche mince de MgF_2 constituée de 15 spires hélicoïdales de pas $P = 350$ nm [12].	136
Figure 7 : Transmission sélective d'une couche mince de TiO_2 mesurée par spectrophotomètre (points) et par ellipsométrie spectroscopique (ligne). La couche mince est constituée de 5 spires hélicoïdales de pas $P = 275$ nm [13].	137
Figure 8 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré, b) par superposition de spires carrées.	139
Figure 9 : Schéma d'implantation des structures A dans MEEP. La cellule de calcul est encadrée en Z par des couches absorbantes de type PML et en X et Y par des conditions aux limites périodiques de type Bloch.	139
Figure 10 : Courbes en transmission des structures A selon l'état de polarisation de l'onde lumineuse : polarisation circulaire droite (LPCD) ou polarisation circulaire gauche (LPCG).....	140
Figure 11 : Dichroïsme circulaire calculé pour les structures A.	141
Figure 12 : Transmission sélective des structures A.	142
Figure 13 : Données géométriques des spires modélisées.....	143
Figure 14 : Schéma d'implantation permettant le calcul du pouvoir rotatoire des spires modélisées dans MEEP. La cellule de calcul est encadrée en Z par des couches absorbantes de type PML et en X et Y par des conditions aux limites périodiques de type Bloch.....	143
Figure 15 : Tracé du champ électrique E sur le capteur a) sans structure, b) avec structures.	144
Figure 16 : Angle de rotation θ des structures A en fonction de la longueur d'onde de l'onde incidente.	145
Figure 17 : Spires chirales modélisées sous MEEP a) structure lévogyre, b) structure dextrogyre. ...	147
Figure 18 : Courbes en transmission des structures A et A* pour une polarisation de l'onde différente d'une structure à l'autre.....	148
Figure 19 : Transmission sélective des structures A et A* permettant la mise en évidence du caractère chiral de leur constitution.	149
Figure 20 : Transmission sélective de deux films (S et T) à structures hélicoïdales en TiO_2 déposés par technique GLAD. Chaque structure est définie comme l'empilement de 3 spires de pas $P = 330$ nm, seul le sens de rotation des hélices change. Le film S est constitué de l'énantiomère dextrogyre tandis que le film T est constitué de l'énantiomère lévogyre [13].....	149
Figure 21 : Angle de rotation ϑ des structures A et A* en fonction de la longueur d'onde de l'onde incidente.	150
Figure 22 : Rotation optique exhibée par deux couches minces (S et T) dont les structures hélicoïdales en TiO_2 ont été déposées par technique GLAD. Chaque structure est définie comme l'empilement de 3 spires de pas $P = 330$ nm. Seul le sens de rotation des hélices change d'une couche mince à l'autre. Le film S est constitué de l'énantiomère dextrogyre tandis que le film T est constitué de l'énantiomère lévogyre [13].	150

Figure 23 : Courbe de rotation optique typique des matériaux optiquement actifs.....	151
Figure 24 : Angle de rotation θ des structures chirales A et A* en fonction de la longueur d'onde. Les lignes en pointillés matérialisent les courbes de dispersion calculées par Matlab.	152
Figure 25 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré, b) par superposition de spires carrées droites.	154
Figure 26 : Schéma d'implantation des structures dans MEEP. La cellule est encadrée en Z par des couches minces absorbantes de type PML et en X et Y par des conditions aux limites périodiques de type Bloch.	154
Figure 27 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction de l'indice de réfraction n du matériau constituant les spires.....	155
Figure 28 : Influence de l'indice de réfraction n du matériau constituant les spires sur a) la hauteur et b) la position de la bande de sélectivité. Les points rouges matérialisent les valeurs de $\lambda_{pic} = n \times P$ calculées grâce à la formule (6.1).....	156
Figure 29 : Organisation structurale des couches minces constituées des structures A [†]	157
Figure 30 : Courbes en transmission des structures A et A [†] pour une polarisation de l'onde différente a) circulaire gauche et b) circulaire droite	158
Figure 31 : Transmission sélective des structures A [†]	158
Figure 32 : Courbe en transmission des structures A [†] pour une onde polarisée circulaire gauche.....	159
Figure 33 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction du nombre N de spires superposées.....	160
Figure 34 : Influence du nombre N de spires modélisées sur a) la hauteur et b) la position de la bande de sélectivité. Les pointillés matérialisent les valeurs de $\lambda_{pic} = n \times P$ calculées grâce à la formule (5.4).	161
Figure 35 : Courbes en transmission des structures pour une modélisation de N = 11, 15 et 21 spires droites empilées, selon l'état de polarisation de la lumière circulaire considérée a) gauche (LPCG) et b) droite (LCPD).....	162
Figure 36 : Transmission sélective des structures en fonction du nombre N de spires superposées... 163	163
Figure 37 : Réponses en transmission des structures constituées d'un empilement de 31 spires droites à une onde circulaire polarisée a) gauche et b) droite. c) Transmission sélective des structures issues de la différence entre les courbes a) et b).....	164
Figure 38 : Réponse en transmission des structures constituées d'un empilement de 33 spires carrées droites. a) Comparaison de la transmission d'onde circulaire polarisée droite (LPCD) ou gauche (LPCG) par ces structures. b) Transmission sélective des structures issues de la différence entre les courbes de la figure a).	165
Figure 39 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction de l'angle de croissance β des structures.	166
Figure 40 : Influence de l'angle de croissance β sur a) la hauteur b) la position de la bande de sélectivité.....	166
Figure 41 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction du pas P des spires.	169
Figure 42 : Influence du pas P des spires modélisées sur les paramètres des pics de sélectivité a) le maximum et b) la localisation du maximum.	169
Figure 43 : Variation de l'indice moyen des couches minces en fonction du pas P des spires modélisées.	170
Figure 44 : Vue de dessus des projections dans le plan XY des différentes formes de spires droites modélisées : triangulaire, carrée, octogonale et hexadécagonale.	172

Figure 45 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction de la forme des spires : triangle, carrée, octogonale et hexadécagonale.	173
Figure 46 : Transmission sélective des structures de forme triangulaire.....	174

Chapitre 5 : Géométrie des spires et réponse optique

Dans ce chapitre, quelques notions concernant les cristaux liquides sont évoquées, notamment une brève présentation des différentes mésophases¹ sous lesquelles peuvent se présenter ces matériaux. Ensuite, après avoir indiqué trois des principales propriétés optiques des cristaux liquides, une analogie de forme est établie entre les structures déposées grâce à la technique GLAD et certaines phases des cristaux liquides, appartenant au groupe calamitique, qui possèdent une forme ressemblant à des bâtonnets et présentent une forte anisotropie géométrique.

Grâce à des simulations réalisées avec le logiciel MEEP, j'ai étudié dans ce chapitre les similitudes de comportement optique pouvant exister entre des structures spirales déposées grâce à la technique GLAD et les cristaux liquides. Pour cela, j'analyse l'activité optique des couches minces modélisées puis je montre l'influence de la chiralité des spires sur leur réponse optique. Une étude systématique de l'influence des paramètres géométriques des spires modélisées (indice de réfraction du matériau, nombre de spires, angle de croissance β , pas P des spires, forme des spires : triangulaire, carrée, octogonale ou continue) sur cette réponse optique me permet alors de proposer des valeurs paramétriques permettant, à priori, d'optimiser la réalisation de filtres interférentiels adaptables. L'ensemble des simulations rapportées dans ce chapitre a été effectué avec une résolution MEEP égale à 100, ce qui correspond à $100/n$ points par longueur d'onde dans un matériau d'indice n .

5.1 Les cristaux liquides

En 1888, Friedrich Richard Reinitzer, chimiste et botaniste autrichien, travaille à l'Université de Prague sur la fonction du cholestérol dans les végétaux. Au cours de ses travaux, il cherche à caractériser le benzoate de cholestéryle dont il veut déterminer la formule et le poids moléculaire. Pour cela, il chauffe la substance afin d'utiliser son point de fusion comme indicateur de sa pureté. Il observe alors l'existence non pas d'un mais de deux points de fusion tandis que la substance, sous l'effet de la chaleur, évolue en un liquide trouble puis coloré et enfin transparent. De plus, Reinitzer découvre, non seulement que la fluide est biréfringent mais également qu'il a la capacité de faire tourner le plan de polarisation de la lumière [1]. Ne possédant pas les connaissances nécessaires à l'investigation de cette étrangeté, il demande alors son concours à une sommité dans le domaine de la croissance et du polymorphisme cristallin ainsi que de la microscopie expérimentale : Otto Lehmann qui comprend rapidement qu'il est en présence d'un phénomène nouveau pour la science. Il entreprend alors une étude systématique du benzoate de cholestéryle. Lehmann est notamment surpris qu'une substance biréfringente, propriété inhérente aux cristaux, soit ici un fluide. Il décide de donner le nom de cristal liquide aux fluides possédant une telle propriété [2].

5.1.1 Mésophases

En 1909, le cristallographe français Georges Friedel assiste à une conférence de Lehmann à Paris. Par la suite, il reprend les travaux de Lehmann afin de mieux comprendre les phénomènes observés par ce dernier. Au cours de cette étude, il met en évidence les

¹ Les mésophases sont des états intermédiaires apparaissant dans des substances organiques qui ne présentent pas une transition unique entre l'état liquide et solide.

propriétés physiques des cristaux liquides, ce qui le conduira à les différencier et les classer en différentes mésophases selon leur structure et leurs propriétés physiques.

5.1.2 Les phases nématiques

Dans la phase nématique², les molécules possèdent uniquement un ordre orientationnel à grande distance, elles n'ont pas d'ordre de position (Figure 1). De forme allongée, les molécules ne sont pas figées comme dans un cristal, elles diffusent comme dans un liquide mais demeurent en moyenne parallèles, d'une part, les unes aux autres et d'autre part au directeur \vec{n} . Les deux orientations - \vec{n} et \vec{n} étant statistiquement équivalentes.

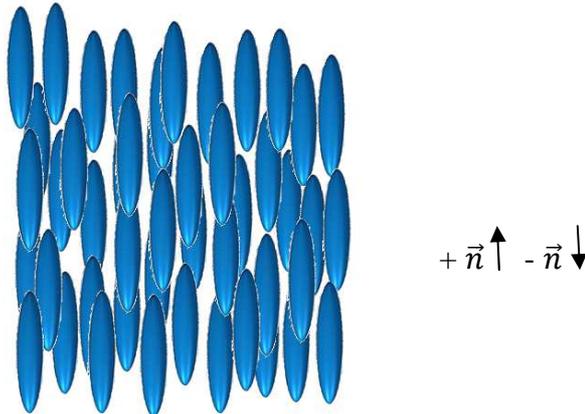


Figure 1 : Représentation schématique de la phase nématique. D'après [3].

5.1.3 Les phases smectiques

Dans la phase smectique³, les molécules sont organisées en couches. Elles possèdent en plus d'un ordre d'orientation, un ordre de position. Cette phase est donc plus organisée que la phase nématique et se rapproche davantage de l'état cristallin solide. Au sein de chaque couche, les molécules tendent à garder une orientation commune. Elles peuvent être perpendiculaires aux couches (smectique A), ou inclinées d'un angle θ (appelé angle de tilt) par rapport au plan des couches (smectiques C) (Figure 2).

² L'observation au microscope d'un échantillon montre des fils à l'intérieur de la substance. En référence à cette particularité visuelle, observée par Otto Lehman, Georges Friedel décida de nommer cette phase « nématique » (du grec νημα signifiant fil).

³ Ces phases présentent des similitudes dans la manière de réfracter la lumière polarisée avec une solution savonneuse. Aussi Georges Friedel introduisit-il le terme de smectique (du grec σμῆγμα signifiant savon) pour les nommer.

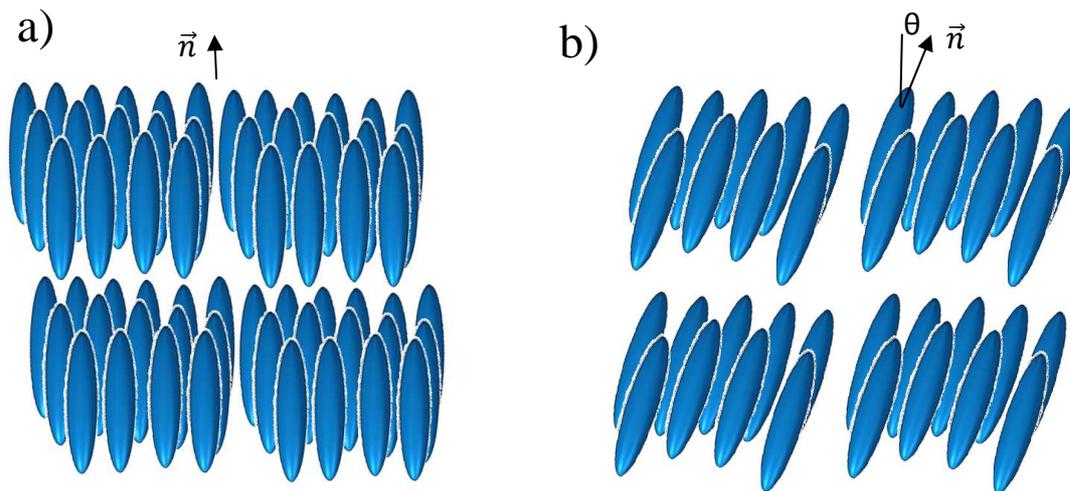


Figure 2 : Représentation schématique de a) la phase smectique A. b) de la phase smectique C. D'après [3].

Au sein de la phase smectique anticlinique (SmC_A), les molécules sont inclinées d'un angle θ par rapport à la normale aux couches comme pour les smectiques C mais cet angle est opposé d'une couche à l'autre (Figure 3).

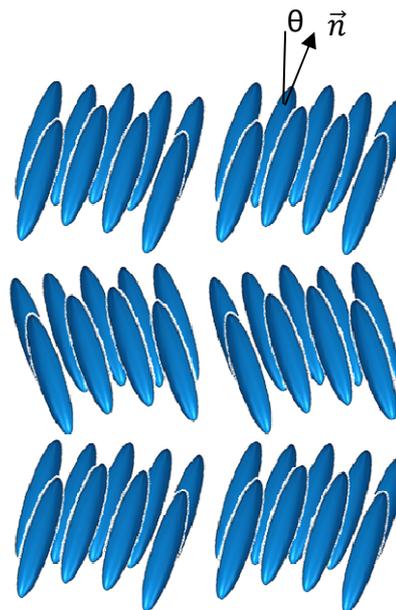


Figure 3 : Représentation schématique de la phase SmC_A . D'après [3].

5.1.4 Les phases cholestériques

Si les molécules à la base des phases nématiques sont chirales, ce qui était le cas des esters de cholestérol étudiés par Reinitzer, elles peuvent s'arranger de manière périodique en hélice. Les phases ainsi formées sont qualifiées de cholestériques. Elles sont caractérisées par leur pas « cholestérique » P_0 correspondant à la distance entre deux couches parallèles, une fois que les molécules ont fait un tour complet sur elles-mêmes (Figure 4). Les couches sont virtuelles et les hélices sont composées de plans superposés dont l'orientation des molécules (axe principal ou directeur) varie de façon continue perpendiculairement à l'axe de l'hélice.

Cet empilement rapproche les structures cholestériques de structures multicouches aux propriétés optiques intéressantes.

Le pas de l'hélice des cholestériques varie du dixième de micron à quelques dizaines de microns c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde du domaine visible et infrarouge. Cette caractéristique donne à cette phase des propriétés optiques utilisées pour différentes applications, en particulier une visualisation directe du gradient de température au sein d'un milieu donné. Cette particularité est utilisée dans les thermomètres frontaux à cristaux liquides. Le pas de l'hélice du cholestérique varie en fonction de la température : une élévation de température du milieu entraîne une diminution du pas de l'hélice ce qui conduit à un décalage vers les petites longueurs d'onde de la couleur de ce milieu.

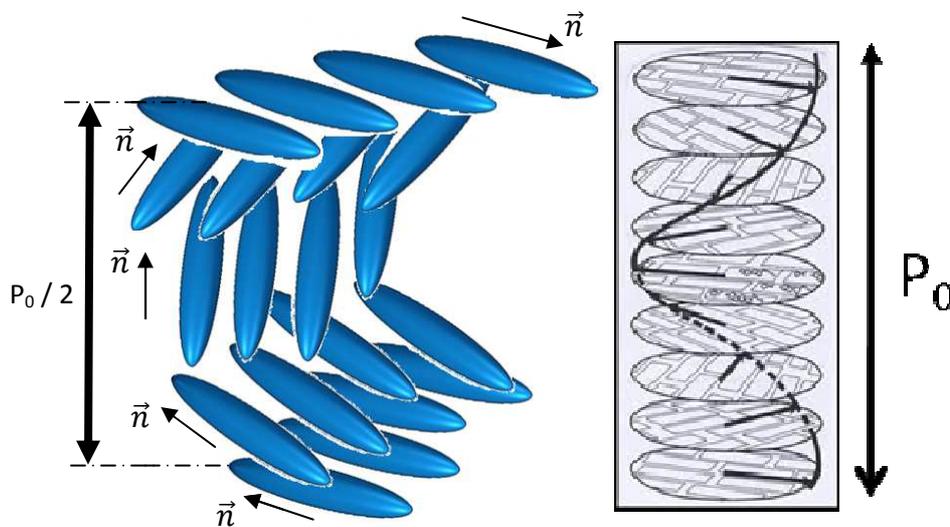


Figure 4 : Représentation schématique de la phase cholestérique. D'après [3].

5.1.5 Propriétés optiques des cristaux liquides

Outre la biréfringence remarquée en son temps par Lehmann, les mésophases cholestériques présentent une activité optique héritée du caractère chiral de leur construction : elles interagissent avec le rayonnement électromagnétique. Cette activité optique se manifeste par l'existence de phénomènes appelés pouvoir rotatoire [4], dichroïsme circulaire [5] et réflexion sélective [6] qui sont fonctions des paramètres structuraux des cholestériques et que je vais maintenant détailler.

a) Le pouvoir rotatoire

Lorsqu'une onde lumineuse monochromatique polarisée rectilignement traverse en incidence normale une cellule contenant des cristaux liquides cholestériques (ou plus généralement des smectiques chiraux), on mesure à la sortie de la cellule que la direction de polarisation de l'onde a tourné d'un angle θ par rapport à la direction d'entrée. Cette propriété de rotation optique appelée pouvoir rotatoire optique (PR), lorsqu'elle est ramenée à l'épaisseur de la solution traversée, résulte de l'arrangement hélicoïdal des molécules du cristal liquide. Elle fut évoquée pour la première fois en 1951 par De Vries [7] dans le cadre

des cholestériques puis généralisée en 1975 par Parodi [8] aux structures smectiques C chirales.

b) Le dichroïsme circulaire

Une cellule contenant des cholestériques absorbe différemment la lumière qui la traverse selon que la polarisation de l'onde est circulaire droite ou circulaire gauche. Ce phénomène appelé dichroïsme circulaire provient également de la structure hélicoïdale des cholestériques. Il a pour effet de donner deux spectres en transmission différents selon la polarisation de l'onde incidente utilisée⁴. Le dichroïsme circulaire, exprimé en pourcentage, est obtenu en mesurant l'intensité transmise pour une polarisation circulaire droite, I_D , puis pour une polarisation circulaire gauche, I_G , grâce à la formule [9] :

$$DC = \frac{I_G - I_D}{I_G + I_D} \quad (5.1)$$

c) La réflexion sélective

Les interactions entre la lumière incidente et les cellules contenant des cristaux liquides cholestériques dépendent fortement de la valeur du pas P de l'hélice cholestérique par rapport à la longueur d'onde du rayonnement incident mesurée dans l'air⁵ (λ_{inc}).

Quand λ_{inc} et P sont du même ordre de grandeur, un phénomène similaire à la réflexion de Bragg pour les phases cristallines apparaît. Les cholestériques présentent une réflexion sélective pour des longueurs d'ondes centrées sur $\lambda_{inc} = \lambda_{Bragg}$ et sur une largeur de bande $\Delta\lambda$ (toutes ces longueurs d'onde étant mesurées dans l'air). On peut alors relier λ_{Bragg} et $\Delta\lambda$ au pas de l'hélice du cholestérique et aux indices de réfraction de la cellule, par les formules suivantes [10] :

$$\lambda_{Bragg} = \bar{n} \times P \times \cos \omega \quad (5.2)$$

où \bar{n} est l'indice de réfraction moyen et ω l'angle entre le rayon incident et la normale aux substrats.

$$\Delta\lambda = \Delta n \times P \times \cos \omega \quad (5.3)$$

où Δn est la biréfringence.

5.2 Propriétés optiques des dépôts GLAD

Dès 1996, Robbie et al. [11] parviennent à produire des dépôts chiraux grâce à la technique GLAD. En établissant un parallèle avec les propriétés optiques des cristaux liquides cholestériques, ils déterminent la rotation optique induite par des films à structure hélicoïdale en MgF_2 , démontrant ainsi la possibilité de réaliser des films inorganiques possédant une activité optique grâce à la technique GLAD (Figure 5).

⁴ Pour un observateur qui reçoit l'onde, la polarisation est circulaire droite ou gauche selon qu'il voit le plan de polarisation tourner respectivement dans le sens des aiguilles d'une montre ou inversement.

⁵ La différence entre longueur d'onde dans l'air et dans le vide sera négligée dans toute la suite. On rappelle que la longueur d'onde d'un rayonnement dans le vide est égal à sa longueur d'onde dans un matériau multipliée par l'indice de ce matériau.

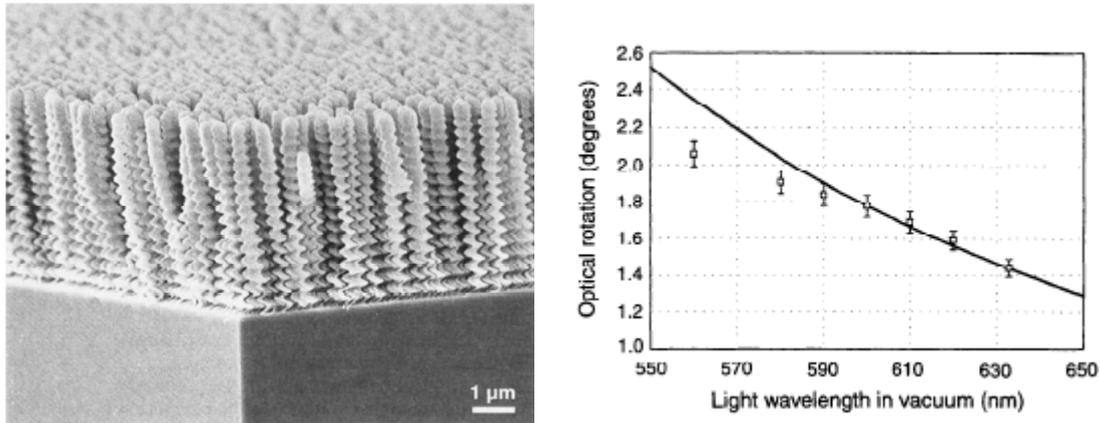


Figure 5 : Rotation optique en fonction de la longueur d’onde, de couches minces de MgF₂ constituées de 17,3 spires de pas $P = 360$ nm. La courbe tracée représente l’activité optique prédite par la formule de de Vries pour les cristaux liquides cholestériques [11].

En 1999, Robbie et al. [12] montrèrent que les dépôts à structures hélicoïdales en MgF₂, nanostructurés par GLAD peuvent présenter une transmission sélective de quelques pourcents, $\Delta T_{max} \approx 5,5\%$ (Figure 6). Les dépôts GLAD considérés étant habituellement des dépôts faiblement absorbants dans le domaine spectral d’étude, il est plus coutumier de parler dans ce cas de transmission sélective que de réflexion sélective.

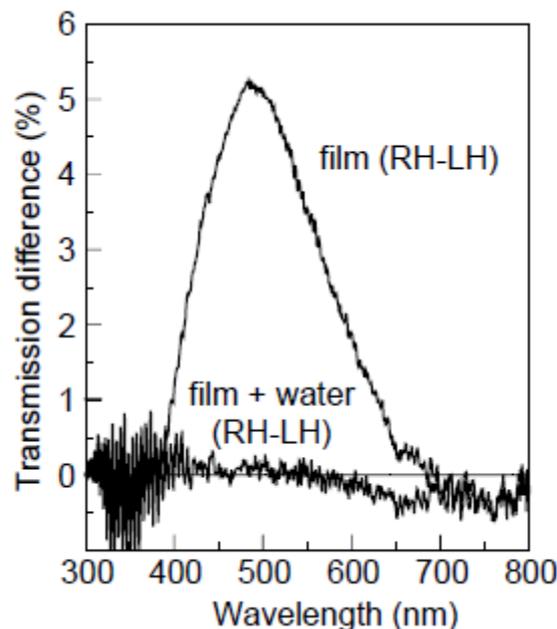


Figure 6 : Différence de transmission entre une onde lumineuse polarisée droite (RH) et une onde lumineuse polarisée gauche (LH) pour une couche mince de MgF₂ constituée de 15 spires hélicoïdales de pas $P = 350$ nm [12].

En 2004, van Popta et al. [13] proposent une étude de la transmission sélective et du pouvoir rotatoire optique de couches minces de spires hélicoïdales en TiO₂ réalisées par dépôt GLAD pour un angle de flux incident $\alpha = 85^\circ$. Si leurs travaux exposent des résultats intéressants concernant les propriétés optiques étudiées, ils ne présentent pas d’étude systématique de l’influence des paramètres géométriques des spires sur lesdites propriétés.

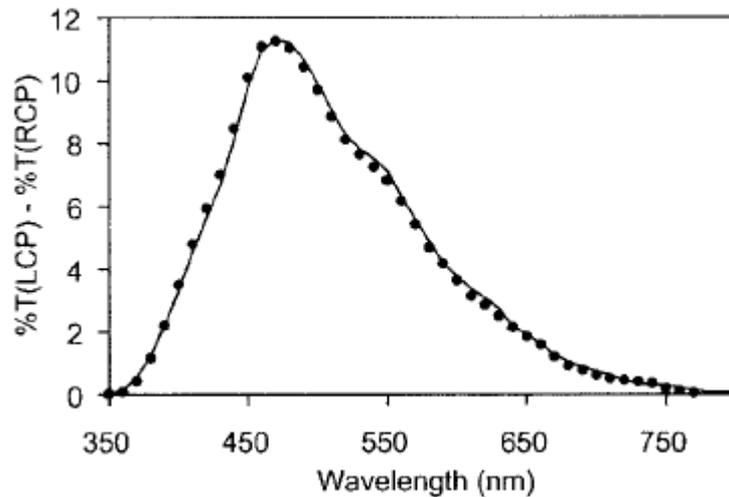


Figure 7 : Transmission sélective d'une couche mince de TiO_2 mesurée par spectrophotomètre (points) et par ellipsométrie spectroscopique (ligne). La couche mince est constituée de 5 spires hélicoïdales de pas $P = 275$ nm [13].

Les graphiques présentés dans l'article [13] montrent des courbes de transmission sélectives en triangle (Figure 7), centrée sur une valeur de longueur d'onde différente selon le pas des spires considérées. Cette forme est comparable à celles de l'article de Robbie et al. [12] qui étudiaient des spires hélicoïdales en MgF_2 déposées également grâce à la technique GLAD pour un angle de flux incident $\alpha = 85^\circ$ [14]. Toutefois, la comparaison entre les deux articles montre que l'utilisation de TiO_2 offre une amplitude de sélectivité plus grande (13% contre 5,5%) pour un nombre de spires déposées plus faible (5,37 contre 15) mais pour des pas de spires sensiblement équivalents (330 nm contre 350 nm). Or, l'article de van Popta et al. semble indiquer que pour des pas de spires comparables, la sélectivité des couches minces présentant des structures hélicoïdales devient plus importante à mesure que le nombre de spires déposées augmente. Ces résultats montrent que l'indice de réfraction du matériau déposé influence la valeur de sélectivité de la couche mince. En effet, les structures en TiO_2 d'indice de réfraction plus élevé ($n_{\text{TiO}_2} = 2,8$) possèdent une sélectivité plus grande que les structures en MgF_2 d'indice de réfraction plus faible ($n_{\text{MgF}_2} = 1,38$). Si l'article de van Popta et al. se contente de suggérer qu'une augmentation du pas, P , des spires déposées conduit à un décalage de la localisation du pic de sélectivité, λ_{pic} , vers les longueurs d'onde les plus élevées, l'article de Robbie et al. fournit une équation permettant d'expliquer ce phénomène :

$$\lambda_{pic} = \bar{n} \times P \quad (5.4)$$

où \bar{n} est défini comme l'indice de réfraction effectif du film. Il est calculé comme la somme des indices de réfraction du matériau et de l'air, chacun étant pondéré en fonction de son pourcentage de présence au sein de la couche mince.

On remarque que cette équation est équivalente à l'équation (5.2) pour un rayon incident normal au substrat ($\omega = 0^\circ$).

De même, Hodgkinson et al. [15] ont montré que la transmission sélective pour les milieux bianisotropes hélicoïdaux était située dans une bande dont la largeur était donnée par l'équation :

$$\Delta\lambda = P \times \Delta n \quad (5.5)$$

où Δn désigne la biréfringence linéaire locale.

On remarque là encore que cette équation est l'équivalent pour les couches minces nanostructurées de l'équation (5.3) correspondant aux cristaux liquides (pour $\omega = 0^\circ$).

5.3 Dichroïsme circulaire

Toader et John [16] ont montré que l'arrangement périodique de spires carrées disposées selon un réseau tétragonal conduisait à la production d'une structure possédant une bande interdite photonique large. De plus, les auteurs indiquent qu'il est possible de réaliser de telles structures grâce aux dépôts GLAD. Par la suite, Kennedy et al. [17] ont mis en lumière l'importance de la régularité des structures et de leurs distances intrinsèques, notamment le pas des spires et le paramètre du réseau, afin de modifier la largeur et la localisation de la bande interdite des structures obtenues grâce à la technique GLAD. Travaillant dans le domaine infrarouge, Kennedy et al. conjecturent qu'il est possible d'obtenir des cristaux photoniques possédant une bande interdite dans le domaine visible grâce à un choix adapté du pas, P , des spires déposées. Les spires carrées apparaissent ainsi comme des structures réalisables par dépôt GLAD aux propriétés optiques intéressantes dans le domaine visible.

Afin d'étudier l'activité optique des couches minces nanostructurées, j'ai modélisé un dépôt de structures hélicoïdales, nommées arbitrairement A, constituées de trois spires carrées superposées les unes aux autres, de rayon $r = 20$ nm, possédant un pas $P = 400$ nm et un angle de croissance $\beta = 40^\circ$. La couche mince possède de fait une épaisseur $e = 3 \times P = 1200$ nm. Le matériau utilisé pour modéliser les spires possède, dans l'ensemble du domaine visible, un indice de réfraction $n = 2,5$, simulant ainsi le dépôt d'oxyde de tungstène [18]. On définit par c le côté du carré correspondant à la projection des axes des 4 cylindres inclinés sur le plan (XY). Cette longueur est définie par :

$$c = \frac{P}{4} \times \tan \beta \quad (5.6)$$

Ainsi L , la longueur de chaque branche de spire est définie par :

$$L = \frac{c}{\sin \beta} \quad (5.7)$$

Chaque structure ainsi constituée est placée sur un nœud d'un réseau carré (Figure 8). Elle est séparée de ses voisines d'une distance S , prise égale à :

$$S = c + 2 \times r \quad (5.8)$$

Cette distance rend les structures hélicoïdales adjacentes sans toutefois qu'elles ne se touchent, ni ne se chevauchent. Dans l'étude suivante, ces paramètres sont respectivement fixés pour c et S à 84 nm et 124 nm.

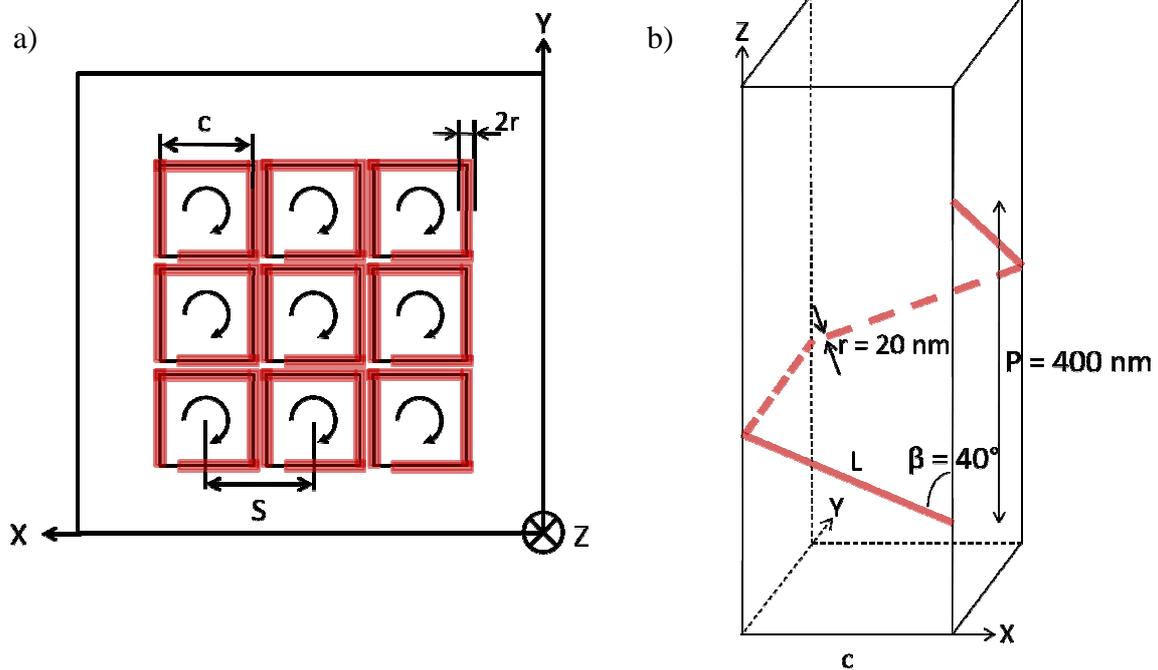


Figure 8 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré, b) par superposition de spires carrées.

Vues de dessus (i.e. depuis la source), les structures modélisées tournent dans le sens horaire, elles sont dites droites. La source lumineuse, polarisée circulairement dans le plan (XY), est placée dans la direction $-Z$ par rapport aux structures modélisées, à la limite des PML. L'onde lumineuse se propage donc dans la direction des Z croissants (Figure 9).

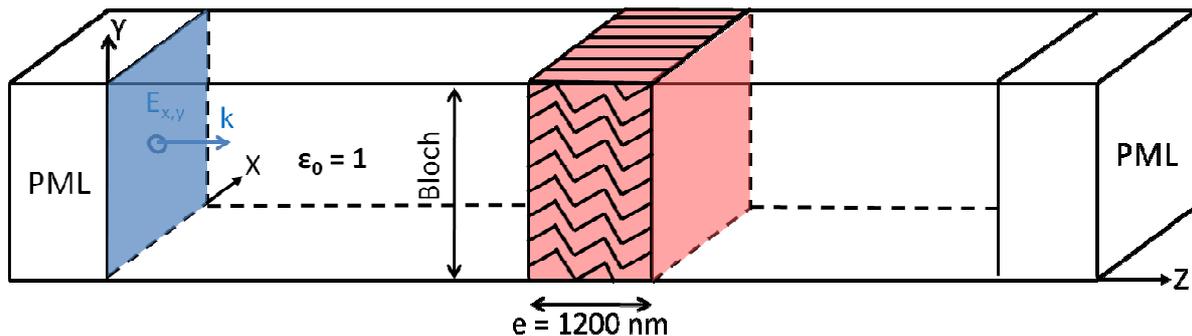


Figure 9 : Schéma d'implantation des structures A dans MEEP. La cellule de calcul est encadrée en Z par des couches absorbantes de type PML et en X et Y par des conditions aux limites périodiques de type Bloch.

Afin de déterminer si la couche mince modélisée possède une activité optique, les structures sont éclairées par une onde lumineuse dont la polarisation est, dans un premier temps, circulaire droite et dans un deuxième temps, circulaire gauche. Les structures présentent une activité optique si leurs réponses aux deux sollicitations précédentes n'est pas la même.

Par souci de comparaison, les spectres en transmission de chacune de ces modélisations sont tracés ensemble sur la Figure 10, où l'abscisse représente la longueur d'onde du rayonnement incident mesurée dans l'air.

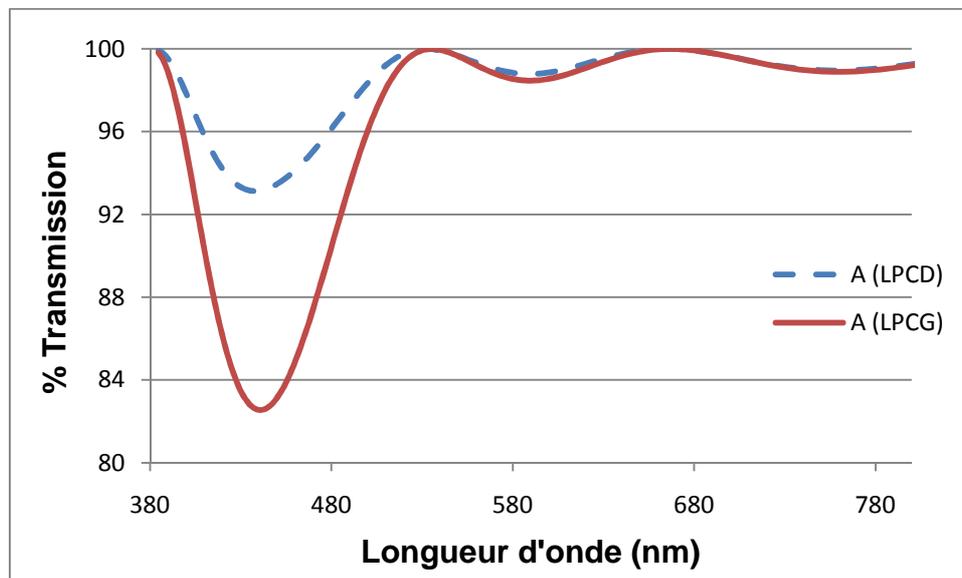


Figure 10 : Courbes en transmission des structures A selon l'état de polarisation de l'onde lumineuse : polarisation circulaire droite (LPCD) ou polarisation circulaire gauche (LPCG).

Le graphique montre immédiatement une réponse optique différente des structures selon l'état de polarisation de l'onde lumineuse envoyée sur la couche mince. Les deux courbes possèdent un minimum pour $\lambda = 441,2$ nm. Mais ce minimum est plus marqué dans un cas que dans l'autre. A une telle longueur d'onde, on remarque que les structures A, droites, transmettent plus facilement l'onde dont la polarisation tourne dans le même sens ($T_{LPCD\ min} = 93,1\%$) que l'onde dont la polarisation tourne dans le sens opposé ($T_{LPCG\ min} = 82,5\%$)⁶. Ces résultats sont en accord avec les données fournies par la littérature [19] , [20] qui présentent ce phénomène comme l'une des principales caractéristiques des couches minces à structures chirales en général et des couches minces à structures hélicoïdales en particulier. En effet, Park et al. [20] indiquent que les films à structures hélicoïdales transmettent préférentiellement l'un des états de polarisation de la lumière par rapport à l'autre. Par analogie avec les polariseurs métalliques, on peut conjecturer que l'on a probablement plus d'absorption quand le champ \vec{E} reste constamment dans la direction des

⁶ Une onde progressive plane monochromatique polarisée circulairement est dite, ici, droite (hélicité négative) si la direction de polarisation **vue depuis la source** tourne dans le sens horaire (vers la droite si on regarde le haut du cercle), que ce soit à un instant donné au fur et à mesure que le point d'observation s'éloigne de la source ou pour un lieu donné lorsque le temps augmente. Notons que suivant les communautés, la convention opposée peut également être utilisée (cf. http://en.wikipedia.org/wiki/Circular_polarization#Left.2FRight).

Dans MEEP, la source est ainsi définie :

Polarisation circulaire droite :

Amplitude E_x : (define ((my-amp1 sigma k) x)

(exp(- (* 0+2i pi (vector3-dot k x))/(vector3-dot x x) (* 2 sigma sigma))))

Amplitude E_y : (define ((my-amp2 sigma k) x)

(exp(- (* 0+2i pi (vector3-dot k x))(* 0+1i 1.570796327))/(vector3-dot x x) (* 2 sigma sigma))))

spires. Le sens de rotation détermine donc quel état de polarisation les structures transmettent préférentiellement.

La différence de valeur observée dans les spectres en transmission montre que les couches minces ainsi modélisées possèdent un dichroïsme circulaire puisqu'elles transmettent plus facilement un état de polarisation que l'autre. Les courbes permettent de mettre en évidence que les couches minces ainsi structurées possèdent une activité optique. J'ai utilisé la formule (5.1) afin de mesurer et ainsi quantifier le dichroïsme circulaire de la couche mince (Figure 11).

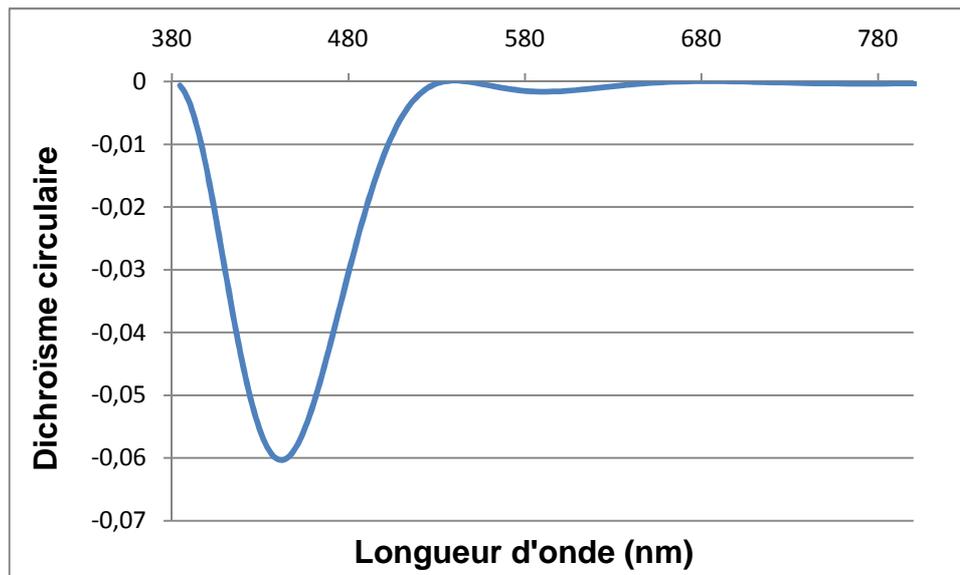


Figure 11 : Dichroïsme circulaire calculé pour les structures A.

La Figure 11 montre que la courbe du dichroïsme circulaire passe par un minimum ($DC_{min} = -0,06$). Ce maximum est évidemment localisé à la longueur d'onde du minimum de transmission des courbes de la Figure 10, c'est-à-dire $\lambda = 441,2$ nm. La valeur de ce maximum, sa localisation et son importance seront discutées par la suite notamment dans leur lien avec l'indice moyen de la couche mince, \bar{n} , et le pas P des structures modélisées. La Figure 11 confirme que les structures en spires carrées modélisées présentent une activité optique à travers l'existence en leur sein d'un dichroïsme circulaire.

5.4 Transmission sélective

Afin de caractériser l'atténuation observée au paragraphe précédent entre les deux courbes de la Figure 10, j'ai calculé pour les structures A la différence de transmission existant entre les deux états de polarisation circulaire, à savoir droite (LPCD) et gauche (LPCG). Ce calcul me permettra de caractériser la sélectivité fréquentielle des couches minces modélisées en mesurant notamment la localisation du pic de sélectivité et la valeur maximale de cette sélectivité. Cette différence est exprimée en pourcentage comme suit :

$$\% \Delta T = \%T(LPCG) - \%T(LPCD) \quad (5.9)$$

La courbe obtenue à partir des réponses spectrales des structures A est donnée dans la Figure 12.

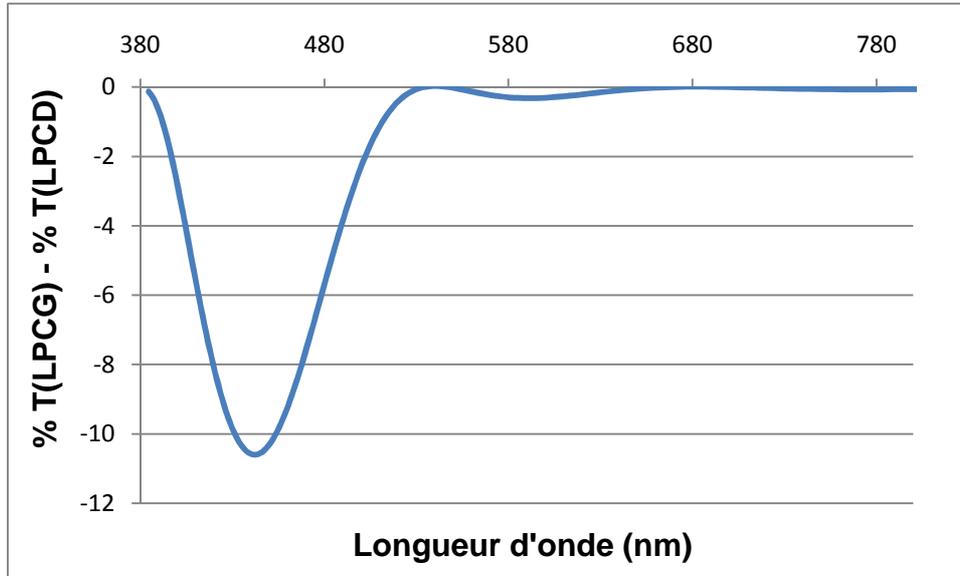


Figure 12 : Transmission sélective des structures A.

La courbe de sélectivité obtenue montre un minimum négatif ($\% \Delta T_{max} = -10,6 \%$) pour une localisation du pic de sélectivité $\lambda_{pic} = 441,2 \text{ nm}$. La courbe présente une allure triangulaire, autour de la valeur centrale, conforme aux données de la littérature sur des structures en forme de spires semblables [13]. Elle possède une largeur de bande $\Delta\lambda \approx 150 \text{ nm}$.

Afin de discuter la localisation du pic de sélectivité, j'ai repris la formule (5.4). Il sera ainsi possible de confronter la longueur d'onde obtenue grâce à cette formule aux résultats simulés obtenus pour les structures A. La longueur d'onde théorique est déterminée grâce à un indice moyen de la couche mince calculé à partir de la formule de Maxwell-Garnett (cf partie 4.2.3) :

$$\bar{n}^2 = n_{air}^2 \times \frac{n_{mat}^2(1 + 2q) + 2n_{air}^2(1 - q)}{n_{mat}^2(1 - q) + n_{air}^2(2 + q)} \quad (5.10)$$

Dans l'équation (5.10), n_{air} et n_{mat} représentent l'indice de réfraction respectivement de l'air et du matériau et q représente la fraction volumique occupée par le matériau, exprimée par :

$$q = \frac{V_{mat}}{V_{tot}} \quad (5.11)$$

où V_{mat} et V_{tot} désignent respectivement le volume occupé par le matériau et le volume totale des structures. Ces volumes sont exprimés en fonction des paramètres des spires modélisées (Figure 13).

$$V_{mat} = 4\pi r^2 L \quad (5.12)$$

$$V_{tot} = S^2 P \quad (5.13)$$

Pour la modélisation des structures A, j'ai obtenu un indice moyen $\bar{n}_A = 1,104$, grâce aux valeurs suivantes des paramètres :

$n_{air} = 1 ; n_{mat} = 2,5 ; r = 20 \text{ nm} ; L = 130,6 \text{ nm} ; S = 124 \text{ nm} ; P = 400 \text{ nm}.$

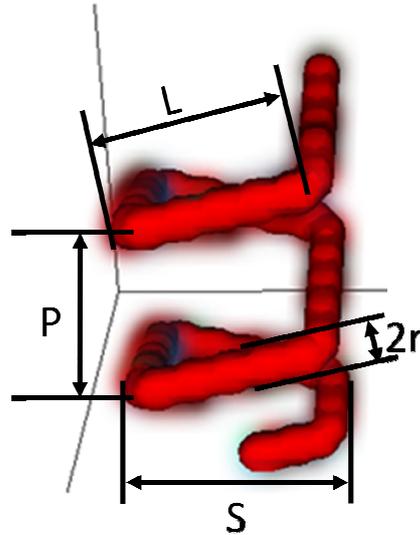


Figure 13 : Données géométriques des spires modélisées.

La formule (5.4) permet alors de prévoir une localisation du pic de sélectivité, $\lambda_{pic\ cal}$, à la longueur d'onde (dans l'air) :

$$\lambda_{pic\ cal} = 1,104 \times 400 = 441,6 \text{ nm} \quad (5.14)$$

Cette valeur est très proche de la valeur mesurée sur les spectres en transmission des structures modélisées, $\lambda_{pic\ mes} = 441,2 \text{ nm}$ ce qui confirme la similarité de comportement entre les structures A modélisées et les couches minces déjà étudiées par Robbie et al. [12]. L'indice de réfraction moyen et la formule (5.4) serviront ainsi de point de comparaison entre les différentes structures modélisées dans la suite de la thèse.

5.5 Pouvoir rotatoire

L'activité optique de la couche mince modélisée ayant été établie dans le paragraphe 5.3, j'ai cherché à mieux quantifier cette activité optique en mesurant son pouvoir rotatoire. Pour ce faire, une onde polarisée rectilignement selon l'axe X a été envoyée sur la structure. La polarisation de l'onde a été analysée en sortie des structures. Le schéma d'implantation de la simulation est donné à la Figure 14 ci-dessous :

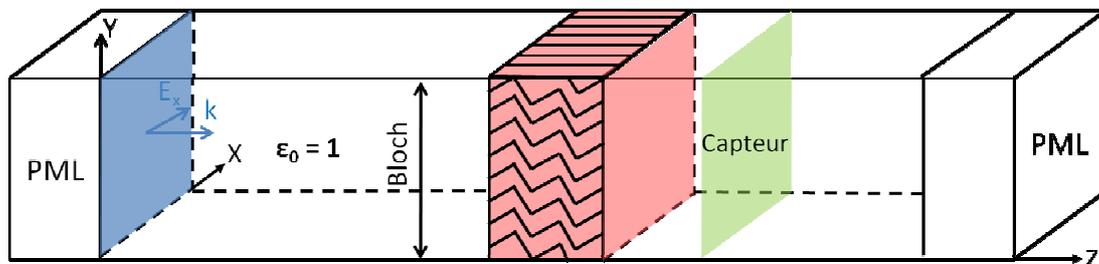


Figure 14 : Schéma d'implantation permettant le calcul du pouvoir rotatoire des spires modélisées dans MEEP. La cellule de calcul est encadrée en Z par des couches absorbantes de type PML et en X et Y par des conditions aux limites périodiques de type Bloch.

L'onde incidente étant polarisée selon l'axe X, la composante E_y du champ mesurée par le capteur est nulle. En présence de structures A, le capteur montre une composante E_y non nulle. La polarisation de l'onde a effectivement tourné d'un angle θ (Figure 15).

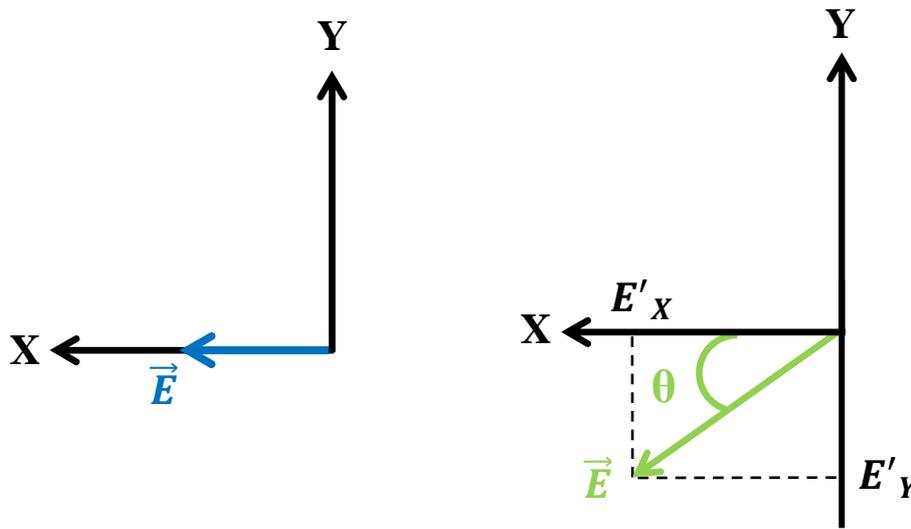


Figure 15 : Tracé du champ électrique E sur le capteur a) sans structure, b) avec structures.

Sans structure

$$\vec{E} = E_x \cdot \vec{e}_x$$

$$\vec{E} = \|\vec{E}\| \cdot \vec{e}_x$$

Avec structures

$$\vec{E} = E'_x \cdot \vec{e}_x + E'_y \cdot \vec{e}_y$$

$$\vec{E} = \|\vec{E}\| \cdot \cos \theta \cdot \vec{e}_x + \|\vec{E}\| \cdot \sin \theta \cdot \vec{e}_y$$

En calculant le rapport entre les composantes E'_y et E'_x fournies par le capteur, on obtient la tangente de l'angle θ de rotation, soit :

$$\frac{E'_y}{E'_x} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \tan \theta \quad (5.15)$$

On peut ainsi remonter à la valeur de l'angle θ dont a tourné la polarisation rectiligne du fait de la construction hélicoïdale des structures modélisées. Cet angle correspond à la rotation optique engendrée par les structures A.

J'ai déterminé les valeurs de l'angle θ pour différentes longueurs d'onde afin d'étudier la dispersion de la rotation optique des structures à spires carrées modélisées. Les résultats sont regroupés dans la Figure 16 suivante.

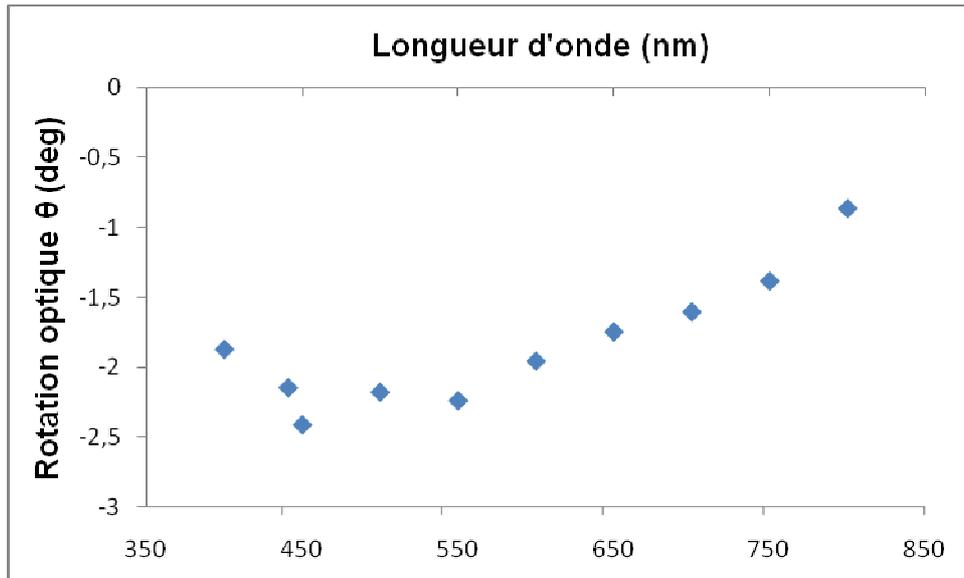


Figure 16 : Angle de rotation θ des structures A en fonction de la longueur d'onde de l'onde incidente.

Le graphique montre que les structures possèdent une rotation optique négative comprise entre $-0,9$ et $-2,5^\circ$ selon la valeur de la longueur d'onde considérée. La rotation observée est plus importante en valeur absolue pour les petites longueurs d'onde. Observée depuis le capteur, la rotation du plan de polarisation à travers les structures apparaît s'opérer dans le sens horaire, c'est-à-dire que la rotation optique s'effectue dans le même sens que le sens de rotation des spires, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux énoncés par Hawkeye et al. [21] et van Popta et al. [13].

De plus on observe un maximum de rotation en valeur absolue autour de la valeur du pic de sélectivité qui partage la dispersion en deux selon la valeur de la longueur d'onde. Pour $\lambda < \lambda_{pic}$, la rotation optique augmente avec la longueur d'onde tandis que pour $\lambda > \lambda_{pic}$ la rotation optique diminue au fur et à mesure que la longueur d'onde augmente. Afin de comparer ces résultats aux données présentes dans la littérature, j'ai calculé le pouvoir rotatoire, PR , des structures, grâce à la formule :

$$PR = \frac{\theta}{e} \quad (5.16)$$

où e représente l'épaisseur de la couche mince considérée, dans notre cas, $e = 1200$ nm.

Le calcul indique que le pouvoir rotatoire mesuré est comprise entre $0,8$ et $1,9$ $^\circ/\mu\text{m}$. A titre de comparaison, la puissance rotatoire du quartz cristallin, l'un des matériaux naturels exhibant la plus grande puissance rotatoire, est inférieure à $0,022^\circ/\mu\text{m}$ [22] tandis que les films de fluorine présente une valeur de $0,155^\circ/\mu\text{m}$ [23] et les cristaux liquides cholestériques une valeur de $0,35^\circ/\mu\text{m}$ [24]. Les travaux de van Popta et al. sur les propriétés optiques des couches minces hélicoïdales montrent que les couches minces constituées de spires possèdent un pouvoir rotatoire comprise entre 1 et $4^\circ/\mu\text{m}$ [13] pour un empilement de trois spires hélicoïdales en TiO_2 déposées par GLAD, chaque spire possédant un pas $P = 330$ nm.

Hodgkinson et al. [25] travaillant eux aussi sur des couches minces hélicoïdales en TiO_2 montrent que de telles couches minces constituées d'hélices droites exhibent une puissance rotatoire comprise entre $-0,1$ et $-1^\circ/\mu\text{m}^7$, plus précisément comprise entre $-0,1$ et $-0,4^\circ/\mu\text{m}$ pour quatre spires empilées de pas égal à 380 nm [15].

Nos résultats du pouvoir rotatoire obtenus à partir des structures modélisées sont en accord avec les travaux de van Popta et d'Hodgkinson sur le TiO_2 pour des pas de spires semblables. Les modélisations, tout comme les travaux expérimentaux précédemment cités, montrent des valeurs de puissance rotatoire pour les couches minces hélicoïdales supérieures aux matériaux étudiés classiquement (quartz, MgF_2 , phases cholestériques) ouvrant une voie prometteuse à des applications futures.

5.6 Propriétés chirales des spires

L'acide tartrique est un sous-produit de la vinification que l'on utilisait au début des années 1800 en teinturerie. Or, au moment de son élaboration, il arrivait qu'à la place de l'acide tartrique on obtienne quelque fois un autre acide : l'acide paratartrique. Jean-Baptiste Biot qui avait découvert la propriété de certaines substances organiques à modifier la polarisation de la lumière [26] arriva à la conclusion suivante : une solution d'acide tartrique ou de ses sels (tartrates) tourne le plan de la lumière polarisée la traversant alors qu'une solution de l'acide paratartrique ou de ses sels (paratartrates) ne produit pas cet effet bien que les deux composés aient la même formule chimique brute.

Louis Pasteur qui débutait alors sa carrière scientifique en tant que chimiste refusa de croire que « deux substances fussent aussi semblables, sans être tout à fait identiques ». Il reprit l'expérience menée par Biot et fit alors une découverte capitale pour le développement de la chimie moderne. Dans le tartrate, les cristaux présentent une dissymétrie toujours orientée de la même façon tandis que dans le paratartrate il coexiste deux formes de cristaux, qui « diffèrent seulement l'une de l'autre comme l'image dans un miroir diffère de l'objet qui l'a produit ». Pasteur remarqua que l'une des deux formes était identique à celle du tartrate. Il sépara alors un par un les deux sortes de cristaux présents dans le paratartrate et observa un effet de rotation du plan de polarisation de la lumière dans un sens opposé pour les deux échantillons.

Il s'agit de la première apparition de la notion de chiralité des molécules dans les publications scientifiques même s'il faudra attendre 1884 pour que Lord Kelvin, au cours d'une conférence donnée à Baltimore, introduise le terme de chiralité lui-même. Pour Lord Kelvin, le terme de chiralité s'applique à un objet dont l'image dans un miroir plan ne peut se superposer avec celui-ci comme c'est le cas pour les mains, par exemple. Une molécule chirale possède deux formes dites énantiomères : une lévogyre et une dextrogyre. Chaque énantiomère fait dévier le plan de polarisation de la lumière respectivement vers la gauche et vers la droite pour un observateur qui reçoit la lumière. Cette propriété vis-à-vis de la lumière polarisée fut démontrée par Fresnel en 1825 [27].

⁷ La différence de signe correspond à la différence de conventions utilisées par les auteurs afin de définir le sens de rotation des spires, droite ou gauche.

Pour des structures plus complexes que de simples molécules, on garde la même dénomination concernant les énantiomères. On parle alors de structure lévogyre lorsque la structure elle-même tourne vers la gauche et de dextrogyre lorsque la structure tourne vers la droite pour un observateur placé au-dessus d'elle et qui la décrit en allant vers le bas (Figure 17) ou encore qui tourne dans le sens inverse de la règle du tire-bouchon tenu de la main droite, quand on va du bas vers le haut, pour la structure lévogyre et dans le sens du tire-bouchon pour la structure dextrogyre. Cette convention a été conservée tout au long de ce travail de thèse.

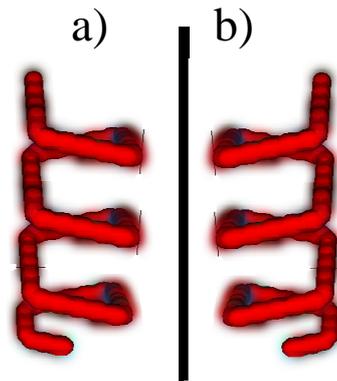


Figure 17 : Spires chirales modélisées sous MEEP a) structure lévogyre, b) structure dextrogyre.

La structure A utilisée précédemment afin d'étudier l'activité optique des couches minces tourne dans les sens des aiguilles d'une montre lorsqu'on la regarde par-dessus. Il s'agit donc de l'énantiomère dextrogyre du couple chiral.

Afin d'étudier l'influence de la chiralité sur la réponse optique des structures, j'ai modélisé une couche mince constituée de l'énantiomère lévogyre A*, structure chirale opposée des structures A modélisées auparavant. Les caractéristiques géométriques des structures A et A* sont rappelées dans le tableau 1 suivant.

Structure	Matériau	Nombre d'hélices superposées	Pas de l'hélice (nm)	Angle β (°)	Énantiomère
A	WO ₃	3	400	40	dextrogyre
A*	WO ₃	3	400	40	lévogyre

Tableau 1 : Caractéristiques des structures A et A* étudiées.

Pour chacune des structures, j'ai mesuré la réponse optique de la couche mince à une source polarisée circulaire alternativement droite puis gauche. La Figure 18 présente une comparaison croisée entre la réponse en transmission d'une couche mince composée de l'énantiomère A éclairée sous une polarisation circulaire donnée et une couche mince composée de l'énantiomère A* sous une polarisation circulaire différente.

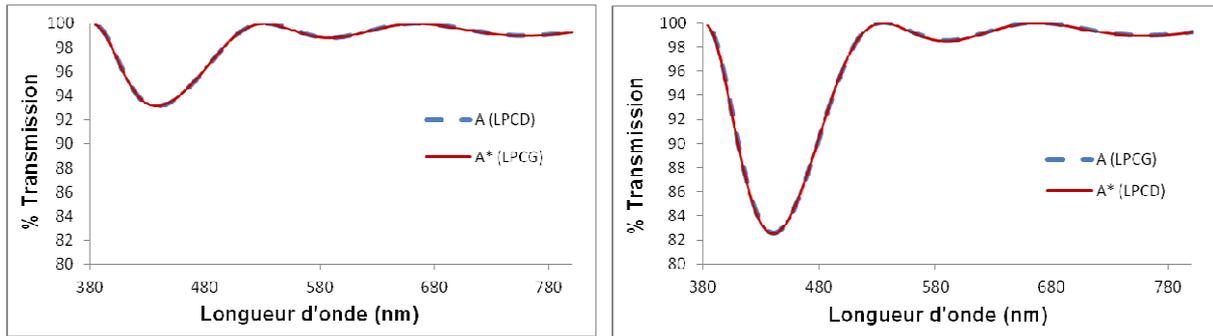


Figure 18 : Courbes en transmission des structures A et A* pour une polarisation de l'onde différente d'une structure à l'autre.

Les graphiques de la Figure 18 montrent clairement que la réponse spectrale en transmission de la structure A (respectivement A*) éclairée par une onde lumineuse polarisée circulaire droite est égale à la réponse spectrale en transmission de la structure A* (respectivement A) éclairée par une onde lumineuse polarisée circulaire gauche. En effet, les deux courbes se superposent en présentant les mêmes caractéristiques : localisation du minimum de transmission, valeur du minimum de transmission et largeur de bande. Ce phénomène est conforme aux données présentes dans la littérature concernant l'étude de deux énantiomères éclairés dans les conditions décrites précédemment [28].

L'utilisation de la formule (3.20) permet de calculer un écart entre les courbes des structures A et des structures A* égal à $\varepsilon = 1,2 \times 10^{-6} \%$. Ces résultats montrent que les structures A et A* modélisées constituent bien les deux énantiomères différents d'une même structure chirale et valident la valeur du paramètre de résolution de MEEP utilisé pour nos calculs.

En reprenant l'équation (5.9), j'ai tracé sur la Figure 19 la différence de transmission qu'il existe, pour un énantiomère donné, entre les deux réponses optiques des structures à une lumière polarisée circulairement droite et gauche afin de mesurer la réponse préférentielle de chaque structure.

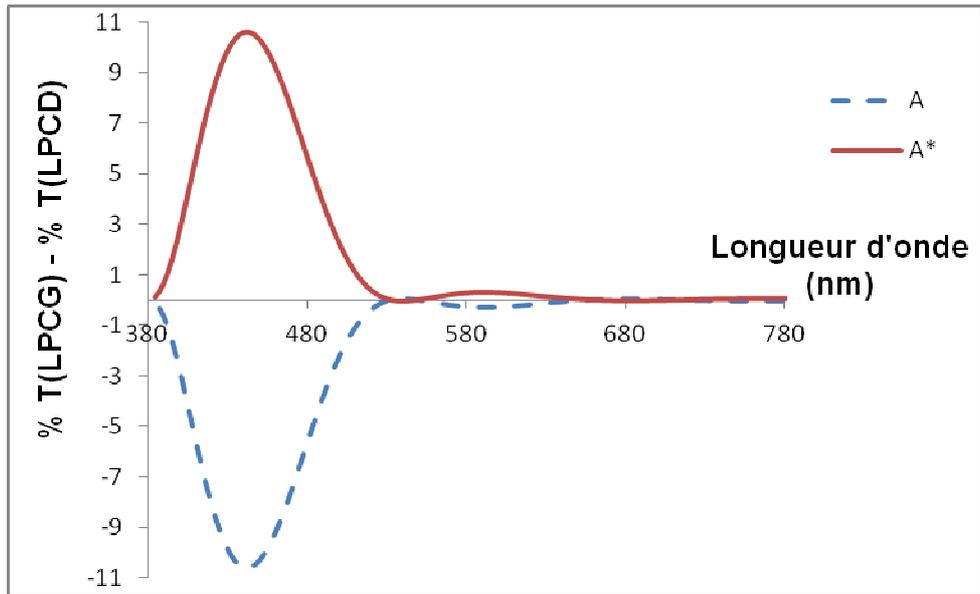


Figure 19 : Transmission sélective des structures A et A* permettant la mise en évidence du caractère chiral de leur constitution.

La Figure 19 montre une parfaite symétrie de comportement entre les structures A et A*, représentant chacun l'un des énantiomères de la paire chirale. En effet, la réponse préférentielle d'une couche mince composée de l'un des deux énantiomères A (respectivement A*) est l'opposée de la réponse préférentielle d'une couche mince composée de l'autre énantiomère A* (respectivement A). Ces résultats sont en accord avec les travaux expérimentaux publiés par Park et al. [28] et par van Popta et al. [13] pour des spires en TiO₂ déposées par GLAD (Figure 20).

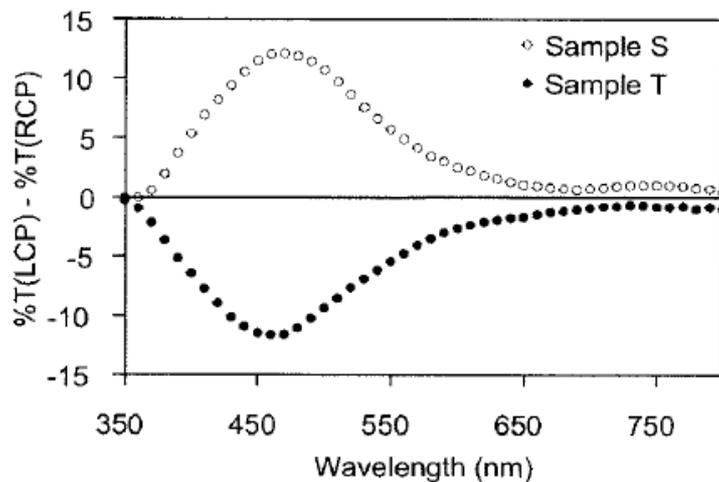


Figure 20 : Transmission sélective de deux films (S et T) à structures hélicoïdales en TiO₂ déposés par technique GLAD. Chaque structure est définie comme l'empilement de 3 spires de pas $P = 330$ nm, seul le sens de rotation des hélices change. Le film S est constitué de l'énantiomère dextrogyre tandis que le film T est constitué de l'énantiomère lévogyre [13].

J'ai repris les structures A et A* afin de calculer pour différentes longueurs d'onde, l'angle de rotation θ du plan de polarisation induit par chacun des énantiomères simulés (Figure 21).

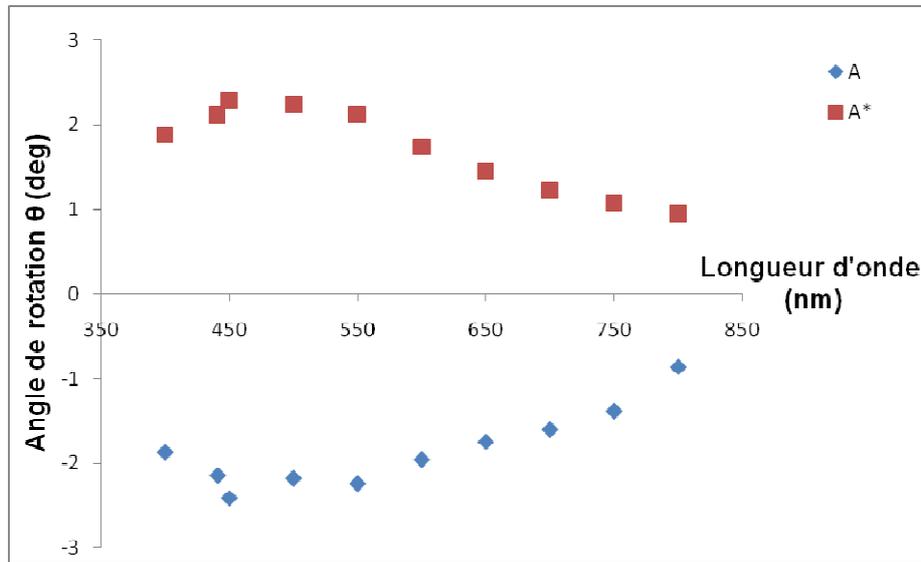


Figure 21 : Angle de rotation θ des structures A et A* en fonction de la longueur d'onde de l'onde incidente.

La Figure 21 montre que la structure A* possède une rotation optique positive comprise entre 0,9 et 2,5° : la direction de polarisation de l'onde tourne dans le sens antihoraire pour un observateur placé derrière le capteur qui observe la source à travers les structures. Ces résultats, symétriques des résultats mesurés pour les structures A, confirment le caractère énantiomorphe du rapport structurel existant entre les structures A et A*. Cette symétrie a déjà fait l'objet de plusieurs rapports notamment de la part de Robbie et al. [11] et de van Popta et al. [13].

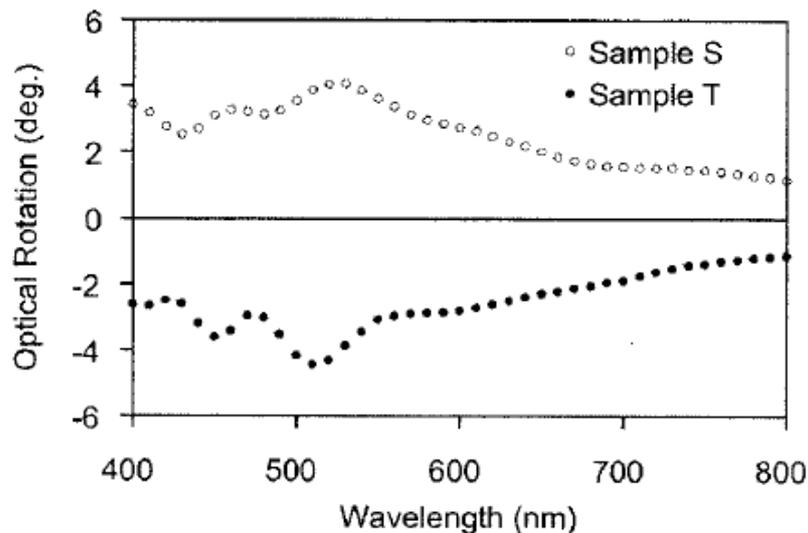


Figure 22 : Rotation optique exhibée par deux couches minces (S et T) dont les structures hélicoïdales en TiO₂ ont été déposées par technique GLAD. Chaque structure est définie comme l'empilement de 3 spires de pas $P = 330$ nm. Seul le sens de rotation des hélices change d'une couche mince à l'autre. Le film S est constitué de l'énantiomère dextrogyre tandis que le film T est constitué de l'énantiomère lévogyre [13].

Les courbes de rotation optique affichées par les structures simulées (Figure 21), tout comme les résultats expérimentaux extraits des travaux de van Popta et al. (Figure 22) ne correspondent pas aux courbes typiques obtenues pour un matériau chiral optiquement actif (Figure 23).

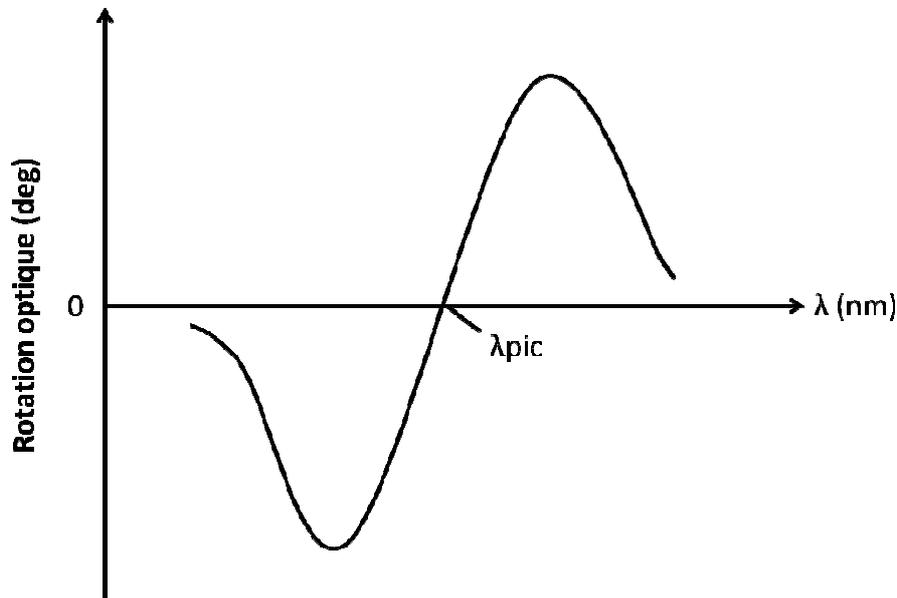


Figure 23 : Courbe de rotation optique typique des matériaux optiquement actifs.

En effet, contrairement aux cristaux liquides cholestériques [4, 29] et à de nombreux milieux bianisotropes hélicoïdaux [15, 30] les valeurs de rotation optique ne présentent pas de changement de signe dans la bande de transmission sélective, c'est-à-dire autour de $\lambda_{pic} = 441,2$ nm. Toutefois, l'ensemble des courbes présente des extréma locaux autour des valeurs de localisation des pics de sélectivité, c'est-à-dire dans la bande de transmission sélective. Ces extréma indiquent une dépendance de l'activité optique de la couche mince vis-à-vis de la localisation du pic de sélectivité, c'est-à-dire à travers la formule (5.4) vis-à-vis du pas P des structures. Les travaux de van Popta et al. [13] ainsi que ceux d'Hodgkinson et al. [15] ont montré que l'augmentation du pas P des spires modifiait la courbe de rotation optique. Cette augmentation tend à faire disparaître l'inversion de signe observée dans la bande de transmission sélective dans le cas des cristaux liquides pour faire tendre la courbe de rotation optique vers une simple fonction monotone.

Ainsi, les milieux bianisotropes hélicoïdaux et les cristaux liquides présentent de fait un intérêt, d'un point de vue de l'activité optique, plus important dans un domaine spectral de courte longueur d'onde : $\lambda < \lambda_{pic}$ pour les milieux bianisotropes hélicoïdaux et $\lambda \ll P$ pour les cristaux liquides.

Toutefois, Chandrasekhar [31] indique que pour des longueurs d'onde de l'ordre de grandeur du pas des phases cholestériques et dans le cadre de l'étude d'une couche mince, il est possible de donner une équation de la rotation optique, θ , engendrée par les cristaux liquides en fonction de la longueur d'onde :

$$\theta = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda} + C \quad (5.17)$$

où A , B et C sont des coefficients réels dépendant du matériau, à travers sa biréfringence, et des structures considérées, à travers leur pas.

J'ai calculé, grâce à Matlab, les courbes de tendance des valeurs observées sur la Figure 21. Les résultats sont donnés dans la Figure 24, les paramètres déterminant les courbes de tendance sont donnés dans le Tableau 2.

Structures	A	B	C
A	$2,07.10^6$	$-8,46.10^3$	6,35
A*	$-1,80.10^6$	$7,67.10^3$	-5,95

Tableau 2 : Coefficients A , B et C déterminant les courbes de tendance des angles de rotation exhibés par les structures A et A*.

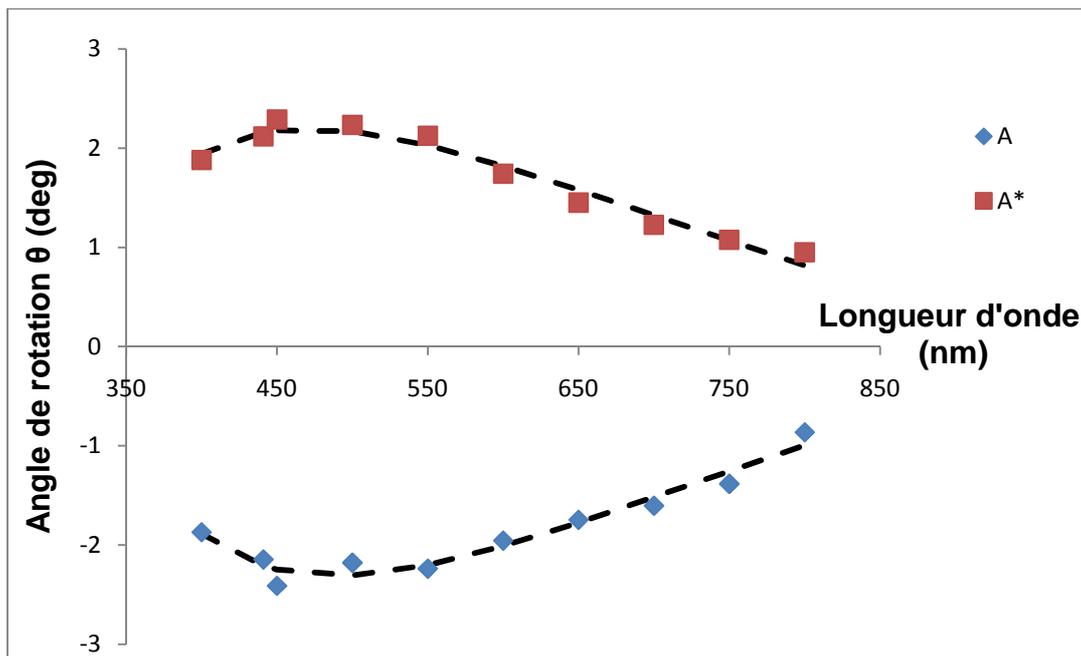


Figure 24 : Angle de rotation θ des structures chirales A et A* en fonction de la longueur d'onde. Les lignes en pointillés matérialisent les courbes de dispersion calculées par Matlab.

On remarque qu'il est possible d'appliquer l'équation de Chandrasekhar pour les cristaux liquides aux courbes de rotation optique des structures modélisées. Cette fois encore, les résultats obtenus grâce à la modélisation MEEP se rapprochent des données et des théories connues sur les cristaux liquides cholestériques, confirmant le parallélisme de comportement optique établi entre les deux.

Dans cette partie, la totalité des spires modélisées présente la forme dextrogyre de l'énantiomère. J'ai fait varier différents paramètres géométriques définissant les spires (le nombre N , l'angle de croissance β , le pas P des spires et la forme des spires) afin d'étudier l'influence de chacun d'entre eux sur la réponse optique de la couche mince et en particulier sur les caractéristiques de leur transmission sélective (localisation du pic, valeur du maximum). Afin de présenter des valeurs positives de sélectivité, j'ai calculé dans l'ensemble de ce paragraphe la transmission sélective comme :

$$\% \Delta T = \% T(LPCD) - \% T(LPCG) \quad (5.18)$$

5.7 Influence de l'indice de réfraction n

5.7.1. Variation de l'indice n

Dans l'ensemble des simulations précédentes, j'ai choisi d'implanter les structures avec un indice de réfraction $n = 2,5$ afin de modéliser la croissance de structures en WO_3 [18]. Toutefois, la méthode GLAD offre la possibilité de déposer un grand nombre de matériaux différents dont les indices de réfraction, n , sont très éloignés les uns des autres : MgF_2 ($n = 1,38$) [12], SiO_2 ($n = 1,46$) [32], ZrO_2 ($n = 2,1$) [33], Ta_2O_5 ($n = 2,2$) [34], Nb_2O_5 ($n = 2,4$) [35], TiO_2 ($n = 2,8$) [36]. Afin de couvrir le spectre des matériaux déposables grâce à la technique GLAD, j'ai étudié l'influence de l'indice de réfraction sur les propriétés de sélectivité optique des structures A. Ainsi, j'ai modélisé l'empilement de trois spires carrées droites de pas $P = 400$ nm et d'angle de croissance $\beta = 40^\circ$ dont chaque branche possède un rayon $r = 20$ nm. L'indice de réfraction du matériau utilisé pour l'implantation des structures varie de $n = 1,4$ à $3,5$. Chaque structure est placée sur un nœud d'un réseau carré (Figure 25). Elle est séparée de ses voisines d'une distance $S = 124$ nm.

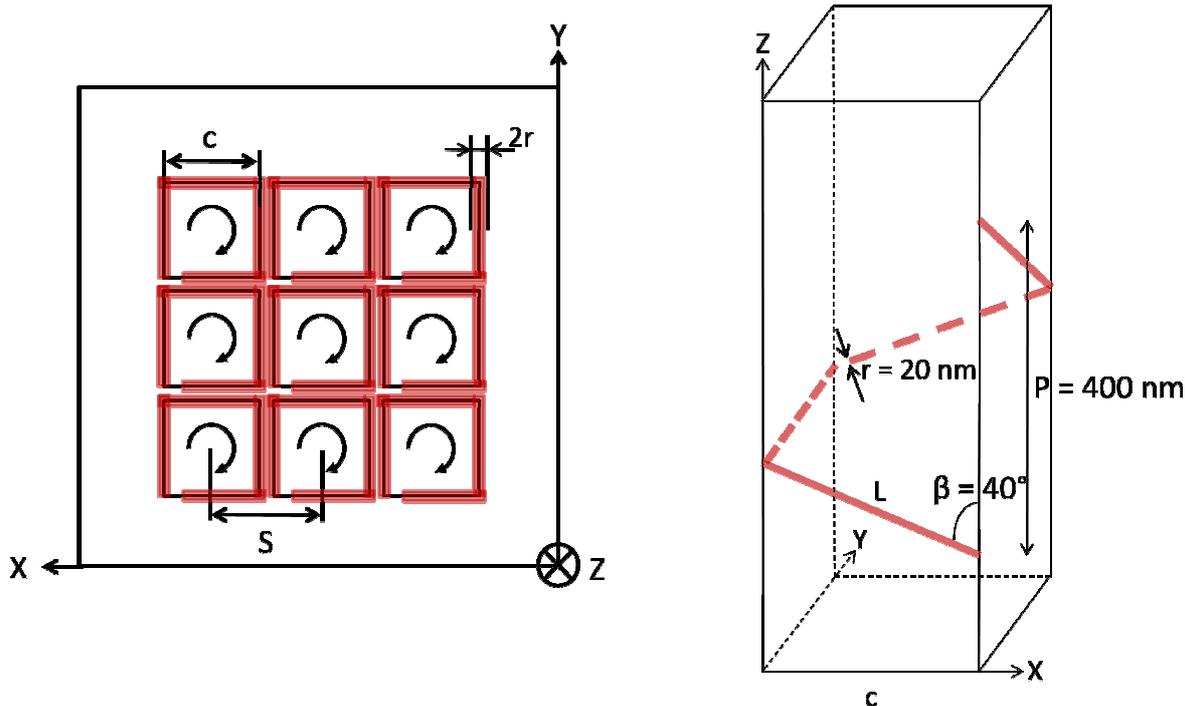


Figure 25 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré, b) par superposition de spires carrées droites.

J'ai repris l'implantation de calcul utilisée dans l'étude des propriétés optiques des structures A. La Figure 26 rappelle le schéma d'implantation utilisé ainsi que les positions respectives de la source polarisée circulairement, des structures hélicoïdales et des PML.

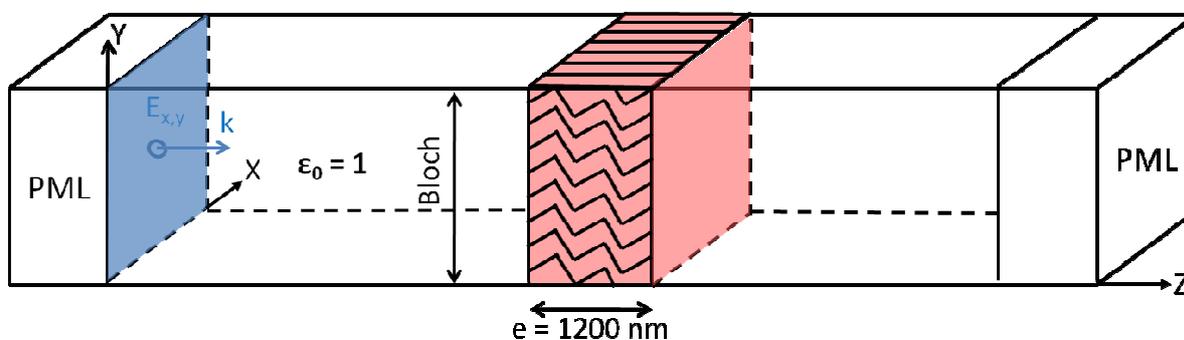


Figure 26 : Schéma d'implantation des structures dans MEEP. La cellule est encadrée en Z par des couches minces absorbantes de type PML et en X et Y par des conditions aux limites périodiques de type Bloch.

Pour chaque indice de réfraction modélisé, j'ai calculé les spectres en transmission des structures à une onde circulaire successivement droite et gauche. Grâce à la formule (5.18), j'ai ensuite calculé la différence existant entre les spectres en transmission issus de la polarisation gauche et ceux issus de la polarisation droite afin de déterminer la sélectivité de chaque couche mince modélisée. La Figure 27 regroupe les résultats en fonction de l'indice de réfraction du matériau modélisé.

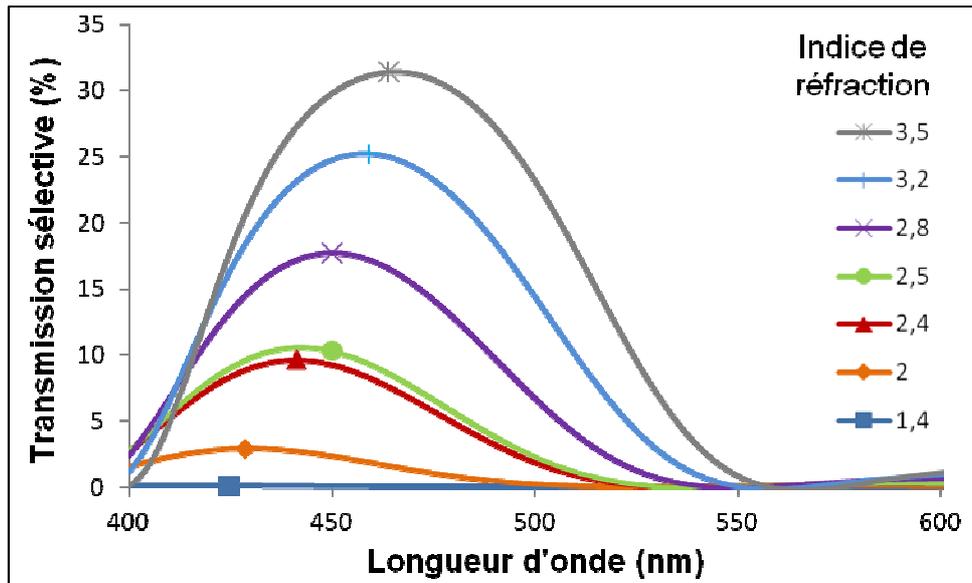


Figure 27 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction de l'indice de réfraction n du matériau constituant les spires.

La Figure 27 montre la difficulté d'observer un pic de sélectivité pour des structures dont l'indice de réfraction du matériau est trop faible, ainsi on mesure $(\% \Delta T_{max})_{n=1,4} = 0,1 \%$. Pour des indices de réfraction supérieurs, le pic de sélectivité apparaît plus nettement, le maximum augmentant avec l'augmentation de l'indice de réfraction du matériau. On constate également que cette augmentation s'accompagne d'un élargissement de la bande de transmission sélective. Ces résultats sont en accord avec l'étude expérimentale menée par Park et al. sur le comportement comparé de structures hélicoïdales en ZrO_2 , Ta_2O_5 et TiO_2 [20] qui obtenaient pour des dépôts de 5 spires continues sous un angle de flux incident $\alpha = 60^\circ$ un maximum respectivement autour de 8 %, 16% et 23%. Pour les mêmes dépôts, les courbes de transmission sélective présentent approximativement une largeur respective de 120 nm, 100 nm et 80 nm.

J'ai examiné l'évolution du maximum de sélectivité ainsi que de sa localisation en fonction de la valeur de l'indice de réfraction du matériau constitutif des spires sur les graphiques de la Figure 28.

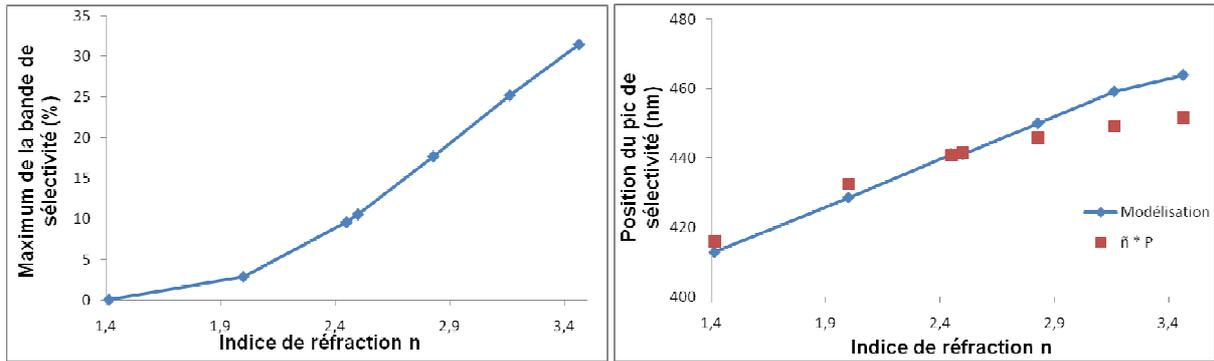


Figure 28 : Influence de l'indice de réfraction n du matériau constituant les spires sur a) la hauteur et b) la position de la bande de sélectivité. Les points rouges matérialisent les valeurs de $\lambda_{pic} = \bar{n} \times P$ calculées grâce à la formule (6.1).

La Figure 28 a) confirme l'augmentation du maximum de sélectivité à mesure que l'indice de réfraction augmente. Ce maximum passe en effet de $(\% \Delta T_{max})_{n=1,4} = 0,1 \%$ à $(\% \Delta T_{max})_{n=3,4} = 31,5 \%$. Les travaux menés par van Popta et al. ont également permis de mettre expérimentalement en évidence cette amélioration de la sélectivité en transmission des couches minces à structures hélicoïdales avec l'augmentation de l'indice de réfraction du matériau diélectrique déposé [13]. Il apparaît donc clairement que l'on a intérêt à augmenter l'indice du matériau constituant les spires pour augmenter la sélectivité des couches minces.

La Figure 28 b) montre que la position du pic de sélectivité a tendance à se décaler vers les plus grandes longueurs d'onde à mesure que l'indice de réfraction du matériau augmente. Comme évoqué dans la thèse de van Popta [37], l'augmentation de l'indice de réfraction du matériau a pour effet d'augmenter l'indice de réfraction moyen des couches minces modélisées, les structures étant conservées d'une modélisation à l'autre. Ainsi, l'indice de réfraction moyen de la couches mince évolue entre $\bar{n} = 1,04$ et $\bar{n} = 1,13$ lorsque l'indice de réfraction du matériau évolue entre $n = 1,4$ et $n = 3,5$. Or, durant l'intégralité de cette étude, le pas P des spires a été conservé constant à $P = 400$ nm. Ainsi, d'après l'équation (5.4), l'augmentation de l'indice de réfraction du matériau doit conduire la localisation du pic de sélectivité à se décaler vers les plus grandes longueurs d'onde. J'ai représenté, en rouge, sur la Figure 28 b) les valeurs théoriques de localisation du pic de sélectivité fournies par cette équation. On constate que les valeurs issues de la modélisation suivent la même tendance que les valeurs théoriques. Toutefois, si l'accord semble bon pour des indices de réfraction du matériau inférieur à 3, on constate une légère divergence entre les deux séries de valeur pour des indices de réfraction supérieurs à 3. Pour $n = 2,8$, on mesure un écart de 5 nm entre les valeurs issues de la modélisation et les valeurs théoriques alors que cet écart augmente à 12 nm pour $n = 3,5$. La divergence constatée entre valeurs modélisées et valeurs théoriques oblige, cette fois encore, à se poser la question de l'exactitude de la formule (5.10) permettant le calcul de l'indice de réfraction moyen des couches minces. En effet, l'indice de réfraction moyen augmentant avec l'indice de réfraction des structures et avec la fraction volumique occupée par le matériau. Une mauvaise estimation de la quantité de matière présente au sein de la structure conduit à une mésestimation de l'indice de réfraction moyen qui s'accroît avec l'augmentation de l'indice de réfraction du matériau ce qui pourrait expliquer les écarts

constatés pour des indices de réfraction élevés. Néanmoins, la formule (3.20) donne une valeur d'écart $\varepsilon = 2\%$ seulement, pour l'ensemble des données présentes sur la Figure 28 b).

A noter que le dioxyde de titane (TiO_2) figure parmi les matériaux « déposables » grâce à la technique GLAD possédant l'indice de réfraction le plus élevé, $n_{\text{TiO}_2} = 2.8$. Pour cette raison, il est d'ailleurs le matériau le plus souvent utilisé dans les études des propriétés optiques des couches minces nanostructurées.

5.7.2. Structures inverses

J'ai étudié la possibilité de modéliser grâce à MEEP la structure inverse aux structures A étudiées précédemment, ces structures inverses sont notées A^\dagger dans la suite du chapitre. Si les structures A sont définies par des spires carrées droites dont les branches sont constituées d'un matériau d'indice de réfraction $n = 2,5$ en croissance au sein d'un volume d'air d'indice de réfraction $n = 1$, les structures A^\dagger sont définies par des spires carrées droites dont les branches sont constituées d'un matériau d'indice de réfraction $n = 1$ au sein d'un volume de matériau d'indice $n = 2,5$ (Figure 29).

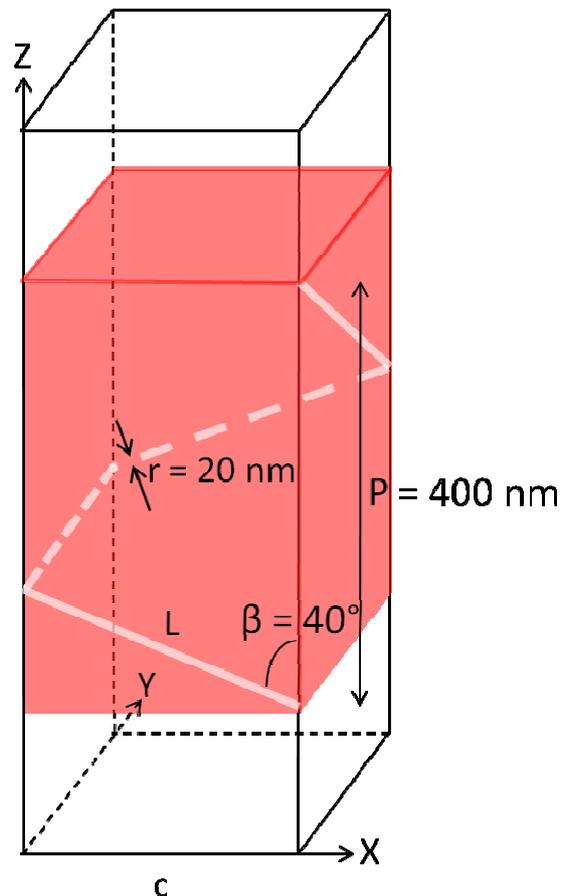


Figure 29 : Organisation structurale des couches minces constituées des structures A^\dagger .

L'implantation des structures A^\dagger au sein de la cellule de calcul dans MEEP s'effectue selon le schéma de la Figure 26. Les structures A^\dagger sont éclairées par une onde lumineuse dont la polarisation est, dans un premier temps, circulaire droite puis dans un deuxième temps, circulaire gauche.

J'ai tracé sur la Figure 30 les spectres en transmission des structures A^\dagger en réponse à chacune des polarisations de l'onde évoquées. Par souci de comparaison, j'ai également tracé, en pointillés sur la Figure 30, les spectres en transmission des structures A.

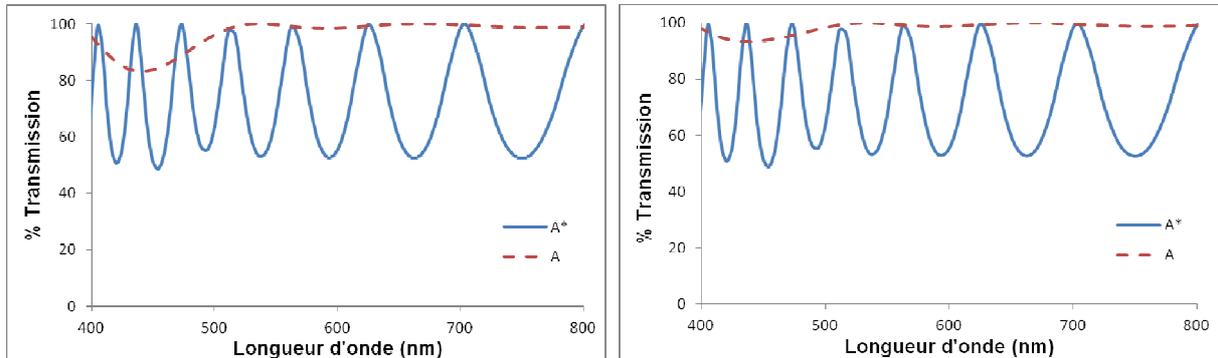


Figure 30 : Courbes en transmission des structures A et A^\dagger pour une polarisation de l'onde différente a) circulaire gauche et b) circulaire droite.

On observe un comportement similaire des structures aux deux états de polarisation. Ainsi, les spectres présentent un nombre d'interférences plus important que les spectres des structures A. On remarque également qu'il existe un minimum de transmission pour chaque état de polarisation localisé à peu près à la même longueur d'onde, λ_{pic} , que le minimum de transmission des structures A. J'ai calculé, grâce à la formule (5.18), la différence de transmission existant pour les structures A^\dagger entre l'état de polarisation gauche et l'état de polarisation droite. J'ai tracé le résultat sur la Figure 31.

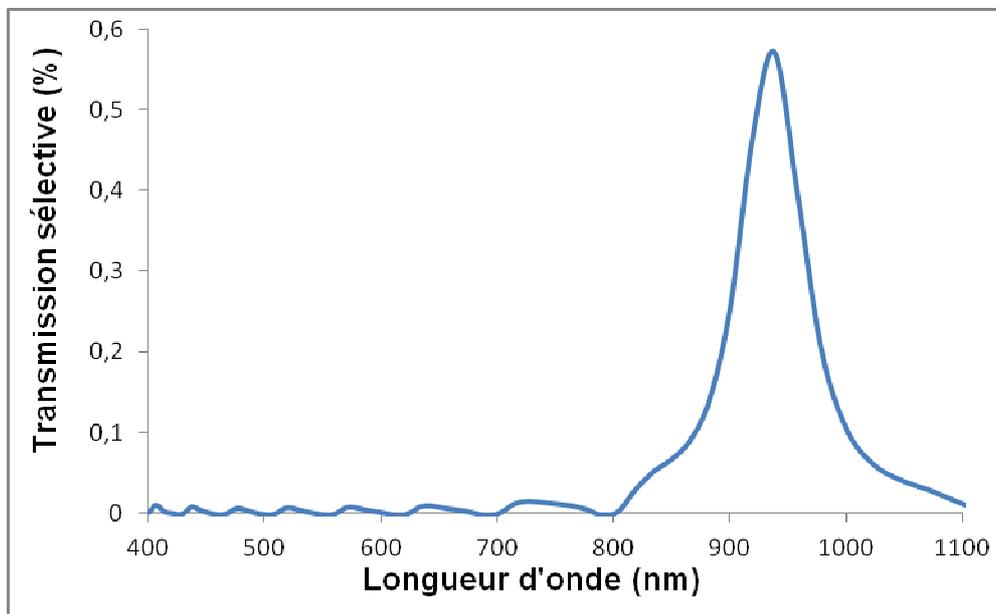


Figure 31 : Transmission sélective des structures A^\dagger .

La Figure 31 ne montre aucun pic de sélectivité à la longueur d'onde $\lambda_{pic A}$ mais un pic de sélectivité très faible, localisé à une longueur d'onde différente $\lambda_{pic A^\dagger}$. La modélisation indique une valeur $\lambda_{pic A^\dagger} = 938 \text{ nm}$. L'utilisation de la formule (5.4) permet de calculer que

la localisation de la bande de transmission pour de telles structures est située à 938,3 nm. On remarque la bonne similitude de comportement entre les structures modélisées et l'expression théorique utilisée jusqu'à présent. Dans la pratique, ces structures ont été utilisées pour tenter de réaliser des cristaux photoniques réalisés grâce à la technique GLAD [16, 38, 39]. Les résultats des différentes études montrent que pour un ensemble de paramètres de définition donné, les structures inverses présentent des bandes interdites plus larges. Cette étude montre que MEEP offre la possibilité de modéliser de telles structures.

J'ai repris les résultats de la Figure 30 pour tracer les spectres en transmission des structures A† en fonction de la fréquence.

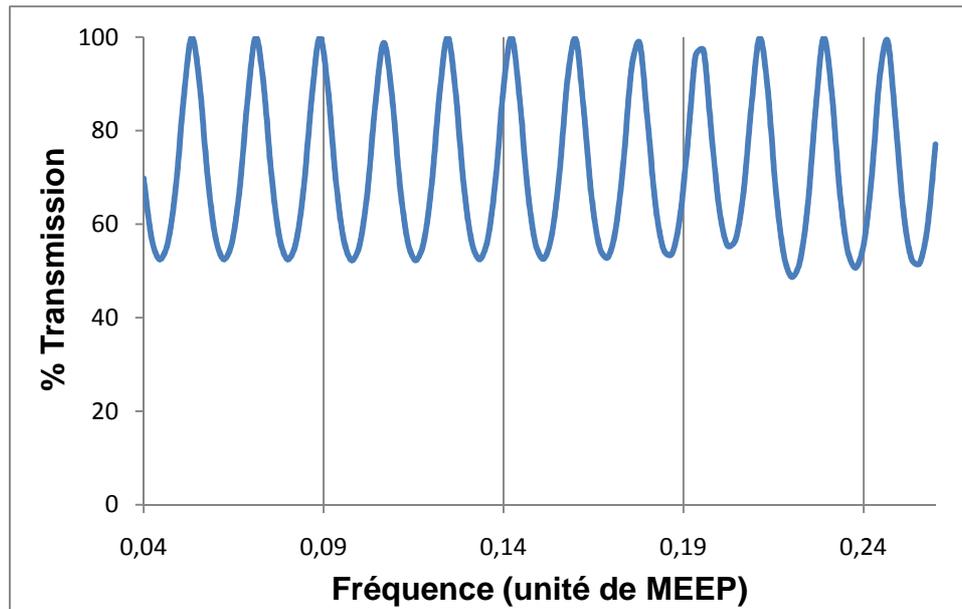


Figure 32 : Courbe en transmission des structures A† pour une onde polarisée circulaire gauche.

La Figure 32 montre que le spectre ainsi tracé est périodique en fréquence. Le calcul des franges d'interférences indique que :

$$2\bar{n}e = p\lambda = \frac{p}{\nu} \quad (5.19)$$

où \bar{n} , e , p , λ et ν représente respectivement l'indice moyen de la couche mince, l'épaisseur de cette dernière, l'ordre d'interférence, la longueur d'onde et ν la fréquence. L'ensemble de ces données est exprimé en unité de MEEP.

La fréquence, ν , s'exprime donc comme :

$$\nu = \frac{p}{2\bar{n}e} \quad (5.20)$$

En différenciant la formule (5.20) sur deux ordres successifs, pour lesquels on a donc $\Delta p = 1$, on obtient :

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{2\bar{n}e} = \frac{1}{2\bar{n}e} \quad (5.21)$$

La Figure 32 permet de calculer une valeur moyenne de Δv déterminé à partir de l'ensemble du domaine tracé :

$$\Delta v = \frac{2,55 \cdot 10^{-1} - 4,44 \cdot 10^{-2}}{12} = 1,8 \cdot 10^{-2} \quad (5.22)$$

Ce qui nous permet de calculer l'indice moyen de la structure, pour une épaisseur de couche mince modélisée $e = 12$:

$$\bar{n} = \frac{1}{2\Delta v e} = 2,31 \quad (5.23)$$

La formule de Maxwell-Garnett indique un indice moyen $\bar{n} = 2,35$ pour les couches minces ainsi modélisées. On constate que les deux valeurs sont proches l'une de l'autre validant ainsi l'étude menée dans cette partie.

5.8 Influence des paramètres géométriques

5.8.1 Influence du nombre de spires modélisées

J'ai commencé par étudier l'influence du nombre de spires déposées sur la sélectivité fréquentielle des couches minces. Pour ce faire, j'ai modélisé le dépôt de spires carrées possédant un pas $P = 400$ nm et un angle de croissance $\beta = 40^\circ$ en faisant varier le nombre de spires déposées de 1 à 9. Les résultats concernant la sélectivité fréquentielle de ces structures sont regroupés dans la Figure 33.

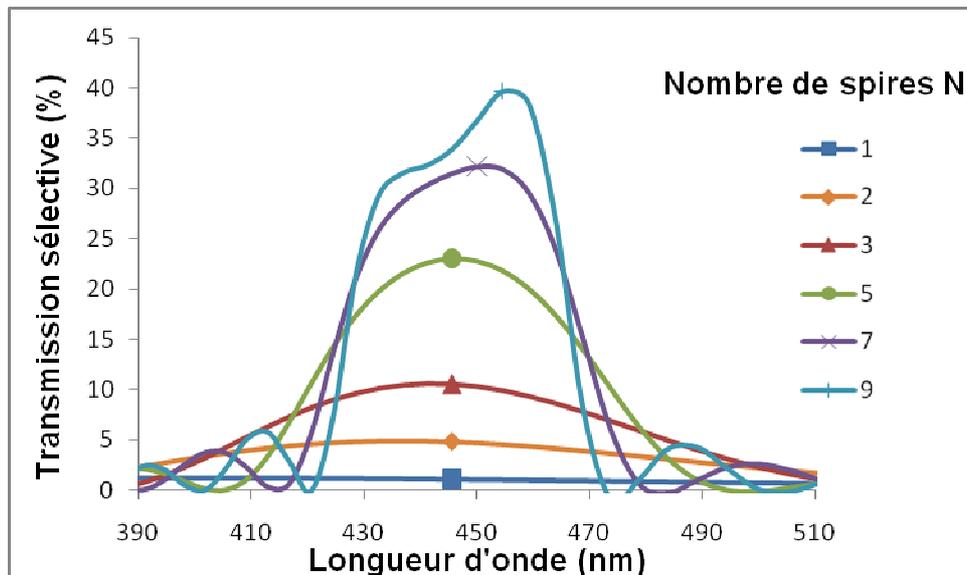


Figure 33 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction du nombre N de spires superposées.

La Figure 33 montre la nécessité de déposer un nombre minimum de spires afin de voir apparaître nettement la réponse préférentielle de la couche mince. La modélisation d'une

ou de deux spires présente tout de même une transmission sélective mais cette valeur reste faible voire très faible notamment en vue d'applications futures. En effet, $(\% \Delta T_{max})_{N=1} = 1,2 \%$ et $(\% \Delta T_{max})_{N=2} = 5\%$. À partir de la modélisation de 3 spires empilées, on commence à voir une valeur de maximum de sélectivité intéressante, $(\% \Delta T_{max})_{N=3} = 10,6\%$. De plus pour N supérieur à 3, on observe que la largeur de la bande de transmission sélective tend à se stabiliser sur une fenêtre spectrale de l'ordre de 40 nm. Cette stabilisation s'explique si on considère la formule (5.5) qui indique que la largeur de la bande de transmission dépendait uniquement du pas des structures et de leur biréfringence. Ces deux paramètres ne variant pas, dans le cadre de cette étude, d'une simulation à l'autre il est logique de s'attendre à ce que l'ensemble des courbes présentent la même largeur de bande de transmission. Dans la pratique, on s'aperçoit que ce fait ne se produit que pour des empilements de 3 spires minimum.

Cette valeur de bande de transmission est en accord avec les bandes de transmission mesurées pour différents films possédant des structures hélicoïdales réalisées avec différents matériaux et notamment en TiO_2 [19, 28, 40, 41].

J'ai ensuite examiné l'évolution du maximum de sélectivité et de la localisation de ce maximum en fonction du nombre de spires déposées, sur les graphiques de la Figure 34.

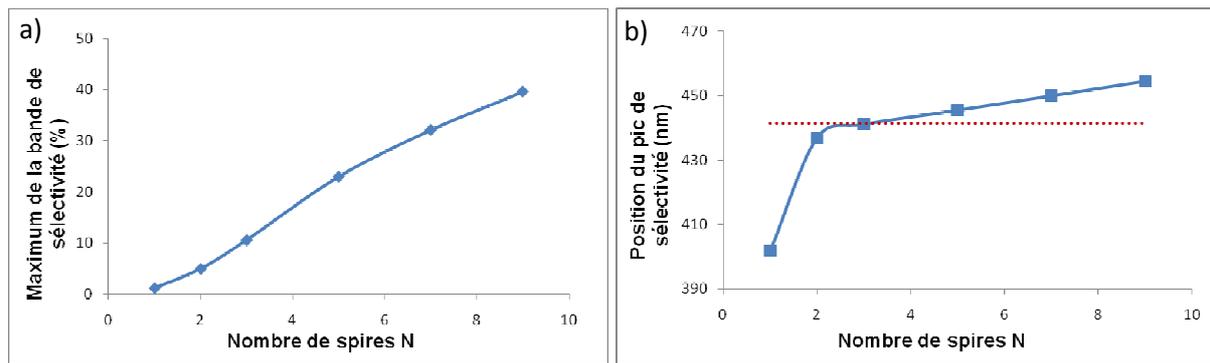


Figure 34 : Influence du nombre N de spires modélisées sur a) la hauteur et b) la position de la bande de sélectivité. Les pointillés matérialisent les valeurs de $\lambda_{pic} = \bar{n} \times P$ calculées grâce à la formule (5.4).

Les courbes de la Figure 34 ont confirmé la différence de comportement qui existe entre la simulation d'une ou deux spires et les simulations comportant des structures constituées d'un nombre N de spires supérieur ou égal à 3. Des études portant sur l'influence de $\frac{e}{P}$, le rapport entre l'épaisseur e de la couche mince et le pas P des spires, c'est-à-dire sur l'influence du nombre de structures, ont montré qu'au-delà d'une certaine valeur seuil du nombre N la sélectivité devenait clairement évidente [42] puis augmentait à mesure que la valeur du rapport augmentait [13, 15].

J'ai repris l'équation (5.4) afin de déterminer la position moyenne théorique du pic de sélectivité. Cette position est représentée en pointillé sur la Figure 34 b). On observe que pour $N < 3$, on obtient $\lambda_{pic\ mesuré} < \lambda_{pic\ théorique}$ tandis que cette tendance s'inverse pour $N > 3$.

De plus, la Figure 34 b) montre que la position du pic de sélectivité a tendance à se décaler à mesure que le nombre N augmente. On mesure ainsi une augmentation de 13 nm entre $(\lambda_{pic})_{N=3}$ et $(\lambda_{pic})_{N=9}$. Ce décalage, observé expérimentalement sur d'autres études [28], impose au regard de l'équation (5.4) une variation de l'indice effectif des structures à mesure que le nombre de spires simulées augmente puisque le pas des spires est constant d'une simulation à l'autre. La prise en compte de cette variation pourrait provenir d'une modification de l'équation (5.10) pour mieux prendre en compte la forme réelle des bras des spires à travers l'injection d'un facteur de forme dans la formule de Maxwell-Garnett⁸. Il est aussi possible d'envisager la multiplication du membre de droite de l'équation (5.10) par un coefficient A global qui rendrait compte de l'épaisseur (c'est-à-dire du nombre de structures dans notre cas) de la couche mince traversée par l'onde lumineuse.

De ce fait et dans la suite de l'étude, j'ai choisi de modéliser le dépôt de 3 spires empilées les unes au-dessus des autres. Ce choix est un compromis qui permettra d'observer les phénomènes de réponse préférentielle et leur évolution en fonction des différents paramètres géométriques sans augmenter démesurément les temps de calculs et la mémoire nécessaire à la modélisation d'un trop grand nombre de structures.

Toutefois, il est intéressant d'étudier l'évolution de la réponse sélective des structures pour des empilements de spires plus importants que $N = 9$. À cet effet, j'ai modélisé l'empilement successif de 11, 15 et 21 spires carrées droites possédant un pas $P = 400$ nm et un angle de croissance $\beta = 40^\circ$. J'ai tracé sur la Figure 35 les réponses en transmission des structures modélisées à une onde polarisée circulairement possédant successivement deux états de polarisation : polarisation circulaire droite et gauche.

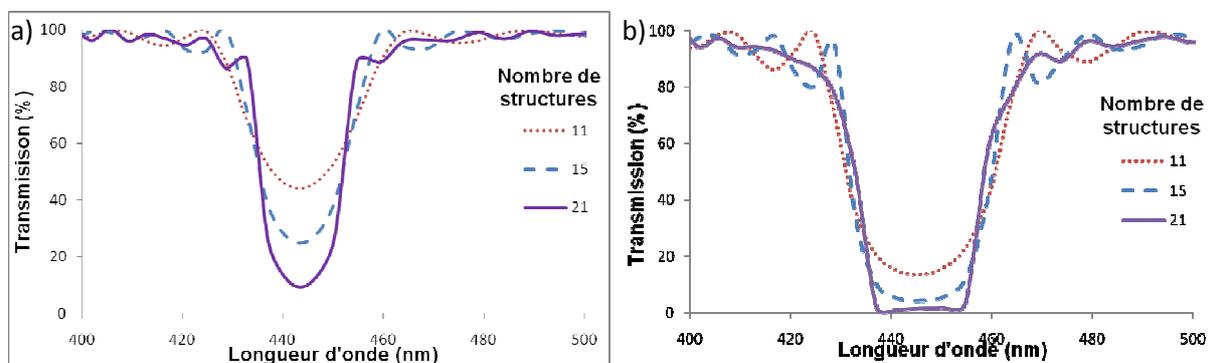


Figure 35 : Courbes en transmission des structures pour une modélisation de $N = 11, 15$ et 21 spires droites empilées, selon l'état de polarisation de la lumière circulaire considérée a) gauche (LPCG) et b) droite (LCPD).

Les courbes de la Figure 35 montrent que les empilements continuent à transmettre différemment l'onde selon l'état de polarisation considéré quel que soit le nombre de spires envisagé. L'ensemble des spires modélisées étant droites, la polarisation circulaire gauche est plus facilement transmise par les structures que la polarisation circulaire droite. Les deux

⁸ Ce recours au facteur de forme existe déjà dans les problèmes de modélisation des propriétés optiques de structures photoniques naturelles comme les ailes des Morphos, papillons sud Américain dont les ailes présentent une couleur bleu métallique [54].

figures indiquent que le minimum de transmission affiché par chaque structure diminue au fur et à mesure que le nombre N de spires modélisées augmente pour tendre, dans les deux cas, vers zéro pour des domaines spectraux centrés autour de λ_{pic} . Toutefois, on voit que pour un nombre de spires N égal, les courbes de la Figure 35 b) approchent plus facilement zéro que les courbes de la Figure 35 a). Les données indiquent ainsi que ce minimum chute entre $(T_{LPCG\ min})_{N=11} = 56,4\ %$ et $(T_{LPCG\ min})_{N=21} = 18,3\ %$ pour la lumière circulaire polarisée gauche et entre $(T_{LPCD\ min})_{N=11} = 20,7\ %$ et $(T_{LPCD\ min})_{N=21} = 1,6\ %$ pour la lumière circulaire polarisée droite. De même, une comparaison des largeurs spectrales des bandes de transmission sélective montre qu'il existe un redressement des parois des bandes de transmission à mesure que le nombre N de spires augmente. Ce redressement se traduit par un changement de forme des bandes de transmission qui glissent petit à petit vers une forme créneau centrée sur le pic de sélectivité, λ_{pic} . La largeur des bandes de transmission est comparativement plus faible pour une polarisation circulaire gauche que droite ce qui induit des conséquences sur la transmission sélective des structures (Figure 36).

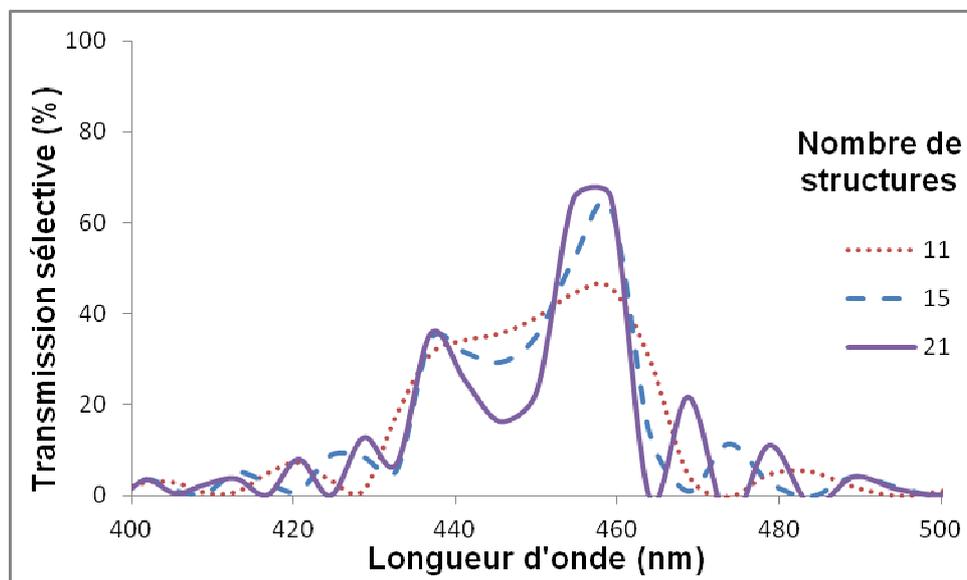


Figure 36 : Transmission sélective des structures en fonction du nombre N de spires superposées.

Pour un nombre de spires importants ($N \geq 15$), la bande de transmission sélective voit sa forme changer. La Figure 36 montre en effet que pour de telles valeurs de N , la forme triangulaire jusque là observée semble se creuser afin de se scinder en deux régions de transmission sélective réparties autour de λ_{pic} .

La tendance des deux courbes en transmission à tendre vers zéro pour une longueur d'onde donnée, λ_{pic} , conduit la sélectivité en transmission à tendre vers zéro pour cette valeur de longueur d'onde précise, ce qui explique le creusement observé sur la Figure 36. De même, la largeur spectrale des bandes de transmission de la Figure 35 b) est globalement plus élevée que celle des bandes de la Figure 35 a) ce qui explique les deux zones de transmission sélective située de part et d'autre de λ_{pic} .

Pour $N = 21$, les structures exhibent, pour une onde circulaire polarisée droite, une transmission minimum faible mais non nulle ($T_{LPCD\ min})_{N=21} = 1,6\ %$. J'ai continué à augmenter le nombre de spires modélisées afin de rendre cette valeur encore plus proche de zéro. La Figure 37 montre les résultats obtenus pour une simulation de 31 spires carrées droites de pas $P = 400\ \text{nm}$ et d'angle de croissance $\beta = 40^\circ$.

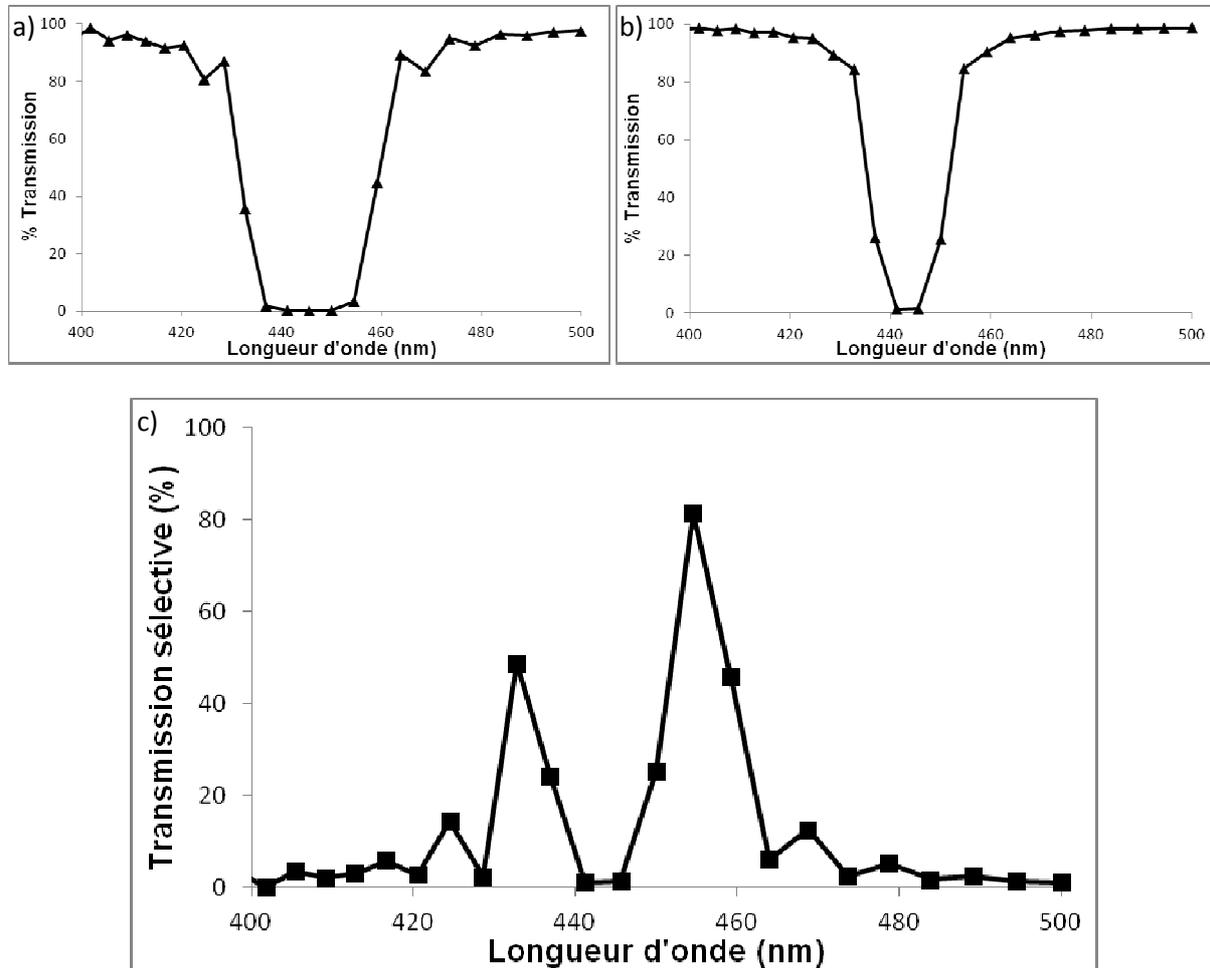


Figure 37 : Réponses en transmission des structures constituées d'un empilement de 31 spires droites à une onde circulaire polarisée a) gauche et b) droite. c) Transmission sélective des structures issues de la différence entre les courbes a) et b).

L'existence d'une valeur spectrale, λ_{pic} , pour laquelle la transmission sélective est quasi nulle ($(\% \Delta T_{min})_{N=31} = 1,1\ %$) au sein de la bande de transmission (Figure 37 c)) permet d'envisager pour les couches minces ainsi modélisées une utilisation sous forme de filtre coupe bande qui permettrait de couper une certaine valeur de longueur d'onde, adaptable selon l'équation (5.4) en fonction du pas des hélices.

De plus, la Figure 37 a) montre que la modélisation de telles structures conduit à obtenir une valeur minimale de transmission ($T_{LPCD\ min})_{N=33} = 0,3\ %$. Ceci montre qu'il est théoriquement possible de couper un état de polarisation circulaire sans complètement couper l'état de polarisation opposé. Des résultats similaires ont été obtenus par Leontyev et al. [43] pour des structures périodiques 2D éclairées par une onde polarisée linéairement en X et en Y.

Leurs résultats montrent qu'une variation de la section elliptique des branches pouvait permettre aux structures de présenter une transmission sélective de la polarisation en X tout en affichant une transmission constante ($T_Y = 90\%$) pour la polarisation Y. Une modification similaire de la géométrie des branches des spires modélisées permettrait d'envisager la réalisation de filtres polarisant permettant de sélectionner préférentiellement l'un ou l'autre des états de polarisation circulaire selon l'énantiomère couvrant la couche mince⁹. En effet, la modélisation de la croissance de structures constituées d'un empilement de 31 spires gauches conduit à établir une transmission sélective exactement inverse de celle exposée dans la Figure 37.

La simulation d'un nombre N de structures supérieur à 31 conduit les deux polarisations circulaires à afficher des valeurs de transmission nulles pour un domaine spectral de plus en plus étendu. La largeur de la bande de transmission reste supérieure pour la polarisation circulaire droite. La Figure 38 b) montre que cette augmentation contribue à accentuer l'effet coupe bande du filtre ainsi modélisé.

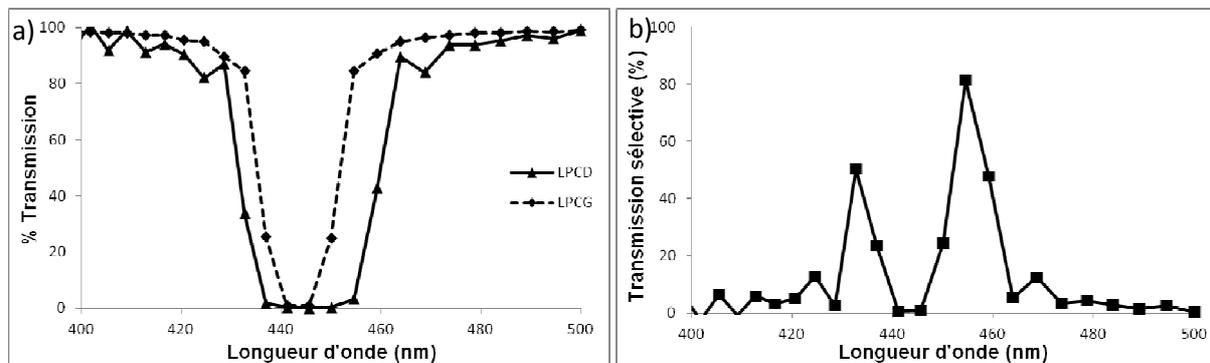


Figure 38 : Réponse en transmission des structures constituées d'un empilement de 33 spires carrées droites. a) Comparaison de la transmission d'onde circulaire polarisée droite (LPCD) ou gauche (LPCG) par ces structures. b) Transmission sélective des structures issues de la différence entre les courbes de la figure a).

5.8.2 Influence de l'angle de croissance β

Pour cette étude, j'ai modélisé des couches minces constituées d'un empilement de 3 spires carrées dextrogyres possédant un pas $P = 400$ nm. Afin d'étudier l'influence de l'angle

⁹ Les couches minces ainsi modélisées permettent d'envisager la réalisation de lunettes 3D utiles pour le rendu tridimensionnel d'un film de cinéma d'une nouvelle génération. En effet, aujourd'hui la plupart des lunettes 3D utilisées dans les salles de cinéma utilisent des polariseurs rectilignes. Deux images sont projetées en même temps sur l'écran, chacune avec un sens de polarisation rectiligne différent, l'un perpendiculaire à l'autre. Chaque verre de lunette, droit ou gauche, est un filtre polarisant à 0 et 90° qui laisse passer l'une ou l'autre des images selon le verre considéré. Toutefois, la direction de polarisation dépend fortement de la position du verre par rapport à l'écran. Ainsi pour ne pas être gêné, un spectateur doit garder la tête droite, face à l'écran, tout le temps. L'utilisation de verre possédant respectivement un filtre circulaire droit et gauche permettrait d'éliminer cet inconvénient. Le spectateur pourrait bouger raisonnablement la tête en gardant une image 3D du film projeté en polarisation circulaire [53].

de croissance β sur la réponse préférentielle des couches minces, j'ai choisi de modéliser cinq angles de croissance différents variant de 30 à 70° par pas de 10°. La transmission sélective des différentes couches minces est tracée sur la Figure 39.

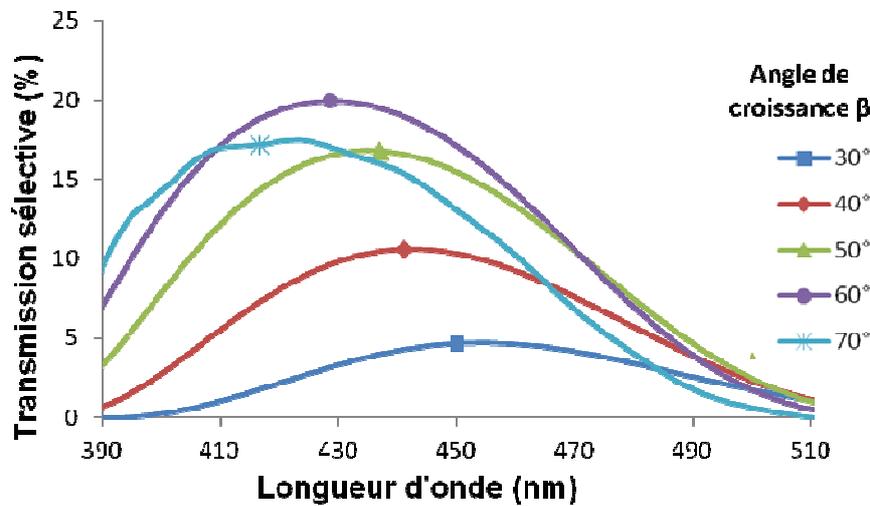


Figure 39 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction de l'angle de croissance β des structures.

L'augmentation de l'angle de croissance β semble avoir deux effets sur la réponse optique des couches minces. Premièrement, elle décale la localisation du pic de sélectivité vers les plus petites longueurs d'onde à mesure que l'angle de croissance augmente. De plus, elle tend à accroître le maximum de sélectivité pour des angles de croissance compris entre 30 et 60°. Par contre, pour $\beta = 70^\circ$ la valeur du maximum est inférieure à la valeur calculée pour $\beta = 60^\circ$.

Afin de caractériser l'évolution de la réponse préférentielle des structures en fonction de l'angle de croissance β , j'ai repéré le pic de sélectivité engendré par chaque couche mince. La Figure 40 montre l'évolution de la valeur du maximum de sélectivité (a) et la localisation de la longueur d'onde de ce maximum (b).

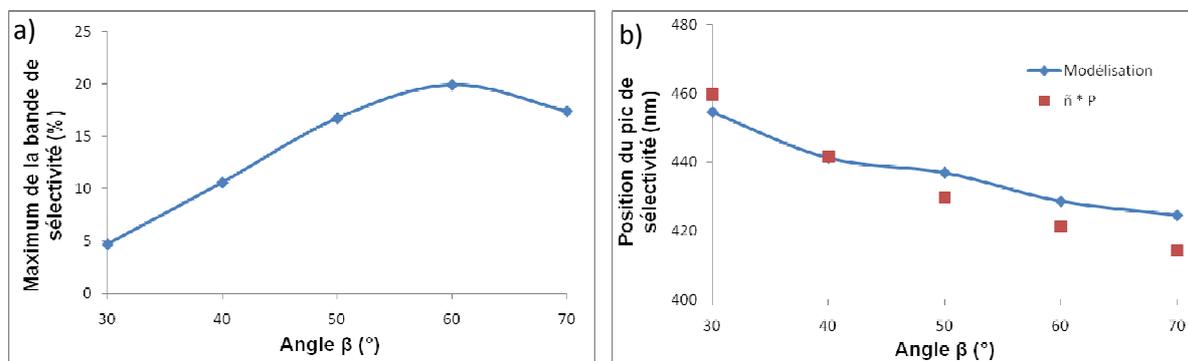


Figure 40 : Influence de l'angle de croissance β sur a) la hauteur b) la position de la bande de sélectivité.

La Figure 40 a) confirme qu'il existe un angle β pour lequel la sélectivité est maximale, elle atteint 20 % pour un angle de croissance égal à 60° . La présence de cet angle de sélectivité maximale est confirmée expérimentalement par les travaux de Sorge et al. [44] qui ont montré que lors de dépôts GLAD de films hélicoïdaux en TiO_2 , il existait un angle de dépôt pour lequel la sélectivité de la couche mince était maximale. Sorge et al. ont mesuré dans leur étude un angle $\alpha = 65^\circ$. Toutefois la concordance des valeurs ne doit pas être trompeuse, Sorge et al. travaillent en angle de flux incident α , la croissance colonnaire β associée à cet angle possède une valeur forcément inférieure, voire très inférieure à 65° . Malgré tout, la présence de cet angle critique est en adéquation avec les données recueillies lors de mes simulations, d'autant que le matériau est différent et que ni la dispersion, ni l'absorption ne sont prises en compte dans notre modélisation. Dans leur article, les auteurs remarquent que la localisation de cet angle critique coïncide avec les valeurs angulaires de dépôt GLAD exhibant habituellement le maximum de biréfringence au sein des couches minces [25, 45]. Ils relient ainsi la biréfringence linéaire habituellement mesurée à la biréfringence circulaire à l'origine de la transmission sélective. Ces résultats sont cohérents avec la bijectivité existant entre les bases (LX,LY) et (CG,CD) définissant respectivement la polarisation linéaire et la polarisation circulaire. Dès 2000, Hodgkinson et al. avaient indiqué, à partir de simulations de multicouches, que l'effet de Bragg observé au sein des milieux hélicoïdaux bianisotropes était approximativement proportionnel au carré de la biréfringence linéaire, Δn [15].

Toutefois, il est intéressant de constater qu'un phénomène analogue, à savoir l'apparition d'un angle critique optimisant les propriétés optiques pour des structures chirales, existe pour les cristaux liquides smectiques chiraux. Les travaux d'Oldano et al. [46] ont en effet montré qu'il existe un angle de tilt critique pour lequel on observe un changement drastique de certaines propriétés optiques de la couche mince, notamment une modification importante de l'état de polarisation.

La Figure 40 b) montre que la position du pic de sélectivité a tendance à se décaler vers les plus petites longueurs d'onde à mesure que l'angle de croissance β devient plus important. Le pas P des spires étant choisi constant tout au long de cette étude, l'augmentation de l'angle de croissance β a pour effet d'agrandir mécaniquement la valeur de c (équation (5.6)), le côté du carré dans lequel la projection des structures dans le plan XY est inscrite. Ainsi c évolue entre 97,8 et 315 nm lorsque β évolue entre 30° et 70° ce qui a pour effet d'accroître significativement le volume d'air introduit à l'intérieur des structures modélisées et conduit à une diminution de fait de l'indice de réfraction moyen des couches minces qui évolue entre $\bar{n}_{\beta=30^\circ} = 1,15$ et $\bar{n}_{\beta=70^\circ} = 1,04$. Cette évolution de l'indice de réfraction moyen pour un pas de spires constant conduit la position du pic de sélectivité à se décaler vers les plus petites longueurs d'onde.

Des travaux ont également fait état de ce décalage dans leurs résultats expérimentaux portant sur le dépôt par technique GLAD de structures hélicoïdales réalisées en différents matériaux : TiO_2 , ZrO_2 et Ta_2O_5 [20, 44]. Dans les travaux de Sorge et al. [44], évoqués précédemment, le pic de sélectivité évolue entre $(\lambda_{pic})_{\alpha=20^\circ} = 750 \text{ nm}$ et

$(\lambda_{pic})_{\alpha = 80^\circ} = 400 \text{ nm}$. Les auteurs attribuent ce décalage à l'augmentation de la porosité qui apparaît naturellement dans les films déposés grâce à la méthode GLAD à mesure que l'angle de flux incident devient important. Me fondant sur les travaux d'Heitmann [47], j'ai déjà montré dans le chapitre 4 que la porosité dans les couches minces variait en sens inverse de l'indice de réfraction. Ainsi l'augmentation de la porosité de la couche mince constatée par Sorge et al. induit une diminution de son indice de réfraction qui rejoint mes remarques concernant l'évolution de l'indice de réfraction au sein des simulations présentées dans cette partie.

J'ai représenté, en rouge, sur la Figure 40 b) les valeurs théoriques de localisation du pic de sélectivité fournies par l'équation (5.4). Le graphique semble montrer un bon accord entre ces valeurs et les valeurs issues de la modélisation. Afin de quantifier cet accord, j'ai utilisé l'équation (3.19) qui fournit un écart $\varepsilon = 1,6 \%$, confirmant l'accord entre les deux valeurs.

A titre de comparaison avec le comportement des cristaux liquides, on peut citer l'étude de Marsh et Pochan [48] rapportant l'effet de contraintes mécaniques sur les propriétés optiques de cristaux liquides cholestériques. Leurs travaux montrent que la contrainte mécanique induit une augmentation de l'angle θ d'inclinaison des cristaux liquides qui se traduit par un décalage du pic de sélectivité vers les plus petites longueurs d'onde. On retrouve ainsi un résultat similaire à celui observé dans les études expérimentales de dépôt GLAD et dans mes simulations.

5.8.3 Influence du pas P des spires

J'ai ensuite modélisé des couches minces constituées d'un empilement de 3 spires carrées dextrogyres possédant un angle de croissance $\beta = 40^\circ$. Afin d'étudier l'influence du pas P des structures sur la transmission sélective de ces couches minces, j'ai modélisé six couches minces avec des pas de spires variant de 300 à 800 nm par pas de 100 nm. La transmission sélective des différentes couches minces est tracée sur la Figure 41.

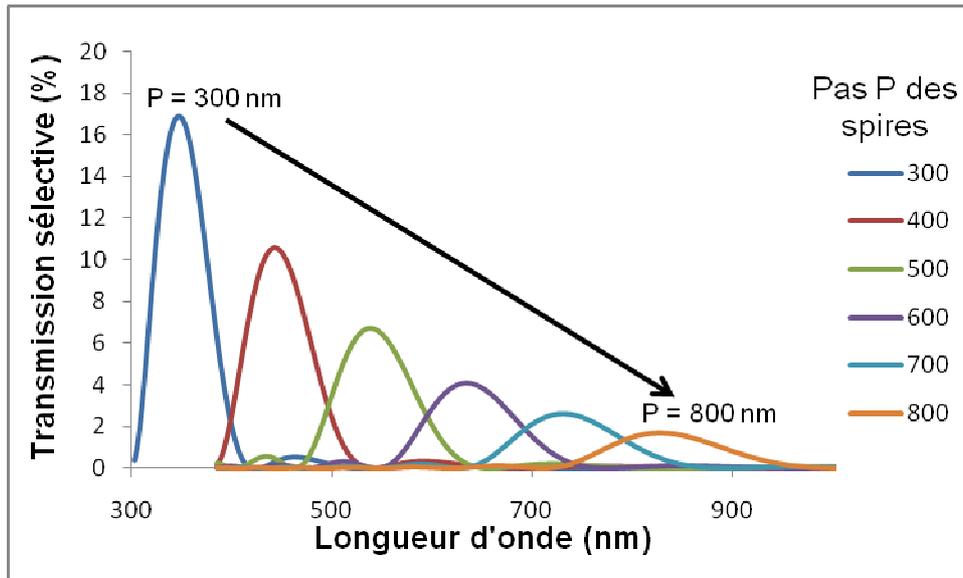


Figure 41 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction du pas P des spires.

La Figure 41 permet immédiatement de voir que l'augmentation du pas P des spires conduit la bande de sélectivité à se décaler vers les plus grandes longueurs d'onde en s'élargissant et en diminuant en intensité. Cette figure confirme l'intérêt de choisir des pas de spires présentant au maximum une taille de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente, ici le domaine visible [16, 31].

Afin de caractériser l'évolution de la transmission sélective en fonction de l'angle de croissance β , j'ai repéré le pic de sélectivité de chaque couche mince afin de tracer sur la Figure 42 l'évolution de la valeur du maximum et sa position en longueur d'onde.

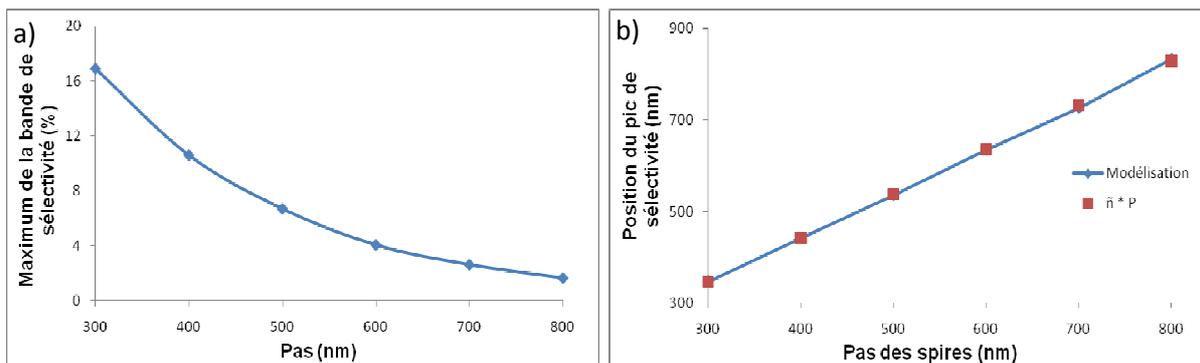


Figure 42 : Influence du pas P des spires modélisées sur les paramètres des pics de sélectivité a) le maximum et b) la localisation du maximum.

La Figure 42 a) confirme l'évolution décroissante du maximum de sélectivité avec l'accroissement du pas P des spires. Cette évolution trouve son origine dans l'évolution géométrique des structures. Ainsi, l'augmentation du pas P des spires a pour effet de faire tendre les structures spirales, présentant une croissance en trois dimensions, vers des structures à croissance colonnaire perpendiculaires au substrat qui ne présentent, a priori, pas de sélectivité en transmission.

La Figure 42 b) montre que la position du pic de sélectivité des couches minces modélisées tend à se décaler vers les grandes longueurs d'onde à mesure que le pas P des spires augmente. L'angle β de croissance colonnaire étant choisi constant ($\beta = 40^\circ$) pour l'ensemble des modélisations, l'augmentation du pas P des spires se traduit mécaniquement par une augmentation du côté c à l'intérieur duquel les spires sont projetées dans le plan XY (équation 5.6), qui engendre une diminution de l'indice moyen des couches minces. J'ai donc repris l'équation (5.4) afin de calculer la position théorique du pic de sélectivité pour l'ensemble des structures modélisées. Ces valeurs théoriques sont représentées par des points rouges sur la Figure 42 b). La figure semble montrer un bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs modélisées. Afin de quantifier cet accord, j'ai repris l'équation (3.20) qui fournit un écart entre les deux séries de valeurs de $\varepsilon = 0,5 \%$ et confirme l'accord affichée par la Figure 42.

Notons également que l'étude de l'évolution de l'indice de réfraction moyen en fonction du pas P des spires modélisées montre qu'il varie faiblement dans la gamme de pas considérée (Figure 43).

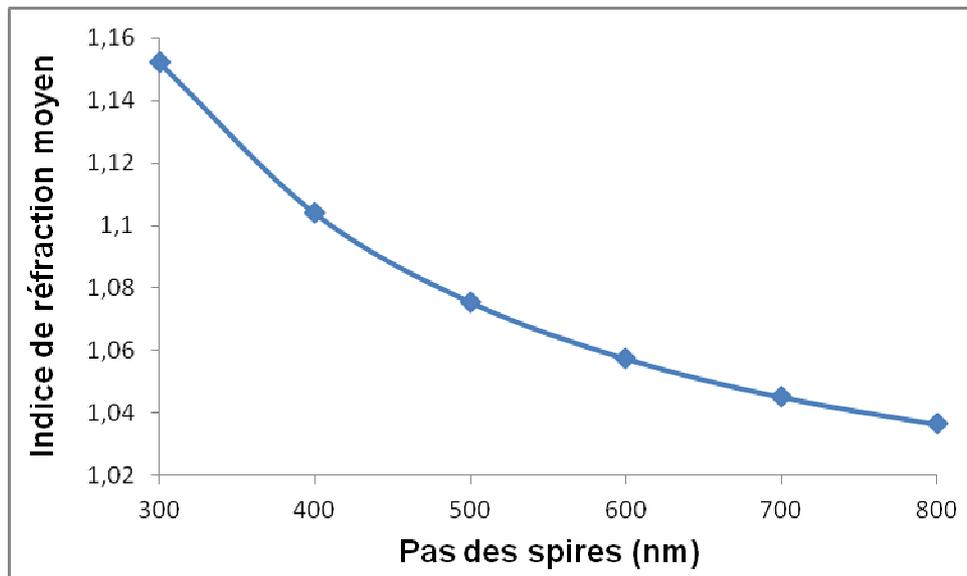


Figure 43 : Variation de l'indice moyen des couches minces en fonction du pas P des spires modélisées.

Ainsi, on note sur la Figure 43 que l'indice de réfraction moyen des couches minces varie entre $(\bar{n})_{P=300nm} = 1,15$ et $(\bar{n})_{P=800nm} = 1,04$ ce qui correspond à une variation d'indice de 0,11 tandis que dans le même temps le pas des spires a varié de 500 nm. En reprenant l'équation (5.4) et au vu des résultats de la Figure 43, on constate que la localisation du pic de sélectivité évolue dans le même sens que le pas P des spires. Ainsi, une augmentation du pas P des spires conduit la localisation du pic de sélectivité à se décaler vers les grandes longueurs d'onde comme illustré par la Figure 42 b). De plus, comme l'indice de réfraction moyen varie peu (environ 10%), la position du pic de sélectivité est à peu près proportionnelle au pas des spires.

Bien que l'étude de van Popta et al. [13] ne porte pas réellement sur l'influence du pas des spires sur la sélectivité des couches minces, il est possible d'extraire de leur article des données permettant de conjecturer cette influence. Ainsi, les auteurs présentent deux dépôts A et B de trois spires hélicoïdales dextrogyres en TiO_2 réalisés sous un angle de flux incident $\alpha = 85^\circ$ qui ne diffèrent l'un de l'autre que par la valeur du pas de leurs hélices, respectivement $P_A = 275$ nm et $P_B = 470$ nm. L'article montre que les deux structures présentent un pic de sélectivité localisé à deux longueurs d'onde différentes, respectivement $\lambda_{pic A} = 425$ nm et $\lambda_{pic B} = 675$ nm [21]. Au vu de ces données, on constate qu'une augmentation du pas des spires de 195 nm induit un décalage du pic de sélectivité de 250 nm vers les plus grandes longueurs d'onde. De même Krause et Brett [49] ont montré, à partir d'une couche mince présentant une variation graduelle du pas des spires, qu'une augmentation de 28 nm du pas des spires conduisait à un décalage de 70 nm vers les plus grandes longueurs d'onde du pic de sélectivité des structures.

L'une des premières applications des cristaux liquides a consisté en la fabrication de dispositifs d'affichage utilisant la propriété des cristaux liquides cholestériques à changer de couleur. Ainsi, de nombreuses recherches ont étudié l'influence du pas des cholestériques sur la couleur des cristaux liquides, notamment à travers l'étude de techniques permettant de modifier ce pas. Ainsi, Kahn [50] a-t-il montré que sous l'effet d'un champ électrique, le pas des cristaux liquides augmentait ce qui décalait sa couleur depuis le bleu vers le rouge, c'est-à-dire depuis les petites longueurs d'onde vers les grandes. De même Shibaev et al. [51] ont montré que sous l'effet d'une irradiation UV, le pas des cristaux liquides diminuait ce qui contribuait à décaler le centre de la bande de sélectivité des grandes longueurs d'onde vers les plus petites. Nos résultats montrent donc encore une fois la même tendance que pour les cristaux liquides.

5.8.4 Influence de la forme des spires

Afin d'étudier l'influence de la forme des spires sur la transmission sélective des couches minces, j'ai modélisé quatre profils de spires différents : triangulaire, carré, octogonal et hexadécagonal. Ces profils ont pour but d'étudier l'influence du nombre de branches q des structures polygonales sur la réponse sélective des couches minces. On a successivement $q = 3, 4, 8$ et 16 pour les spires triangulaires, carrées, octogonales et hexadécagonales. Du fait de la grande valeur de q , les spires hexadécagonales se rapprochent des spires continues. Chaque structure modélisée est constituée d'un empilement de trois spires possédant un angle de croissance $\beta = 40^\circ$ et un pas des spires $P = 400$ nm. Chaque branche de spires possède un rayon $r = 20$ nm. Ceci correspond aux modélisations des spires polygonales décrites dans la partie 3.5.4 dont je redonne, dans la Figure 44, les projections dans le plan XY. Les spires carrées correspondent aux structures A déjà étudiées dans ce chapitre.

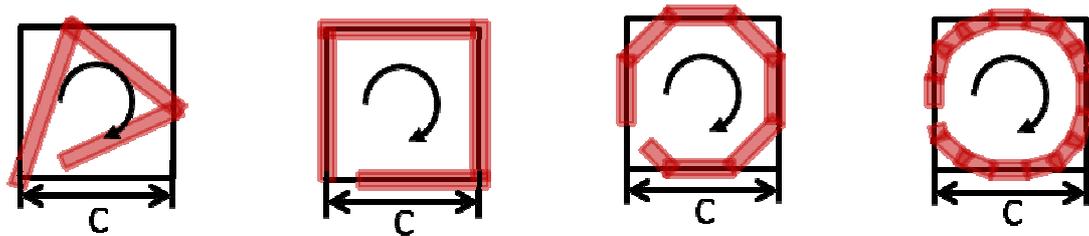


Figure 44 : Vue de dessus des projections dans le plan XY des différentes formes de spires droites modélisées : triangulaire, carrée, octogonale et hexadécagonale.

De la même façon que pour les spires carrées, chaque modélisation de spire est définie par son angle de croissance β , son pas P , le rayon r de ses branches, le nombre N total de spires sur la hauteur de la couche, la longueur L des branches et le côté c du carré de projection. Les quatre premiers paramètres sont choisis constants d'une forme à l'autre pour cette étude, les autres paramètres structuraux ainsi que l'indice moyen de réfraction des couches minces modélisées sont donnés dans le Tableau 3 :

Forme des spires	Longueur des branches L (nm)	Côté c du carré de projection (nm)	Indice de réfraction moyen \bar{n}
Triangulaire	174	148	1,072
Carrée	130	124	1,103
Octogonale	65	141	1,079
Hexadécagonale	32	145	1,075

Tableau 3 : Paramètres structuraux et indice de réfraction moyen des différentes formes de spires modélisées

Le tableau 3 montre que les formes triangulaire, octogonale et hexadécagonale possèdent un indice de réfraction moyen semblable dont la valeur est proche de $\bar{n} = 1,075$. La forme carrée présente un indice de réfraction moyen $\bar{n}_{carrée} = 1,103$. Afin d'éviter que cet écart dans les valeurs d'indice de réfraction moyen ne fausse la comparaison des résultats de transmission sélective, j'ai décidé de modifier la modélisation des différentes formes de spires pour que l'indice moyen des couches minces se rapproche des valeurs de l'indice de réfraction moyen des spires de forme triangulaire $\bar{n}_{triangulaire} = 1,072$. Pour atteindre ce résultat, j'ai augmenté l'écartement S séparant deux structures contiguës.

La transmission sélective des différentes couches minces est tracée sur la Figure 45.

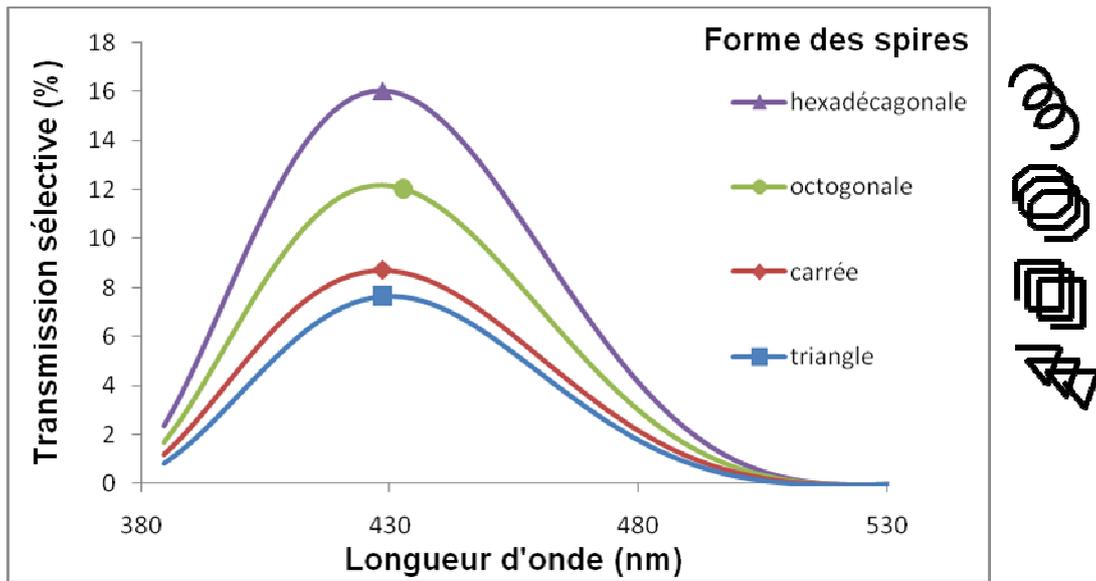


Figure 45 : Transmission sélective des structures modélisées en fonction de la forme des spires : triangle, carrée, octogonale et hexadécagonale.

Afin de caractériser l'évolution de la réponse sélective des différentes structures en fonction de la forme des spires, j'ai repéré le maximum du pic de sélectivité de chaque couche mince et la localisation de la longueur d'onde de ce maximum. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Forme des spires	Indice de réfraction moyen \bar{n}	Maximum de sélectivité (%)	Localisation du pic (nm)	$\lambda_{pic} = \bar{n} * P$ (nm)
Triangulaire	1,072	7,7	428,6	429
Carrée	1,072	8,7	428,6	429
Octogonale	1,072	12,2	428,6	429
Hexadécagonale	1,072	16,1	428,6	429

Tableau 4 : Paramètres optiques des structures étudiées.

L'indice de réfraction moyen des structures étant le même pour l'ensemble des formes de spires modélisées et le pas des spires étant constant d'une forme à l'autre, la formule (5.4) indique que la transmission sélective de l'ensemble des structures doit être localisée autour de $(\lambda_{pic})_{triangle} = 429$ nm. Les simulations MEEP montrent que pour ces formes de structures, les pics sont tous localisés à 428,6 nm. La localisation des pics de sélectivité des modélisations MEEP est en accord avec les résultats théoriques calculés grâce à la formule (5.4).

La Figure 45 permet d'observer que plus le nombre q de branches des structures augmente, c'est-à-dire plus la structure modélisée tend vers une forme continue, plus la valeur du maximum de sélectivité est importante. Elle passe ainsi de $(\% \Delta T_{max})_{q=3} = 7,7$ % à $(\% \Delta T_{max})_{q=16} = 16,1$ %. La forme continue des spires tend donc à favoriser l'augmentation de transmission sélective induite par les couches minces modélisées. Toutefois, il apparaîtrait logique au vu de cette évolution que le maximum de sélectivité induit par les structures

carrées présente une différence plus nette avec le maximum de sélectivité induit par les structures triangulaires. La Figure 45 montre pourtant que cela n'est pas le cas, une explication sera évoquée plus tard.

L'étude de la transmission sélective des structures de forme triangulaire présente toutefois un véritable intérêt. J'ai représenté cette transmission sélective sur une gamme spectrale plus étendue dans la Figure 46.

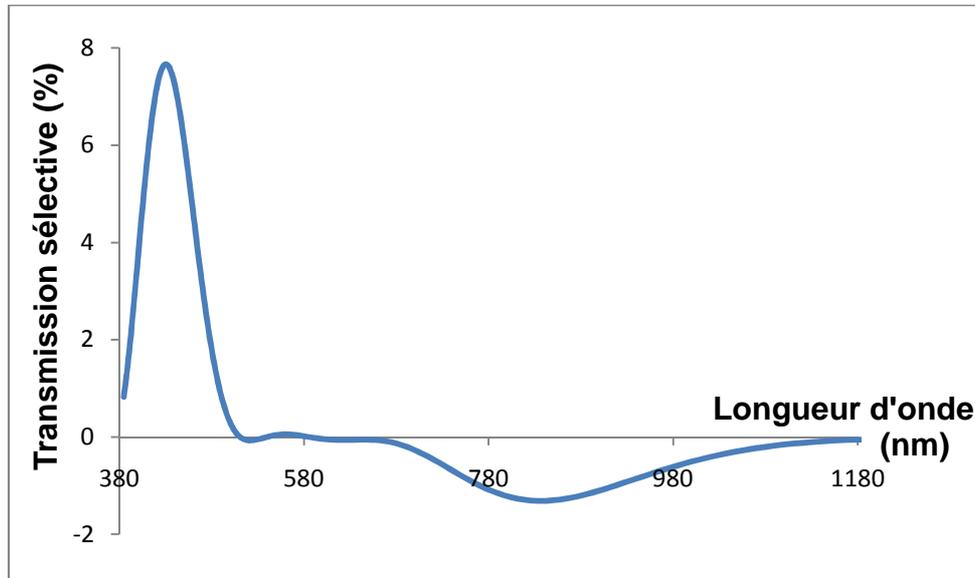


Figure 46 : Transmission sélective des structures de forme triangulaire.

La transmission sélective des structures triangulaires présente donc une forme différente de celle observée sur les autres structures étudiées au cours de ce chapitre. En effet, en plus du pic de sélectivité positif, localisé à $\lambda_{pic} = 428,6$ nm discuté précédemment, la Figure 46 montre qu'il existe un pic de sélectivité négatif localisé à $\lambda_{pic\ neg} = 833$ nm. La présence de ce pic de sélectivité négatif dans des couches minces à structures polygonales a été démontrée expérimentalement pour des films déposés grâce à la technique GLAD [52]. Les auteurs affirment que cette bande sélective inverse est localisée à λ_{inv} définie par :

$$\lambda_{inv} = \frac{2}{q-2} \bar{n}P = \frac{\xi}{\pi - \xi} \bar{n}P \quad (5.24)$$

où $\xi = 2\pi/q$ représente la rotation angulaire du substrat, en radians, entre chaque branche de l'hélice polygonale.

Cette bande sélective inverse, présentant des valeurs de transmission sélective négatives, indique que dans ce domaine spectral précis, les structures droites (gauches) transmettent préférentiellement la polarisation circulaire droite (gauche), c'est-à-dire la polarisation circulaire de même sens. Pour une structure polygonale droite, la lumière circulaire polarisée droite « voit » donc les branches tournées d'un angle ξ dans le sens horaire tandis que la lumière circulaire polarisée gauche voit les branches tournées d'un angle $(\pi - \xi)$ dans le sens antihoraire. L'existence de ces deux sens de rotation différents expliquerait l'apparition de cette bande de transmission distincte.

Dans le cadre de notre étude sur des spires possédant un pas $P = 400$ nm, on obtient une localisation de la bande sélective inverse à $(\lambda_{inv})_{q=3} = 857,4$ nm, $(\lambda_{inv})_{q=4} = 431,3$ nm, $(\lambda_{inv})_{q=8} = 143,9$ nm, $(\lambda_{inv})_{q=16} = 61,4$ nm et $(\lambda_{inv})_A = 441,6$ nm pour les structures triangle, carrée, octogonale, hexadécagonale et les structures A. On constate, pour des structures possédant un indice de réfraction identique, qu'au fur et à mesure que le nombre de branches q augmente, la localisation de cette bande sélective inverse se décale vers les plus petites longueurs jusqu'à finir par ne plus être mesurable pour des structures continues ($q = \infty$). Pour $q = 8$ et $q = 16$, la bande sélective inverse est localisée à des longueurs d'onde trop petite pour apparaître sur les graphiques de la Figure 45. De plus, on observe que dans le cas des structures carrées (pour $q = 4$ et pour les structures A), la bande sélective inverse est localisée trop près de la bande sélective positive pour apparaître clairement sur la Figure 45. Toutefois, cette localisation expliquerait le peu de différence observé entre les pics de transmission sélective des structures triangles et carrées. Les valeurs de sélectivité des structures carrées sont minorées au sein même de la bande de sélectivité par les valeurs négatives de la bande sélective inverse.

5.9 Conclusion

En conclusion, ce chapitre montre qu'il est possible d'utiliser MEEP afin de modéliser des couches minces optiquement actives via la modélisation de structures diélectriques chirales sous la forme, notamment, d'empilement de spires carrées. Les couches minces ainsi obtenues possèdent une réelle activité optique puisqu'il a été mis en évidence que les structures présentaient un dichroïsme circulaire et un pouvoir rotatoire compris entre 1 et $2^\circ/\mu\text{m}$.

De même, le chapitre a permis de mettre en évidence l'existence pour les structures chirales modélisées d'une bande de transmission sélective à l'intérieur de laquelle l'activité optique de la couche mince est maximisée. Cette bande de sélectivité est théoriquement localisée autour d'une longueur d'onde, λ_{pic} , dépendante du pas P des spires considérées et de l'indice de réfraction moyen des structures \bar{n} via l'équation $\lambda_{pic} = \bar{n} \times P$, où l'indice effectif \bar{n} peut être calculé grâce à la formule de Maxwell-Garnett.

L'augmentation du nombre de spires déposées tend à augmenter la valeur du maximum de sélectivité. Toutefois, pour des modélisations possédant un nombre de spires empilées supérieur à 15, on constate un changement de comportement dans la transmission sélective des couches minces. En effet, la Figure 36 montre que la bande de sélectivité se scinde en deux, précisément autour de λ_{pic} dont la transmission sélective tend alors vers zéro. Les modélisations montrent qu'il est possible théoriquement de créer des filtres polarisant circulaires à partir d'un choix correct des paramètres de modélisation.

Ce chapitre montre également qu'une variation des paramètres structurels des spires conduit à un changement de forme et de localisation de la bande de sélectivité. L'augmentation du pas des structures favorise la sélectivité en décalant la localisation de la bande sélective vers les petites longueurs d'onde. Il est ainsi possible de déterminer des paramètres structurels optimisant la transmission sélective des couches minces. Il est par exemple apparu que l'angle de croissance β présente ainsi un angle critique de l'ordre de 50° à

60°, pour lequel la transmission sélective est maximale. J'ai montré également que l'augmentation de l'angle de croissance β des spires ou la diminution du pas P des spires conduisaient, via l'augmentation de l'indice de réfraction moyen des structures, à un décalage vers les plus petites longueurs d'onde de la localisation du pic de sélectivité, λ_{pic} , comme indiqué par l'équation $\lambda_{pic} = \bar{n} \times P$. Les différentes études du chapitre montrent que cette équation rend globalement bien compte de la localisation du pic de sélectivité selon l'évolution des valeurs des paramètres structurels, en utilisant la formule de Maxwell-Garnett pour calculer l'indice moyen. Ainsi le dépôt d'un grand nombre de spires continues, constituées d'un matériau à indice de réfraction élevé, possédant des pas P faibles permet d'obtenir les valeurs de sélectivité les plus importantes. Toutefois, l'étude des spires polygonales a montré que les structures triangulaires possédaient des propriétés particulières légèrement différentes des autres types de spires étudiées. Ce chapitre confirme l'idée que ce type de spires présente un véritable intérêt d'étude, tant au point de vue de leur transmission sélective qu'au point de vue de leur biréfringence (chapitre 4).

Dans l'ensemble des études présentées dans ce chapitre, j'ai fait varier les différents paramètres structurels des spires. Le décalage observé dans la localisation du pic de sélectivité montre qu'il est possible d'adapter la sélectivité en transmission des couches minces via la modification des paramètres structurels des spires qui les composent. Le chapitre suivant présente une étude sur des couches minces adaptables réalisée en modifiant conjointement le pas des structures et leur angle de croissance sans modifier la longueur des branches des spires, afin de modéliser ce qu'il pourrait se produire si l'on comprimait ou étirait les spires à l'aide d'une tension imposée entre le substrat et une autre couche mince transparente déposée sur les spires. Une autre étude sera menée sur l'influence de l'implantation géométrique des spires les unes vis-à-vis des autres. J'étudierai en particulier l'influence de l'écartement entre structures et l'influence du schéma d'implantation des spires sur la réponse optique et notamment sur la transmission sélective des couches minces.

Bibliographie

1. **Reinitzer, F.** 1888, Monatshefte für Chemie 9, p. 421.
2. **Lehmann, O.** 1889, Zeitschrift für Physikalische Chemie 4, p. 462.
3. **Manai, M.** Thèse université de Tunis et de Bordeaux I. 2006.
4. **Chandrasekhar, S. and Shashidhara Prasad, J.** 1971, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 14, p. 115.
5. **Lacoste, D., Collings, P. J. and Lubensky, T. C.** 2002, Phys. Rev. E 65, p. 031717.
6. **Berreman, D. W. and Scheffer, T. J.** 1970, Phys. Rev. Letters 25, p. 577.
7. **De Vries, H. L.** 1951, Acta Crystallogr. 4, p. 219.
8. **Parodi, O.** 1975, J. Physique Colloq C1 36, S. C1-321.
9. **Shashidhara Prasad, J.** 1975, J. Physique Colloq n°3 tome 36, S. C1-289.
10. **Relaix, S., Bourgerette, C. and Mitov, M.** 2006, Appl. Phys. Lett. 89, p. 251907.
11. **Robbie, K., Brett, M. J. and Lakhtakia, A.** 1996, Nature 384, p. 616.
12. **Robbie, K., Broer, D. J. and Brett, M. J.** 1999, Nature 399, pp. 764 - 766.
13. **van Popta, A. C., Sit, J. C. and Brett, M. J.** 2004, Appl. Optics 43, p. 3632.
14. **Robbie, K. and Brett, M. J.** 1997, J. Vac. Sci. Technol. A 15, p. 1460.
15. **Hodgkinson, I., et al.** 2000, Appl. Opt. 39, p. 642.
16. **Toader, O. and John, S.** 2001, Science 292, p. 1133.
17. **Kennedy, S. C., et al.** 2003, Photon. Nano. Fund. Appl. 1, p. 37.
18. **Sawada, S. and Danielson, G. C.** 1959, Phys. Rev. 113, p. 1008.
19. **Wu, Q., Hodgkinson, I. J. and Lakhtakia, A.** 2000, Opt. Eng. 39, p. 1863.
20. **Park, Y. J., Sobahan, K. M. A. and Hwangbo, C. K.** 2008, Opt. Express 16, p. 5186.
21. **Hawkeye, M. M., et al.** *Photonics North 2004: Optical Components and Devices (Proceedings Volume)*. 2004.
22. **Yeh, P. and Gu, C.** *Optics of Liquid Crystal Displays*. New York : Wiley, 1999.
23. **Young, N. O. and Kowal, J.** 1959, Nature 183, p. 104.
24. **de Gennes, P. G. and Prost, J.** *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford : Clarendon, 1993.
25. **Hodgkinson, I., et al.** 2001, Appl. Opt. 40, p. 452.
26. *Mémoire sur de nouveaux rapports qui existent entre la réflexion et la polarisation de la lumière par les corps cristallisés.* **Biot, J. B.** 1812. Vol. 12, p. 135.

27. *Mémoire sur la double réfraction particulière que présente le cristal de roche dans la direction de son axe.* **Fresnel, A.** 1825. p. 147.
28. **Park, Y. J. and Sobahan, K. M. A : Hwangbo, C. K.** 2008, J. Korean Phys. Soc. 52, p. 58.
29. **Chandrasekhar, S., et al.** 1973, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 24, p. 201.
30. **Rovira, P. I., et al.** 1997, Appl. Phys. Lett. 71, p. 1180.
31. **Chandrasekhar, S.** *Liquid Crystals. Second edition.* Cambridge : Cambridge University Press, 1992.
32. **Poxson, D. J., et al.** 2008, Pll. Phys. Lett. 93, p. 101914.
33. **Fu, X., et al.** 2006, Chin. Opt. Lett. 4, p. 247.
34. **Qi, H., et al.** 2009, Appl. Opt. 48, p. 127.
35. **Xiao, X., et al.** 2008, Appl. Surf. Sci. 255, p. 2192.
36. **Chinnamuthu, P., et al.** 2012, J. Nanosci. Nanotechnol. 12, p. 6445.
37. **van Popta, A. C.** 2009, Thesis University of Alberta.
38. **Toader, O. and John, S.** 2002, Phys. Rev. E 66, p. 016610.
39. **Krabbe, J. D., et al.** 2012, J. Appl. Phys. 111, p. 064314.
40. **Park, Y. J., Chang, D. H. and Hwangbo, C. K.** Seoul, Korea : s.n., August 26, 2007, Papier de la conférence CLEOPR (Conférence on Lasers and Electro-Optics (Pacific Rim)).
41. *Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications XI.* **Szeto, B, et al.** 2006, Proc. of SPIE vol. 6135, p. 613511.
42. **Venugopal, V. C. and Lakhtakia, A.** 1998, Optics Comm. 145, p. 171.
43. **Leontyev, V., et al.** 2008, J. Appl. Phys. 104, p. 104302.
44. **Sorge, J. B., et al.** 2006, Opt. Express 14, p. 10550.
45. **Beydaghyan, G., et al.** 2004, Appl. Opt. 43, p. 5343.
46. **Oldano, C.** 1984, Phys. Rev. Letters 53, p. 2413.
47. **Heitmann, W.** Thin Solid Films 5, p. 61.
48. **Marsh, D. and Pochan, J.** 1973, J. Chem. Phys. 58, p. 2835.
49. **Krause, K. M. and Brett, M. J.** 2008, Adv. Funct. Mater. 18, p. 3111.
50. **Kahn, F. J.** 1970, Phys. Rev. Lett. 24, p. 209.
51. **Shibaev, P. V., et al.** 2005, Opt. Express 13, p. 2358.
52. **van Popta, A. C., Brett, M. J. and Sit, J. C.** 2005, J. Appl. Phys. 98, p. 083517.

53. **Lipton, L. und Hanlon, J., J.** *Polarizing modulator for an electronic stereoscopic display.* US patent 6 975 345 2005.

54. **Berthier, S.** *Photonique des Morphos.* Paris : Springer, 2010.

Sommaire

Chapitre 6 : Paramètre de croissance des spires et réponse optique.....	182
6.1 Modélisation de filtres interférentiels adaptables.....	182
6.2 Influence du paramètre d'écartement S	186
6.2.1 Le réseau carré	187
6.2.2 Le réseau rectangle	189
6.3 Influence du réseau d'implantation	192
6.3.1 Le réseau carré	193
6.3.2 Le réseau rectangulaire	195
6.3.3 Le réseau hexagonal	197
6.3.4 Le réseau en nid d'abeilles	198
6.4 Conclusion	203
Bibliographie.....	204

Figure 1 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré, b) par superposition de spires carrées droites.	183
Figure 2 : Schéma d'implantation des structures dans MEEP. La cellule est encadrée en Z par des couches minces absorbantes de type PML et en X et Y par des conditions aux limites périodiques de type Bloch.	183
Figure 3 : Schéma de comportement des spires modélisées a) en compression b) à l'équilibre ou c) en étirement.	184
Figure 4 : Évolution de la localisation du pic de sélectivité des structures étudiées en fonction du pas P des spires modélisées en comparaison avec les valeurs théoriques données par l'équation (5.4).	185
Figure 5 : Transmission sélective des structures hélicoïdales B, D et F obtenues par changement des pas des hélices. Les courbes présentent respectivement des pics de transmission dans le bleu, le vert et le rouge.	186
Figure 6 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré de paramètre d'écartement S , b) par superposition de spires carrées droites.	187
Figure 7 : Transmission sélective comparée des couches minces en fonction de la valeur d'écartement S du réseau carré.	188
Figure 8 : Influence du paramètre d'écartement S du réseau carré sur a) la valeur du maximum de sélectivité et b) la position de la bande de sélectivité.	188
Figure 9 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau rectangle de paramètres SX et SY , b) par superposition de spires carrées droites.	190
Figure 10 : Transmission sélective comparée des couches minces en fonction de la valeur d'écartement SX du réseau d'implantation.	191
Figure 11 : Comparaison pour deux types de réseaux d'implantation, carré et rectangle de l'évolution de a) la hauteur et de b) la position du pic de sélectivité.	191
Figure 12 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré de paramètre S , b) par superposition de spires carrées droites.	194
Figure 13 : Comparaison des sélectivités fréquentielles en transmission des structures A en fonction de la cellule de calcul implantée dans MEEP : structure unique ou supercellule de même paramètre d'écartement $S = 124$ nm.	194
Figure 14 : Transmission sélective pour des structures implantées selon un réseau carré d'écartement $S = 143,2$ nm.	195
Figure 15 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau rectangulaire de paramètres SX et SY , b) par superposition de spires carrées droites.	196
Figure 16 : Transmission sélective pour des structures implantées selon un réseau rectangle.	196
Figure 17 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau hexagonal de paramètres $A = B$, b) par superposition de spires carrées droites.	197
Figure 18 : Transmission sélective pour des structures implantées selon un réseau hexagonal.	198
Figure 19 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau en nid d'abeilles de paramètres $A = B$, b) par superposition de spires carrées droites.	199
Figure 20 : Transmission sélective pour des structures implantées selon un réseau nid d'abeilles	200
Figure 21 : Transmission sélective comparée des couches minces selon les réseaux d'implantation rectangulaire et hexagonale.	201
Figure 22: Transmission sélective des différents réseaux modélisés en fonction de la géométrie d'implantation.	202

Chapitre 6 : Paramètre de croissance des spires et réponse optique

Dans le chapitre précédent, j'ai étudié l'influence des paramètres géométriques des spires sur la réponse optique des couches minces. Le décalage observé dans la localisation du pic de sélectivité montre qu'il est possible d'adapter la sélectivité en transmission des couches minces via la modification des paramètres structurels des spires qui les composent. Chaque spire ou empilement de spires était placé(e) aux nœuds d'un réseau d'implantation carré de paramètre d'écartement S . Dans tous les cas, nous avons vu que la longueur d'onde dans le vide, correspondant au maximum de sélectivité de transmission pouvait être calculée par la formule

$$\lambda_{pic} = \bar{n} \times P \quad (6.1)$$

où \bar{n} est défini comme l'indice de réfraction effectif du film et P le pas des spires hélicoïdales. Le calcul de l'indice effectif fait intervenir non seulement l'indice du matériau constituant les spires (mesuré sur une couche épaisse et non structurée de ce matériau), mais aussi la fraction volumique de matériau dans la couche nanostructurée ou, de façon équivalente, la porosité de la couche. Après avoir fait varier, dans le chapitre précédent, les différents paramètres structuraux intervenant dans le calcul de cette fraction volumique, j'étudie, dans ce chapitre, en premier lieu des couches minces adaptables en modifiant conjointement le pas des structures et l'angle de croissance des structures sans modifier la longueur des branches des spires, afin de modéliser ce qu'il pourrait se produire si l'on comprimait ou étirait les spires à l'aide d'une tension imposée entre le substrat et une autre couche mince transparente déposée sur les spires. Cette étude permet d'étudier une modulation du pas P des spires dans la direction Z .

Puis, dans un second temps, j'analyse l'influence des paramètres géométriques d'implantation eux-mêmes, c'est-à-dire la possibilité de réaliser des filtres adaptables en modulant les couches minces dans les directions X et Y . Dans ce but, j'ai modifié la valeur d'écartement S tout en gardant l'implantation des spires selon un réseau carré, simulant ainsi la dilation du réseau d'implantation. Dans un troisième temps, j'ai fait varier l'écartement S dans la direction X seulement afin de transformer le réseau carré d'implantation en un réseau d'implantation rectangulaire. Pour finir, j'ai étudié l'influence de la forme du réseau d'implantation lui-même en modélisant des couches minces dont l'implantation des spires serait successivement au nœud d'un réseau carré, rectangulaire, hexagonal ou en nid d'abeilles.

L'étude que j'expose ici repose uniquement sur les modélisations effectuées grâce au logiciel MEEP. L'ensemble de ces simulations a été réalisé avec une résolution MEEP égale à 100.

6.1 Modélisation de filtres interférentiels adaptables

Les études du chapitre précédent ont montré une dépendance claire de la localisation du pic de sélectivité des structures vis-à-vis des paramètres structurels des spires (angle de croissance β et pas P des spires) qui peut être prédite via l'équation (6.1). L'étude qui suit a

pour but de répondre à une question simple : est-il possible de contrôler l'apparition du pic de sélectivité en maîtrisant la valeur et l'évolution des paramètres structurels ?

J'ai modélisé des couches minces constituées d'un empilement de trois spires carrées droites dont chaque branche possède un rayon $r = 20$ nm. Les structures ainsi constituées sont réparties sur un réseau à symétrie carrée (Figure 1).

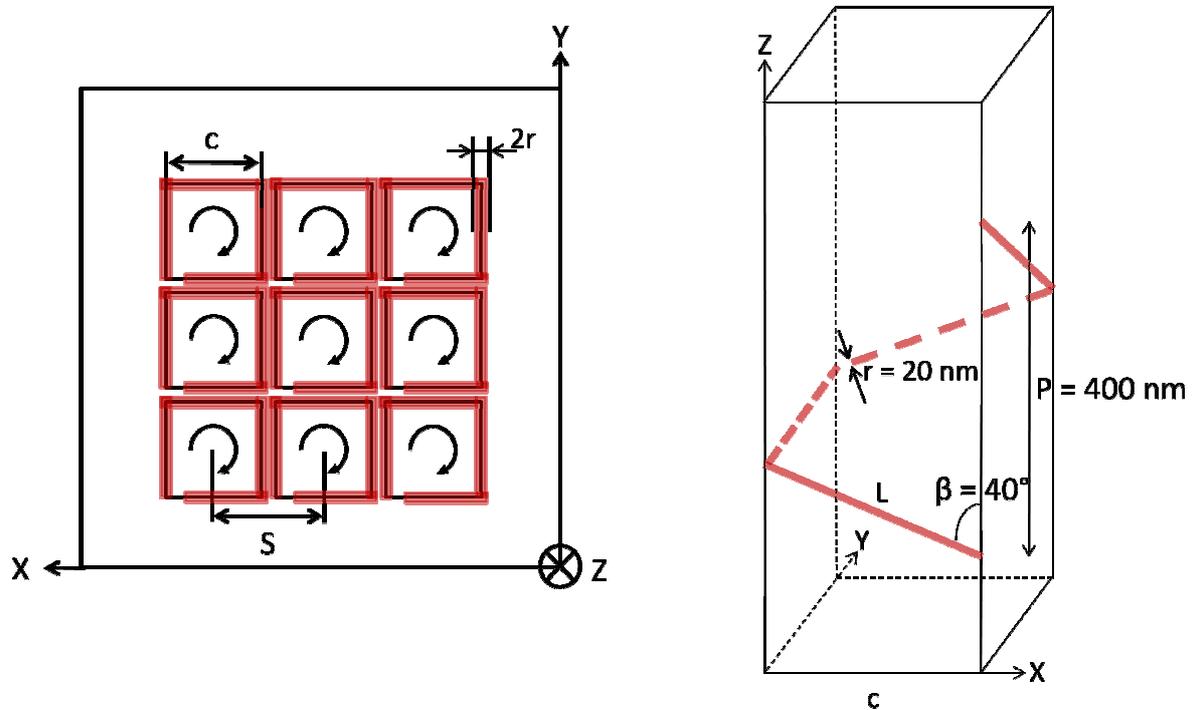


Figure 1 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré, b) par superposition de spires carrées droites.

La Figure 2 présente le schéma d'implantation utilisé pour cette étude ainsi que les positions respectives de la source polarisée circulairement, des structures hélicoïdales et des PML.

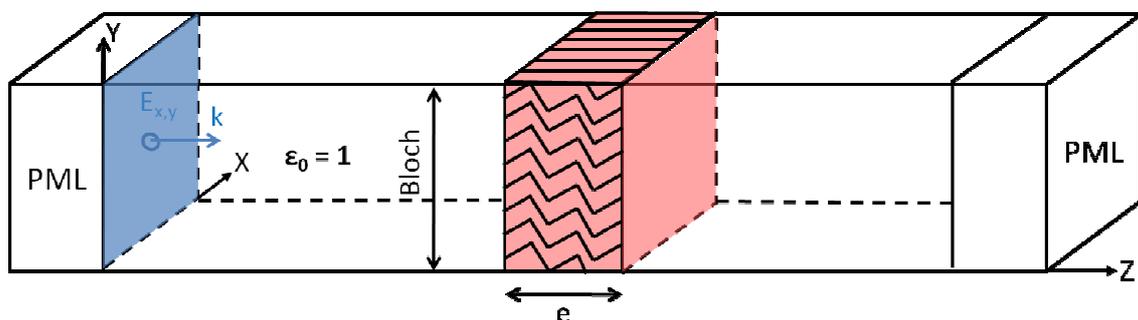


Figure 2 : Schéma d'implantation des structures dans MEEP. La cellule est encadrée en Z par des couches minces absorbantes de type PML et en X et Y par des conditions aux limites périodiques de type Bloch.

L'écartement S des spires, ainsi que la longueur L de chaque branche seront fixés respectivement à $S = 245$ nm et $L = 228$ nm. Par contre, le pas des spires et leur angle de dépôt seront variés conjointement, de façon à toujours considérer la même quantité de matière d'une modélisation à l'autre, selon la loi :

$$P = 4L \times \cos(\beta) \quad (6.2)$$

Ce choix de paramètres et de variables me permettra de considérer l'évolution de la réponse optique des structures selon que l'on comprime ou que l'on étire les spires déposées (Figure 3). L'étude présentée ici est une étude théorique qui prolonge les résultats exposés précédemment. Toutefois, la possibilité de déformer des couches minces possédant des structures hélicoïdales, déposées sous incidence oblique, sans pour autant modifier ou détruire les structures a déjà été étudiée précédemment. Hirakata et al. [1] ont ainsi montré la possibilité de considérer des couches minces constituées de structures hélicoïdales en Ta_2O_5 comme des nanoressorts se déformant élastiquement et possédant un module de Young 300 fois inférieur au module de Young du matériau massif. De même, Dice et al. [2] ont montré qu'il était possible d'enchâsser une couche mince constituée de trois spires continues en Alq_3 , déposées grâce à la technique GLAD, entre deux couches minces d'aluminium. En appliquant une tension à travers la structure ainsi constituée, les auteurs ont réussi à mesurer une compression des structures qui se traduit par un décalage de quelques nanomètres de la longueur d'onde du pic de transmission. De manière générale, le contrôle de la localisation du pic de sélectivité induit par une couche mince et surtout la possibilité de pouvoir déplacer ce pic dans un domaine spectral donné pour un même et unique dispositif optique représente un véritable enjeu industriel et a fait, à ce titre, l'objet de nombreuses études [3-6]. Cette étude montre la faisabilité d'un contrôle optique des couches minces constituées d'hélices déposées par la technique GLAD grâce à la modification du pas des hélices.

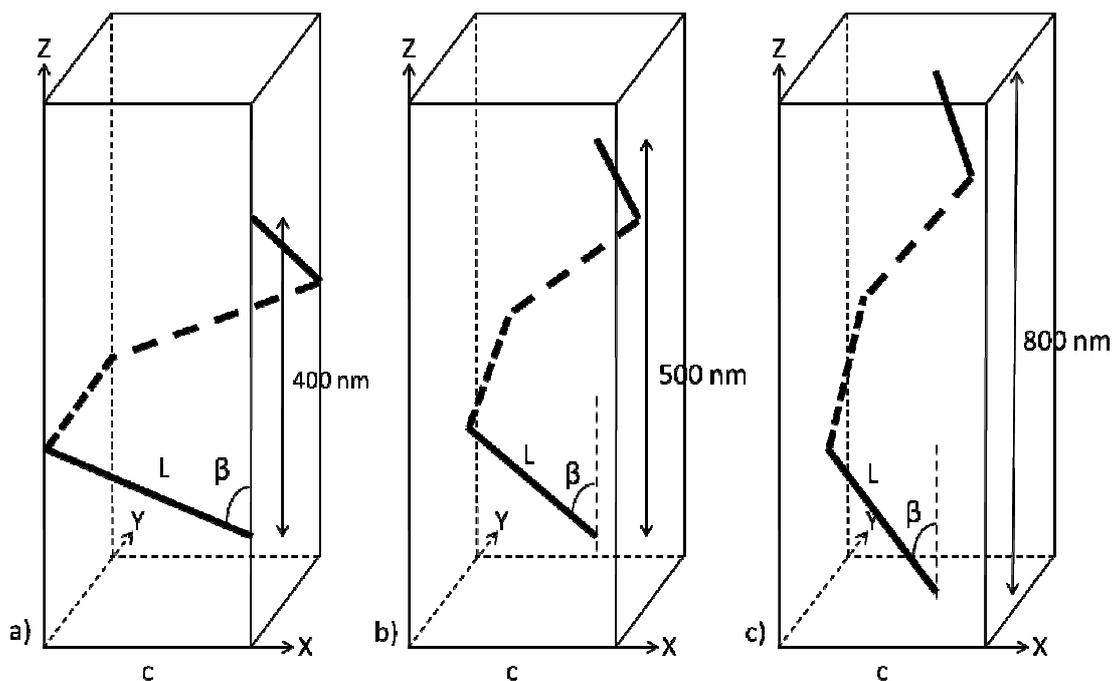


Figure 3 : Schéma de comportement des spires modélisées a) en compression b) à l'équilibre ou c) en étirement.

J'ai commencé par calculer la transmission sélective de structures dont les valeurs de paramètres structurels P et β (liées par l'équation (6.2)) sont regroupées dans le Tableau 1 suivant.

Structure	Matériau	Nombre d'hélices superposées	Pas de l'hélice (nm)	Angle β (°)	Énantiomère
B	WO ₃	3	400	64	Dextrogyre
C	WO ₃	3	450	60,5	Dextrogyre
D	WO ₃	3	500	56,8	Dextrogyre
E	WO ₃	3	550	53	Dextrogyre
F	WO ₃	3	600	49	Dextrogyre
G	WO ₃	3	650	44,7	Dextrogyre
H	WO ₃	3	700	40	Dextrogyre
I	WO ₃	3	750	34,9	Dextrogyre
J	WO ₃	3	800	28,9	Dextrogyre

Tableau 1 : Caractéristiques structurelles des structures modélisées.

J'ai ensuite mesuré la localisation du pic de sélectivité des différentes couches minces modélisées en fonction du pas des spires afin de tracer sur la Figure 4 l'évolution de cette localisation.

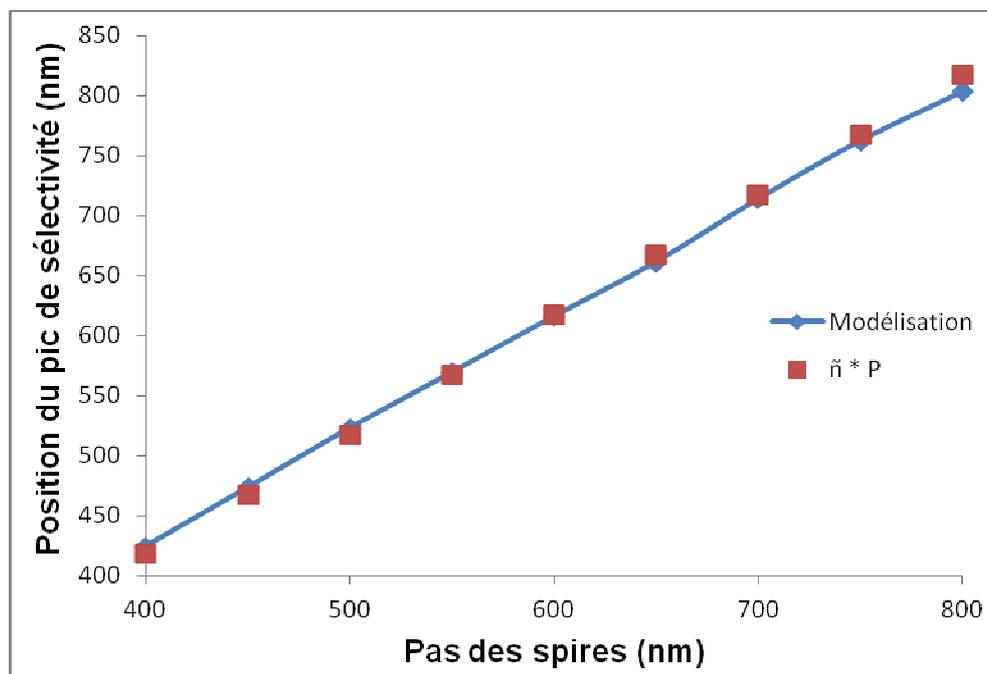


Figure 4 : Évolution de la localisation du pic de sélectivité des structures étudiées en fonction du pas P des spires modélisées en comparaison avec les valeurs théoriques données par l'équation (5.4).

La Figure 4 permet de constater que la localisation du pic de sélectivité et le pas P des spires sont bien liés de façon linéaire par l'intermédiaire de l'équation (6.1). On constate un bon accord entre les valeurs issues de la modélisation MEEP et les valeurs théoriques (points rouges). Afin de quantifier cet accord, j'ai calculé l'écart moyen existant entre les deux séries de valeurs grâce à la formule (3.20) qui donne un écart relatif $\varepsilon = 1\%$ entre les données issues de la modélisation et les données théoriques.

Ces résultats permettent d'envisager entre autre, la modélisation de couches minces adaptables assurant la transmission préférentielle de telle ou telle couleur du spectre visible, notamment celles utilisées pour l'affichage sur les écrans : le rouge, le vert et le bleu. Ces modélisations, réalisées respectivement avec les structures B, D et F, sont présentées sur la Figure 5.

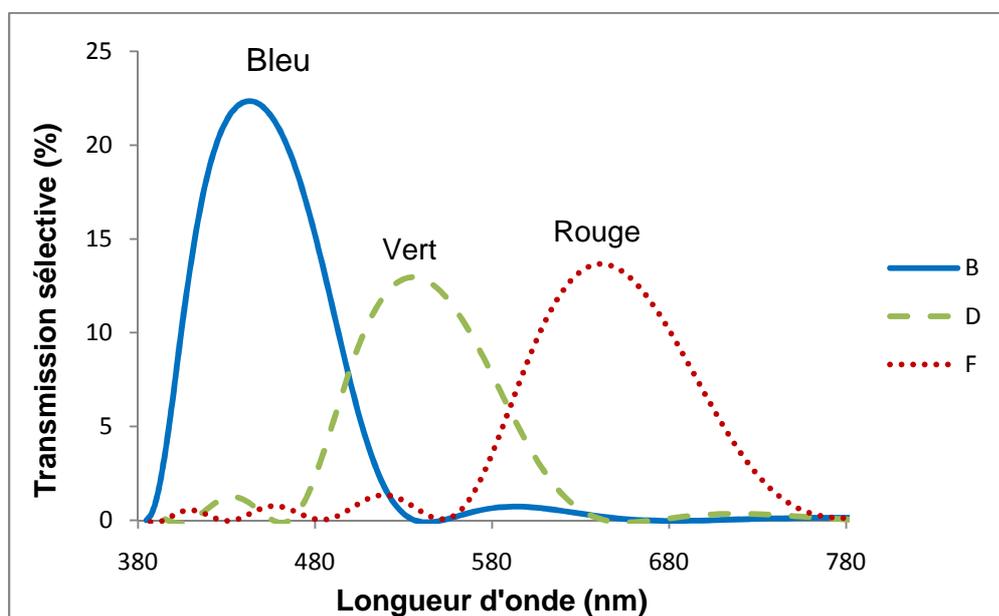


Figure 5 : Transmission sélective des structures hélicoïdales B, D et F obtenues par changement des pas des hélices. Les courbes présentent respectivement des pics de transmission dans le bleu, le vert et le rouge.

J'ai placé sur la figure la couleur obtenue par filtrage grâce aux structures en spires carrées modélisées. Je montre ainsi qu'il est théoriquement possible à partir de couches minces en WO_3 de réaliser des filtres interférentiels adaptables à condition de comprimer ou d'étirer les structures déposées tout en restant dans le domaine élastique du matériau afin de ne pas le déformer de façon permanente et ainsi reproduire la manœuvre.

6.2 Influence du paramètre d'écartement S

Gao et al. ont montré tout l'intérêt de la structuration 2D du réseau d'implantation des structures en ZnO dans l'apparition de pics de Bragg dans les spectres en transmission des couches minces déposées [7]. Afin de caractériser l'influence de la structuration 2D de l'implantation des spires modélisées, j'ai donc étudié l'influence du paramètre d'écartement sur la transmission sélective des couches minces en faisant varier les paramètres de définition d'un réseau d'implantation carré puis d'un réseau d'implantation rectangulaire.

6.2.1 Le réseau carré

J'ai repris l'implantation des structures dans MEEP explicitée dans la Figure 2. Chaque structure est constituée de l'empilement de trois spires carrées droites possédant un rayon $r = 20$ nm, un pas $P = 400$ nm et un angle de croissance $\beta = 40^\circ$ (Figure 6). Le côté c du carré à l'intérieur duquel les spires sont définies est calculé par :

$$c = \frac{P}{4} \times \tan \beta \quad (6.3)$$

Dans le chapitre précédent, il avait été fixé à $c = 84$ nm pour les structures A. Cette valeur est conservée afin de garder les mêmes paramètres de croissance des structures dans cette étude.

Dans le chapitre 5, j'avais défini S , la distance entre structures voisines par :

$$S = c + 2 \times r \quad (6.4)$$

où S est la longueur permettant la définition complète d'une spire, largeur des branches incluses, fixée précédemment à $S = 124$ nm.

Dans le cadre de cette étude, j'ai modifié progressivement l'écartement entre structures voisines S .

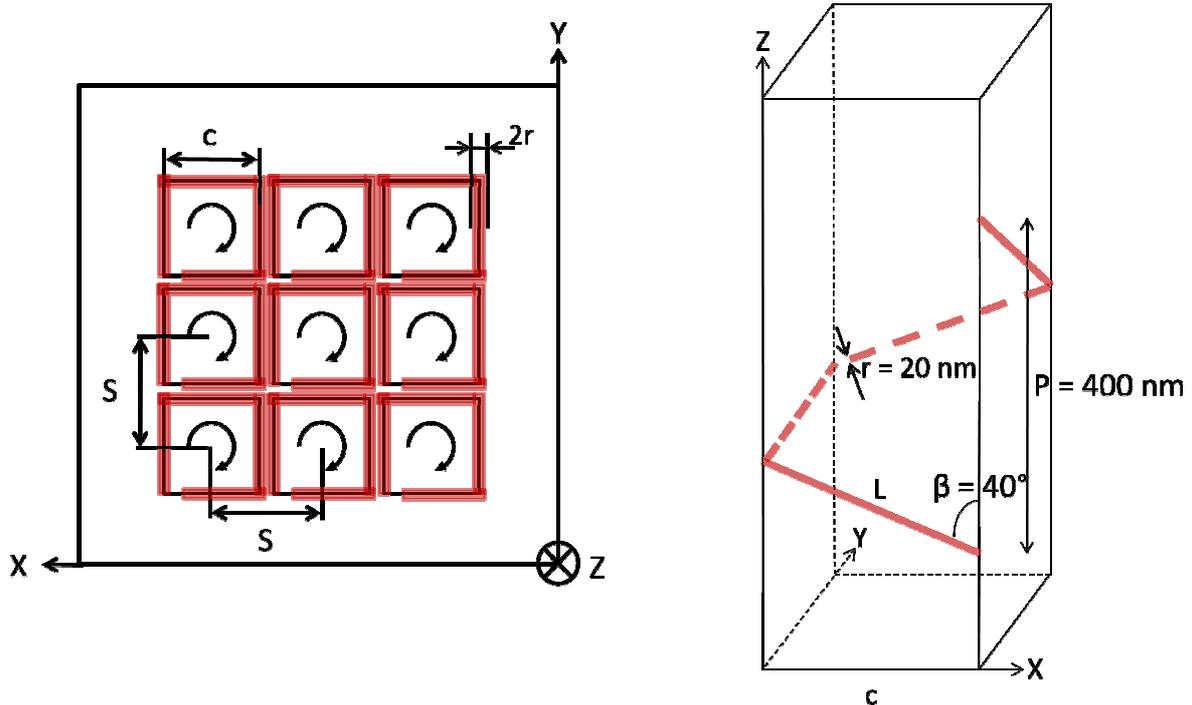


Figure 6 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré de paramètre d'écartement S , b) par superposition de spires carrées droites.

Afin de conserver l'implantation selon un réseau carré, j'ai choisi $S_x = S_y = S$, paramètre variant au cours de cette étude entre $S = 62$ et 248 nm, soit entre la moitié et le double de la valeur choisie au chapitre 5. J'ai regroupé les résultats concernant la transmission sélective de ces couches minces sur la Figure 7.

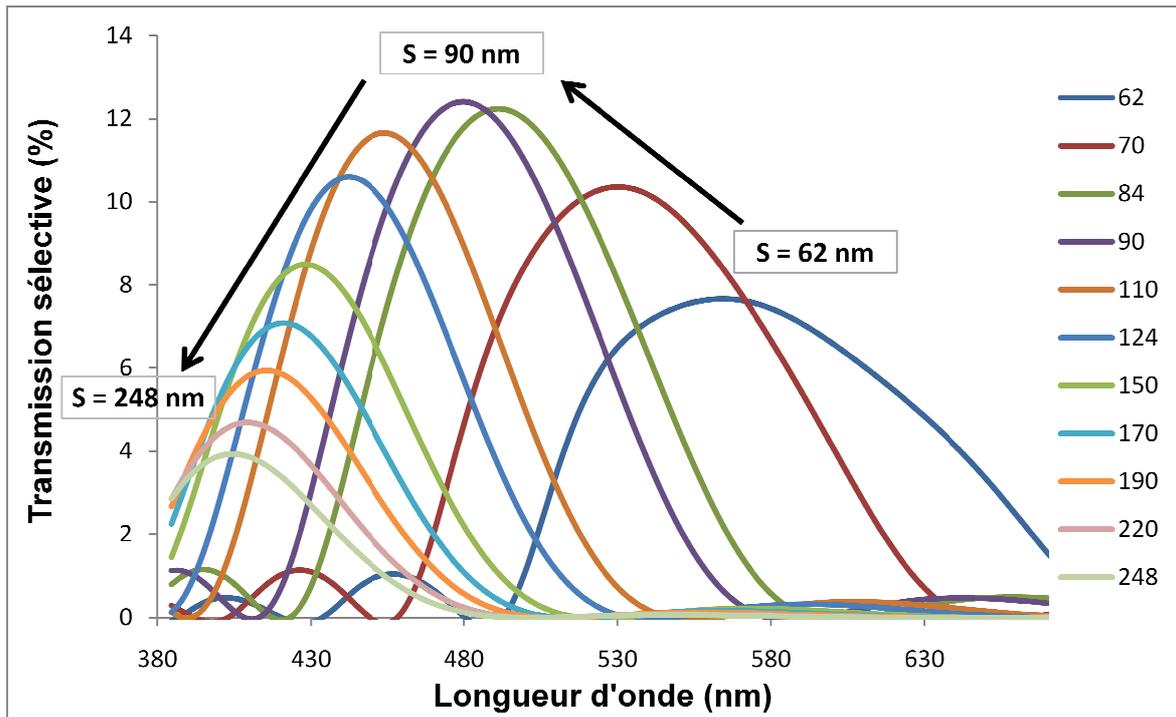


Figure 7 : Transmission sélective comparée des couches minces en fonction de la valeur d'écartement S du réseau carré.

La Figure 7 montre que la bande de transmission sélective se décale vers les petites longueurs d'onde à mesure que la valeur de l'écartement S augmente. Si ce décalage est monotone au regard de la variation de l'écartement S , il n'en est pas de même pour la valeur du maximum de sélectivité. On observe en effet sur la Figure 7 que le maximum de sélectivité augmente lorsque S évolue entre 62 et 90 nm, puis il diminue lorsque S évolue entre 90 et 248 nm. La valeur 90 nm semble être l'écartement pour lequel la sélectivité est maximale. Afin de mieux caractériser la sélectivité induite par les différentes couches minces modélisées, j'ai tracé la valeur et la position du pic de sélectivité de chaque couche mince en fonction de l'écartement S (Figure 8).

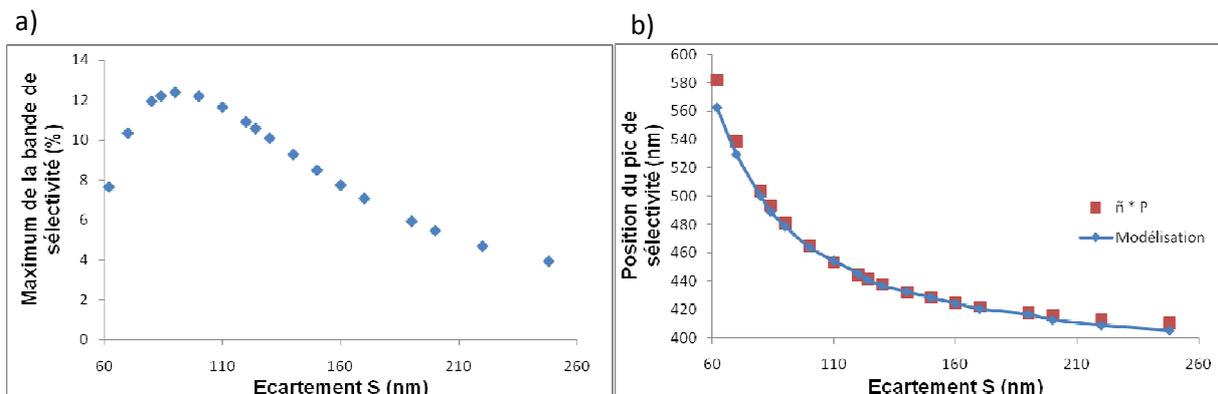


Figure 8 : Influence du paramètre d'écartement S du réseau carré sur a) la valeur du maximum de sélectivité et b) la position de la bande de sélectivité.

La Figure 8 a) confirme l'existence d'une valeur d'écartement S optimisant la sélectivité des couches minces modélisées. Les différentes modélisations indiquent que ce

maximum se situe à $S_{max} = 90$ nm. Toader et John [8] ont montré la nécessité de trouver un compromis entre le chevauchement nécessaire des structures et la fraction volumique de matériaux afin d'optimiser les propriétés optiques des structures. On en voit ici aussi une illustration, la Figure 8 a) montre ainsi tout l'intérêt de la modélisation dans la réalisation de couches minces présentant des propriétés optiques optimales via la recherche par modélisations successives de paramètres optimaux.

La Figure 8 b) indique que la position du pic de sélectivité a tendance à se décaler vers les plus grandes longueurs d'onde à mesure que le paramètre d'écartement S augmente, ceci peut s'interpréter par le fait que l'augmentation de S a pour effet d'augmenter la quantité de vide introduite au sein de la cellule de calcul, ce qui conduit mécaniquement l'indice de réfraction moyen de la couche mince, \bar{n} , à diminuer (équation 5.10). Cette diminution s'effectuant à pas de spires constant, l'équation (6.1) indique que les valeurs théoriques de localisation de la bande sélective doivent se décaler vers les plus petites longueurs d'onde comme le montre les simulations MEEP. Les résultats issus de ces simulations sont donc en accord avec la théorie exposée au chapitre 5. Ils sont également en accord avec les résultats expérimentaux de Gao et al. [7] ou Ye et Qi [9]. Ces deux articles présentent, en effet, l'importance du paramètre du réseau d'implantation sur la localisation de la bande de sélectivité. Ils démontrent qu'une modification de ce paramètre conduisant l'indice de réfraction de la couche mince à augmenter, induit un décalage de la localisation de la bande sélective vers des longueurs d'onde plus élevées comme observé dans l'étude présentée dans ce chapitre.

Afin de comparer la position théorique du pic de sélectivité donnée par l'équation (6.1) avec la position mesurée grâce aux simulations MEEP, j'ai représenté en rouge sur la Figure 8 b) ces valeurs théoriques. La figure semble indiquer un bon accord entre les deux séries de valeurs. J'ai évalué cet accord en utilisant l'équation (3.20) qui indique un écart entre les deux séries de valeurs $\varepsilon = 1$ % confirmant, une fois de plus, l'utilité de cette équation pour prédire la localisation du pic de la bande de transmission de structures hélicoïdales.

La réalisation technologique de la dilatation du réseau d'implantation pouvant cependant s'avérer difficile, j'ai entrepris d'étudier l'influence du paramètre d'écartement S dans une seule direction du plan XY transformant ainsi le réseau carré (réseau d'étude naturel de MEEP) en un réseau rectangulaire. D'un point de vue expérimental, le dépôt des spires sur un polymère recouvert de plots de croissance que l'on étirerait ensuite mécaniquement dans une direction permettrait d'appliquer la situation de modélisation décrite ci-dessous.

6.2.2 Le réseau rectangle

Dans cette étude, j'ai réutilisé la cellule d'implantation dans MEEP présentée à la Figure 2, avec toutefois un changement de l'une des dimensions. Les structures sont donc constituées de trois spires carrées droites superposées, de pas $P = 400$ nm, d'angle de croissance $\beta = 40^\circ$. Les branches de rayon $r = 20$ nm sont constituées d'un matériau possédant un indice de réfraction $n = 2,5$. Les structures sont situées au nœud d'un réseau d'implantation rectangulaire décrit dans la Figure 9. Chaque structure est séparée de sa voisine d'une distance S_x dans la direction X et d'une distance S_y dans la direction Y. Dans l'ensemble de cette

étude, la distance S_Y est gardée fixe à $S_Y = 124$ nm c'est-à-dire la distance S définie dans l'étude précédente. La distance S_X est par contre variée entre 62 et 248 nm soit entre la moitié et le double de S_Y .

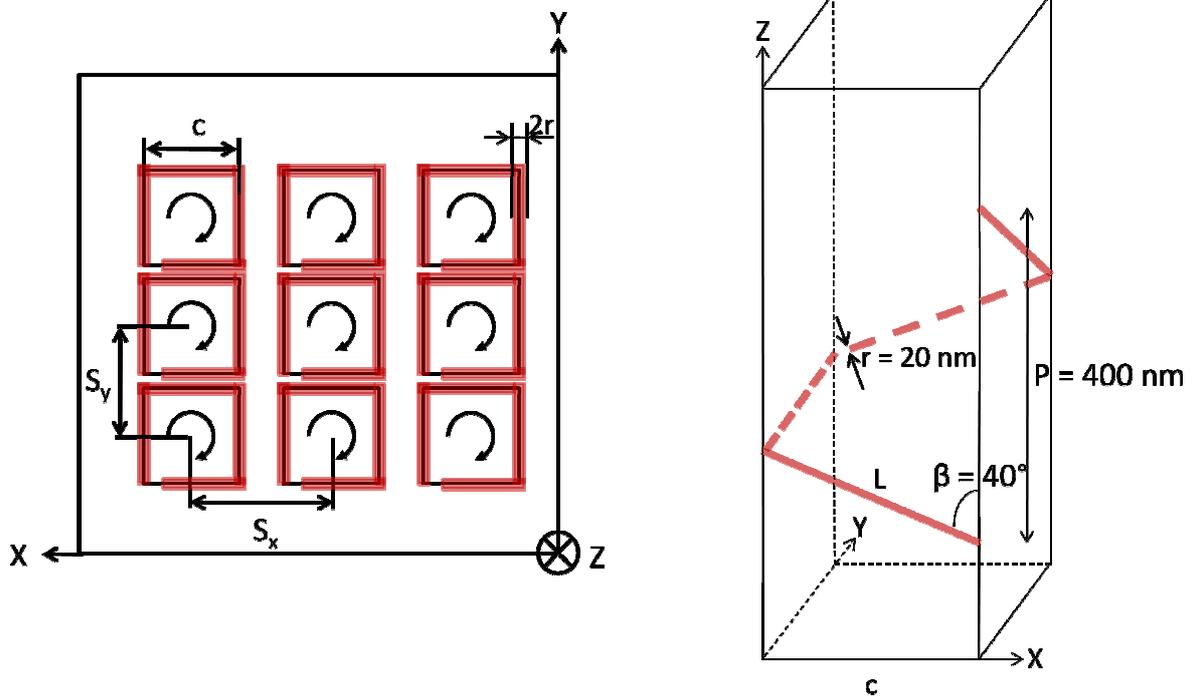


Figure 9 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau rectangle de paramètres S_X et S_Y , b) par superposition de spires carrées droites.

J'ai représenté sur la Figure 10 la transmission sélective de ces structures pour différentes valeurs de S_X .

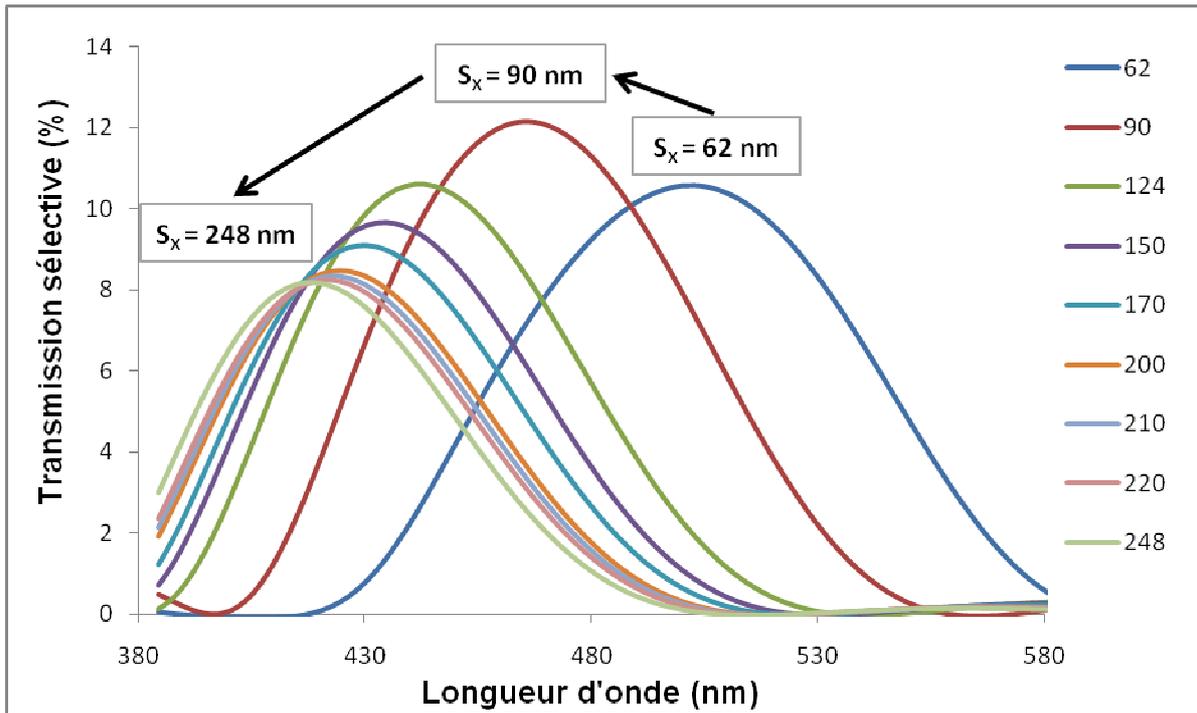


Figure 10 : Transmission sélective comparée des couches minces en fonction de la valeur d'écartement S_x du réseau d'implantation.

La Figure 10 indique un comportement similaire à celui observé dans le cadre de la dilatation du réseau carré

J'ai donc tracé sur la Figure 11 l'évolution du maximum de sélectivité et sa localisation en fonction de la valeur du paramètre d'écartement S ou S_x suivant la nature carrée ou rectangulaire du réseau.

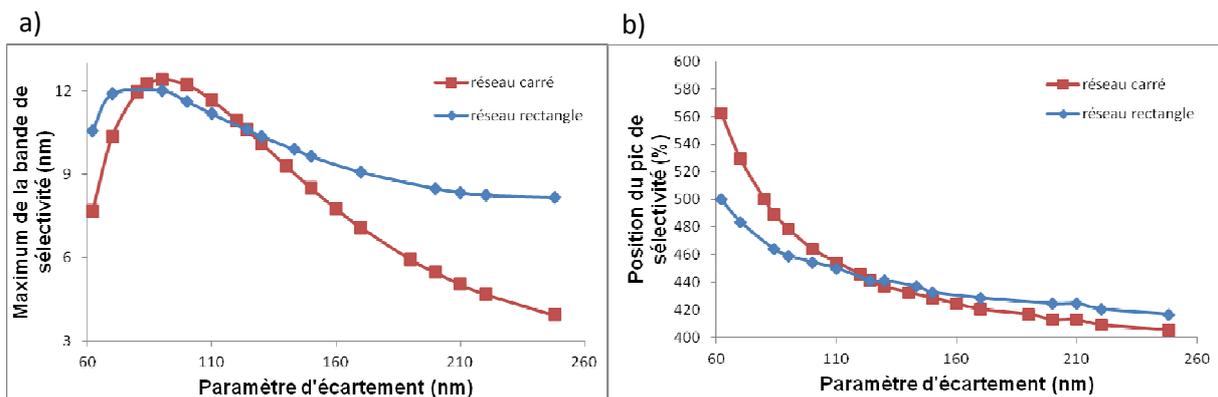


Figure 11 : Comparaison pour deux types de réseaux d'implantation, carré et rectangle de l'évolution de a) la hauteur et de b) la position du pic de sélectivité.

La Figure 11 a) montre la similitude de comportement entre les deux situations d'étude, à savoir une augmentation de la valeur du maximum dans un premier temps pour des valeurs d'écartement comprises entre 62 et 90 nm puis une diminution de ce même maximum au-delà d'une valeur de 90 nm pour le paramètre d'écartement. Toutefois, cette figure permet d'établir une similitude de comportement plus forte encore entre les deux situations

d'implantation pour des valeurs d'écartement comprises entre $S = 84$ et 124 nm, c'est-à-dire entre les paramètres de définition des spires c et S calculés grâce aux équations (6.3) et (6.4). En effet, dans cet intervalle de valeurs précises, on constate que les maxima de sélectivité issus de l'implantation carrée et ceux issus de l'implantation rectangulaire présentent des valeurs très proches les unes des autres bien que les maxima issus du réseau carré restent toujours supérieurs à ceux du réseau rectangulaire. En dehors de cet intervalle, la Figure 11 montre que pour une valeur d'écartement donnée, l'implantation selon un réseau rectangle offre un maximum de sélectivité supérieur à l'implantation selon un réseau carré. Pour $S = 248$ nm, on mesure même une valeur maximale de sélectivité du simple au double entre les deux réseaux d'implantation, $(\% \Delta T_{max})_{S=248 \text{ nm}} = 3,9 \%$ alors que $(\% \Delta T_{max})_{S_X=248 \text{ nm}} = 8,2 \%$.

Il est intéressant de noter que cet intervalle remarquable, S_X compris entre 84 et 124 nm, correspond à des valeurs d'écartement permettant aux branches des spires d'occuper un même espace de projection dans le plan XY. En dehors de cet intervalle, les projections des branches des spires sont parfaitement disjointes les unes des autres. Cette disjonction a pour effet d'augmenter l'anisotropie des couches minces à mesure que la valeur de S_X s'écarte de cet intervalle, indifféremment que S_X s'en éloigne par valeurs inférieures ou par valeurs supérieures.

La Figure 11 b) permet de comparer le décalage en longueur d'onde du maximum de sélectivité induit par la valeur d'écartement du réseau d'implantation. La figure indique que l'implantation selon un réseau rectangulaire permet d'obtenir une amplitude de localisation plus faible que ne le permet le réseau carré. En effet, la variation du paramètre S entre 62 et 248 nm permet de faire varier la position du pic de sélectivité entre $\lambda_{pic \ S=62 \text{ nm}} = 562$ nm et $\lambda_{pic \ S=248 \text{ nm}} = 405$ nm permettant un décalage de 157 nm. Une variation identique du paramètre S_X permet de modifier la position du pic de sélectivité entre $\lambda_{pic \ S_X=62 \text{ nm}} = 500$ nm et $\lambda_{pic \ S_X=248 \text{ nm}} = 417$ nm soit un décalage de seulement 83 nm, presque la moitié de la performance obtenue grâce au réseau carré. Toutefois le réseau rectangulaire présente une variation de la position du pic de sélectivité plus linéaire que celle exhibée par le réseau carré.

Cette étude m'a permis de confirmer théoriquement la possibilité de réaliser des filtres adaptables en modulant le réseau d'implantation dans une, voire deux directions du plan XY. Les parties 6.2.1 et 6.2.2 montrent qu'en contrôlant le paramètre d'écartement S du réseau considéré, il est possible de contrôler le décalage de la longueur d'onde offrant le maximum de sélectivité vers les petites ou les grandes longueurs d'onde.

6.3 Influence du réseau d'implantation

Les études menées dans le chapitre 5 et dans la partie 6.1 présentent des couches minces à structures hélicoïdales dont les spires sont situées au nœud d'un réseau carré, structure d'implantation périodique naturelle dans MEEP. L'étude menée dans la partie 6.2.2 montre qu'il est possible d'envisager l'implantation de structures dans MEEP selon une autre forme de réseau : le réseau rectangle. Les résultats de l'étude montrent que pour un même

paramètre d'écartement selon Y, les deux réseaux ne présentent pas exactement les mêmes propriétés optiques. Cette étude a pour but d'étudier l'influence d'autres réseaux d'implantation sur la transmission sélective de couches minces à structures hélicoïdales. Dans le reste de l'étude, chaque structure est constituée d'un empilement de 3 spires carrées droites de pas $P = 400$ nm et d'angle de croissance $\beta = 40^\circ$. Le matériau utilisé pour définir les branches des spires, de rayon $r = 20$ nm, possède un indice de réfraction $n = 2,5$. De fait, les équations (6.3) et (6.4) fournissent des paramètres de définition des spires $c = 84$ nm et $S = 124$ nm. Au cours de l'étude qui suit, j'aborde successivement l'influence d'un réseau d'implantation carrée, rectangulaire, hexagonale et nid d'abeilles.

Afin d'implanter dans MEEP les réseaux périodiques évoqués précédemment, il est nécessaire de définir correctement les cellules de calculs utilisées. Dans toutes les études précédentes, je définissais complètement une unique structure et imposais la reproduction périodique de cette structure selon le paramètre de réseau souhaité. Afin d'implanter les nouvelles géométries périodiques, je modéliserai désormais dans la suite de l'étude une « supercellule », constituée de plusieurs structures, et permettant, par reproduction périodique, d'obtenir le réseau d'implantation souhaité.

Afin de posséder un point de comparaison entre les différentes modélisations présentées dans les études suivantes, j'ai décidé de conserver le même paramètre de définition des différents réseaux. Pour l'ensemble des modélisations suivantes, le paramètre de réseau est ainsi pris égal à 143,2 nm.

6.3.1 Le réseau carré

Afin de valider le changement de modélisation exposé précédemment, j'ai décidé de confronter les résultats de transmission sélective obtenus à partir des structures A, présentées dans le chapitre 5, avec la modélisation issue de la nouvelle cellule de calcul définie dans la Figure 12. Dans cette nouvelle cellule de calcul, je définis quatre structures constituées par l'empilement de 3 spires carrées droites, de pas $P = 400$ nm, d'angle de croissance $\beta = 40^\circ$ dont chaque branche, constituée d'un matériau d'indice de réfraction $n = 2,5$, possède un rayon $r = 20$ nm. Chaque structure est séparée de ses plus proches voisines d'une distance S prise égale à $c + 2r = 124$ nm dans ce début d'étude.

La cellule élémentaire, représentée en pointillés sur la Figure 12, est alors constituée des quatre quarts de spires centraux permettant par périodicité en X et en Y de reconstituer la couche mince dont les structures présentent une implantation carrée.

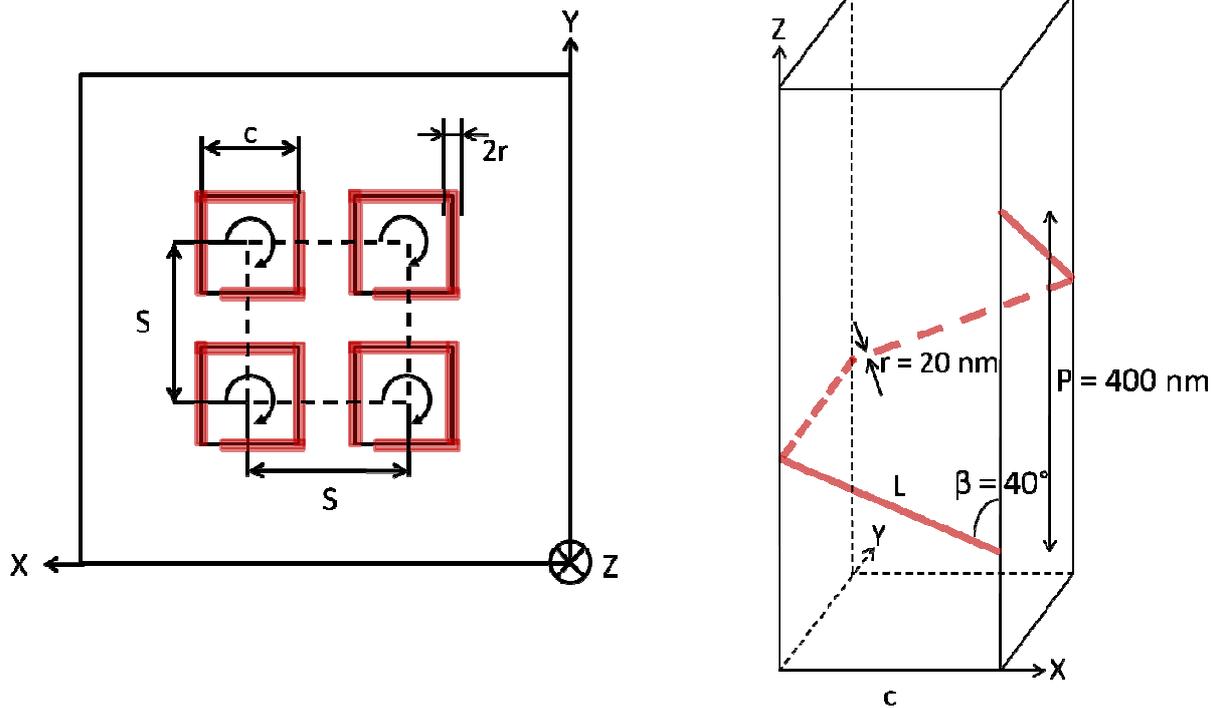


Figure 12 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau carré de paramètre S , b) par superposition de spires carrées droites.

La Figure 13 présente la comparaison entre la courbe de transmission sélective issue de la modélisation des structures A et celle issue de la modélisation de la cellule élémentaire ci-dessus.

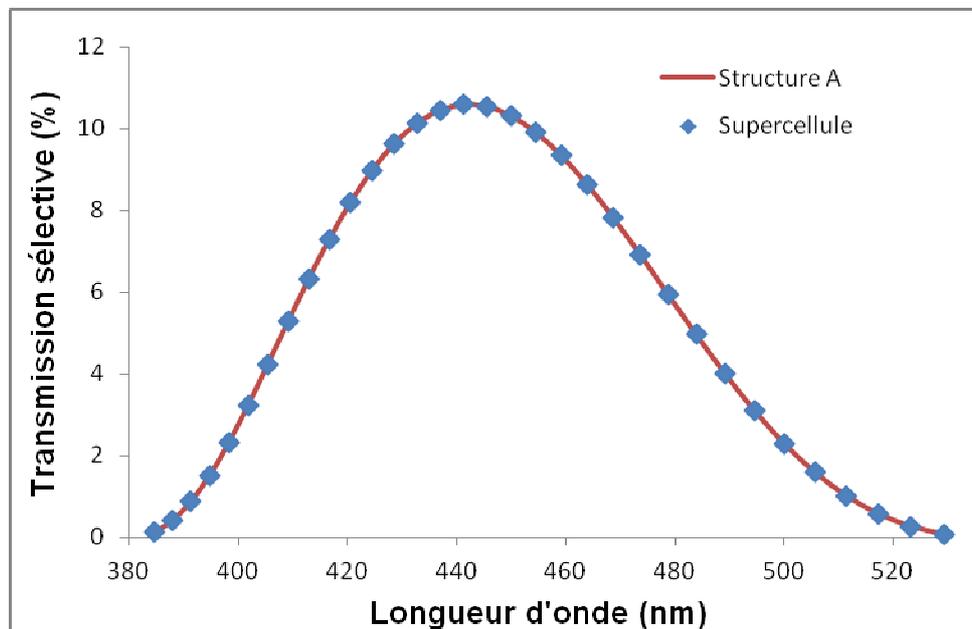


Figure 13 : Comparaison des sélectivités fréquentielles en transmission des structures A en fonction de la cellule de calcul implantée dans MEEP : structure unique ou supercellule de même paramètre d'écartement $S = 124$ nm.

La Figure 13 montre la cohérence des résultats entre les deux systèmes de modélisation. En effet, la courbe de transmission sélective issue de la modélisation de la supercellule suit parfaitement la courbe de transmission sélective des structures A. On retrouve notamment les mêmes paramètres caractéristiques définissant la sélectivité, à savoir la valeur du maximum de sélectivité puisque la figure permet d'indiquer que $(\% \Delta T_{max})_{structure A} = (\% \Delta T_{max})_{supercellule} = 10,6 \%$. Dans les deux modélisations, on obtient de plus la même position du pic de sélectivité, à savoir : $\lambda_{pic structure A} = \lambda_{pic supercellule} = 441,2 \text{ nm}$. L'équation (3.20) permet de calculer un écart entre les deux séries de valeurs égal à 1 % pour l'ensemble du domaine visible, c'est-à-dire entre 384 et 803 nm, ce qui confirme une fois de plus, la stabilité de nos calculs.

Dans le cadre de l'étude comparée de l'influence du réseau d'implantation sur la transmission sélective des couches minces, j'ai repris la définition de la supercellule présentée dans la Figure 12, mais cette fois-ci avec un paramètre d'écartement S égal à 143,2 nm conformément au choix du paramètre de définition des autres réseaux traités dans cette étude. La Figure 14 présente la courbe de transmission sélective des structures modélisées.

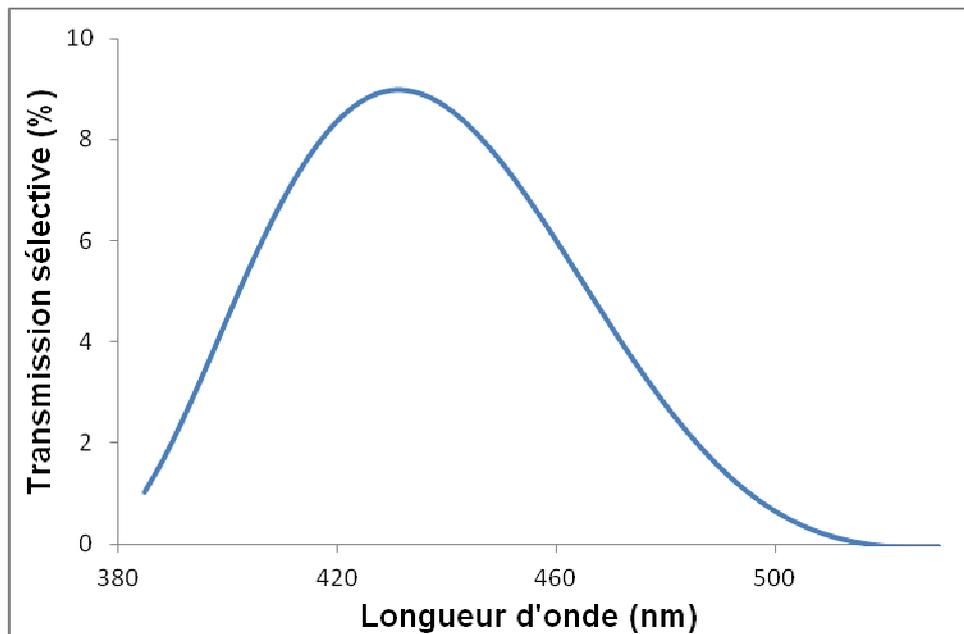


Figure 14 : Transmission sélective pour des structures implantées selon un réseau carré d'écartement $S = 143,2 \text{ nm}$.

En accord avec les résultats présentés dans la partie 6.2.1, la modélisation présente une bande de transmission sélective centrée sur $\lambda_{pic MEEP} = 432,7 \text{ nm}$ et présentant un maximum de sélectivité $(\% \Delta T_{max})_{carré} = 9 \%$. L'équation (6.1) fournit une valeur théorique, $\lambda_{pic théorique} = 431 \text{ nm}$, pour la localisation de la bande de sélectivité de telles structures. Cette valeur théorique est très proche de la valeur indiquée par la modélisation.

6.3.2 Le réseau rectangulaire

Le deuxième réseau d'implantation présenté dans cette étude est le réseau rectangulaire décrit dans la Figure 15 (la supercellule utilisée pour l'implémentation MEEP

est représentée en pointillé). Dans le cadre de cette étude, les paramètres d'écartement sont fixés à $S_Y = 124$ nm, la valeur de S définie par l'équation (6.8) et $S_X = 143,2$ nm afin de respecter le paramètre de définition du réseau pour l'ensemble des modélisations de cette partie.

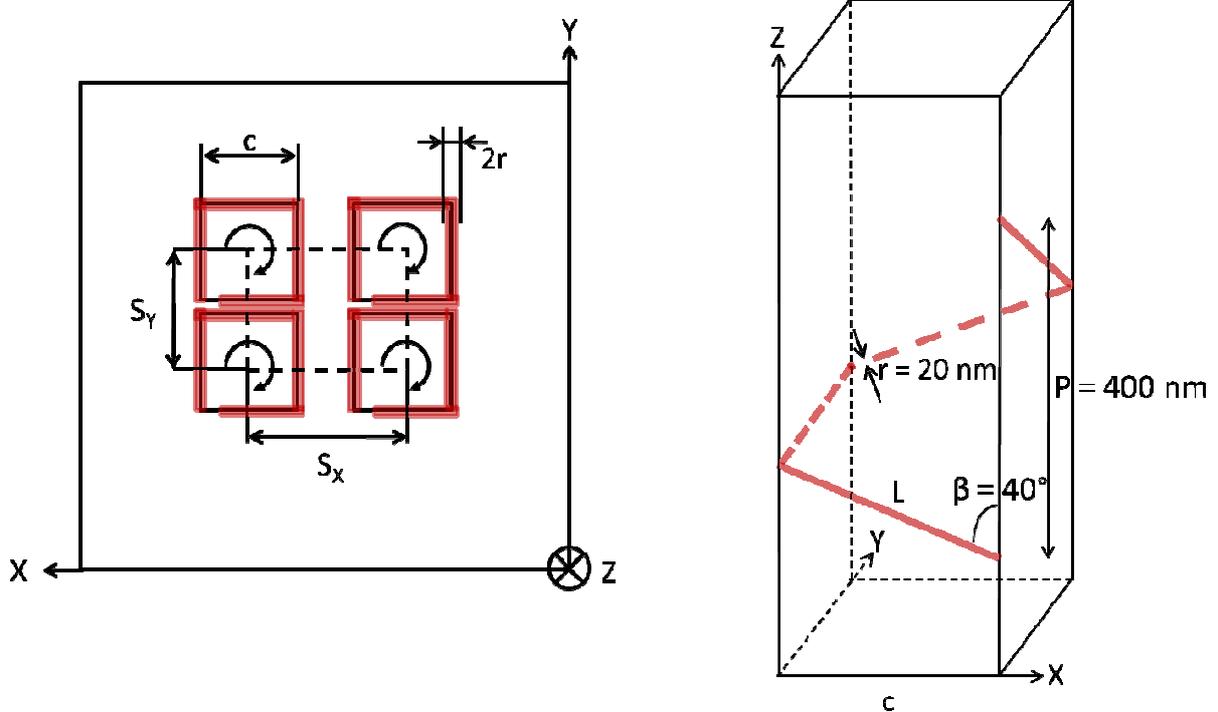


Figure 15 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau rectangulaire de paramètres S_X et S_Y , b) par superposition de spires carrées droites.

La Figure 16 présente la courbe de transmission sélective des structures modélisées.

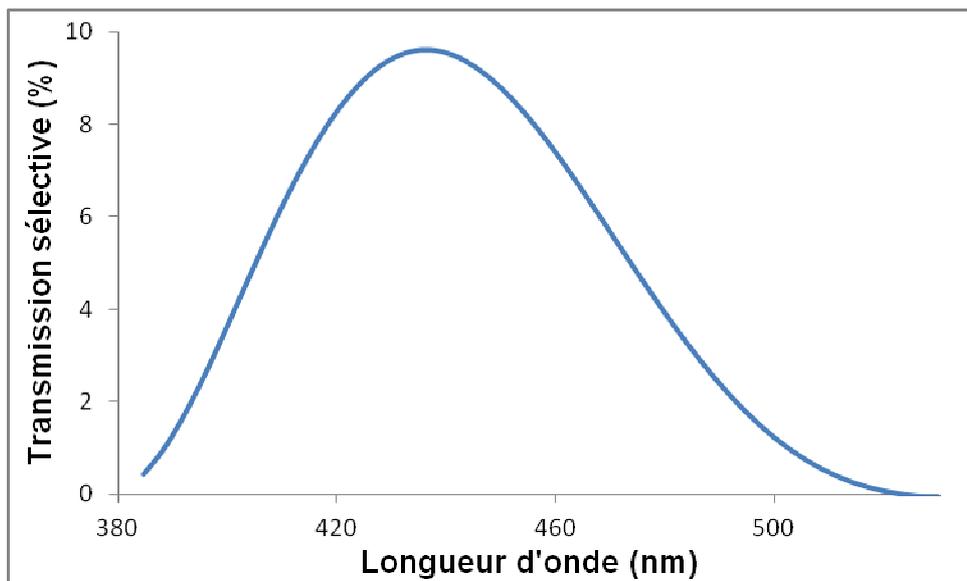


Figure 16 : Transmission sélective pour des structures implantées selon un réseau rectangle.

La Figure 16 montre que les structures implantées selon un réseau rectangulaire présentent un pic de sélectivité localisé à $\lambda_{pic\ MEEP} = 436,9\text{ nm}$, très proche de la valeur théorique fournie par l'équation (6.1), $\lambda_{pic\ théorique} = 436\text{ nm}$. La Figure 16 présente un maximum de sélectivité possédant une valeur $(\% \Delta T_{max})_{rectangle} = 9,6\%$.

6.3.3 Le réseau hexagonal

Cette partie présente la transmission sélective induite par des structures hélicoïdales organisées selon un réseau hexagonal (Figure 17). Les pointillés présents sur la Figure 17 représentent la supercellule utilisée afin d'implémenter les structures dans MEEP. J'ai modélisé plusieurs implantations de supercellule, toutes conservant la symétrie du réseau hexagonal. Chaque modélisation présente les mêmes résultats de transmission sélective.

Afin de respecter les paramètres de réseau définis au début de cette étude, le réseau possède des paramètres géométriques A et B avec $A = 143,2\text{ nm}$ et B est donc défini par :

$$B = \sqrt{124^2 + \left(\frac{143,2}{2}\right)^2} = 143,2\text{ nm} \quad (6.5)$$

Cette valeur correspond au paramètre de réseau le plus petit atteignable sans superposition des spires. Cette raison explique le choix du paramètre de réseau $S = 143,2\text{ nm}$ retenu pour l'ensemble de l'étude.

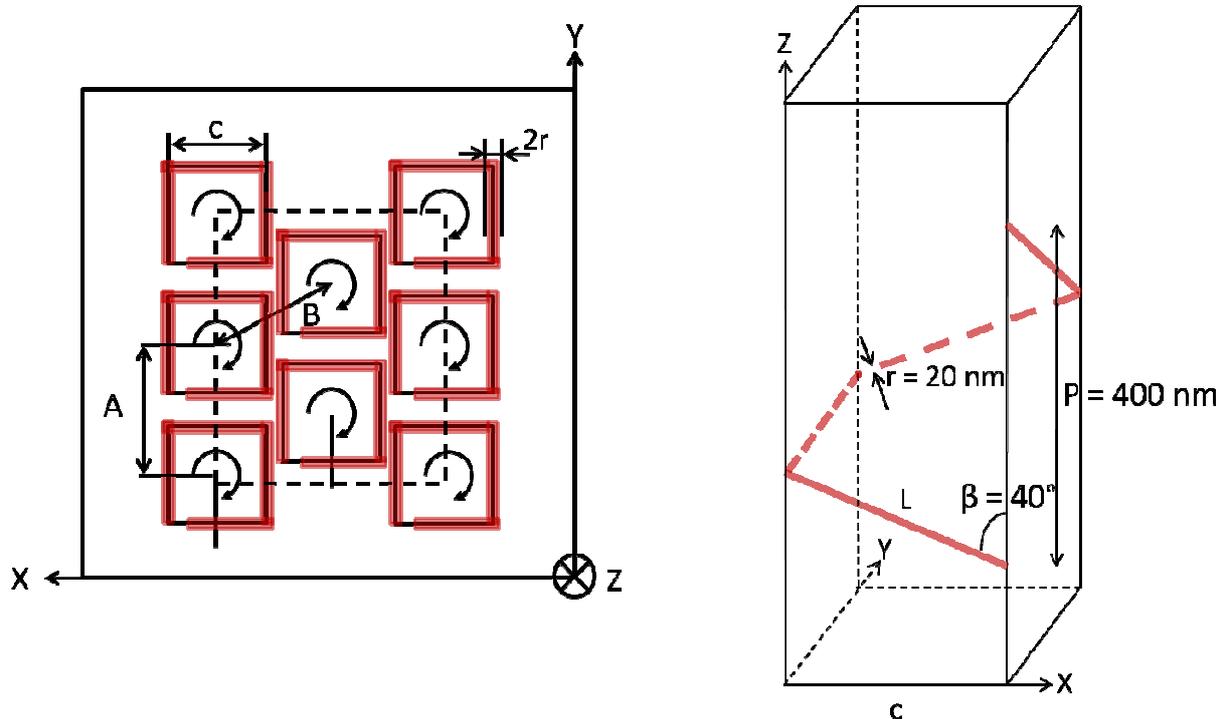


Figure 17 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau hexagonal de paramètres $A = B$, b) par superposition de spires carrées droites.

La Figure 18 présente la transmission sélective obtenue à partir de la modélisation de la supercellule définie dans la Figure 17.

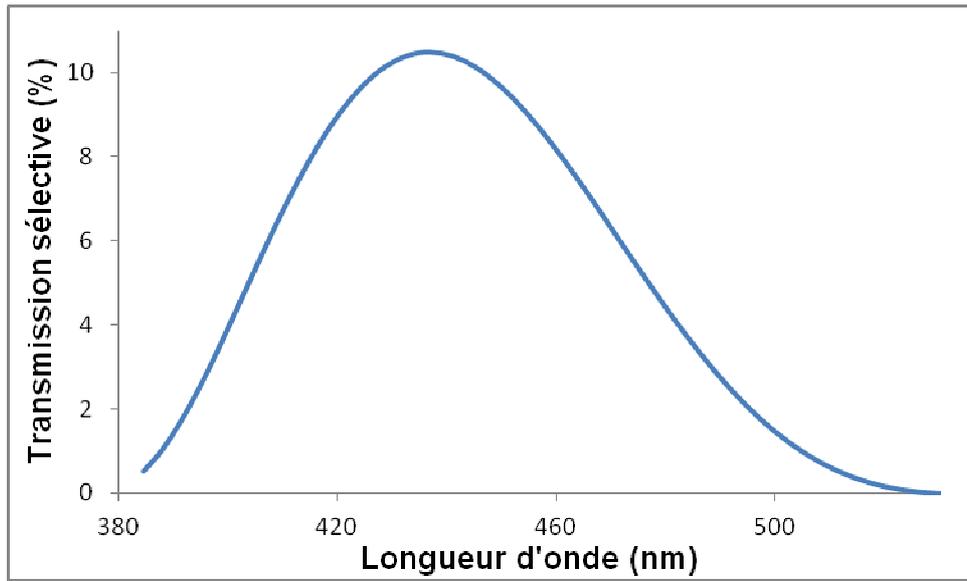


Figure 18 : Transmission sélective pour des structures implantées selon un réseau hexagonal.

La Figure 18 montre que les structures hélicoïdales implantées selon un réseau hexagonal de paramètre de réseau $A = 143,2$ nm présentent une transmission sélective dont le pic de sélectivité est mesuré à $(\% \Delta T_{max})_{hexagonal} = 10,5$ %. Ce pic est localisé à $\lambda_{pic MEEP} = 436,9$ nm, valeur proche de la valeur théorique moyenne calculée à partir de l'équation (6.1), à savoir $\lambda_{pic théorique} = 436$ nm.

6.3.4 Le réseau en nid d'abeilles

Pour conclure cette étude, j'ai modélisé l'implantation des structures hélicoïdales décrites précédemment selon un réseau en nid d'abeilles (Figure 19). Sur la figure, les pointillés représentent la supercellule utilisée afin d'implémenter les structures dans MEEP. Il s'agit de la même cellule que ci-dessus, sauf que le centre n'est pas occupé par une spire. Les paramètres géométriques A et B du réseau en nid d'abeilles sont également pris tels que : $A = B = 143,2$ nm.

$$B = \sqrt{124^2 + \left(\frac{143,2}{2}\right)^2} = 143,2 \text{ nm} \quad (6. 6)$$

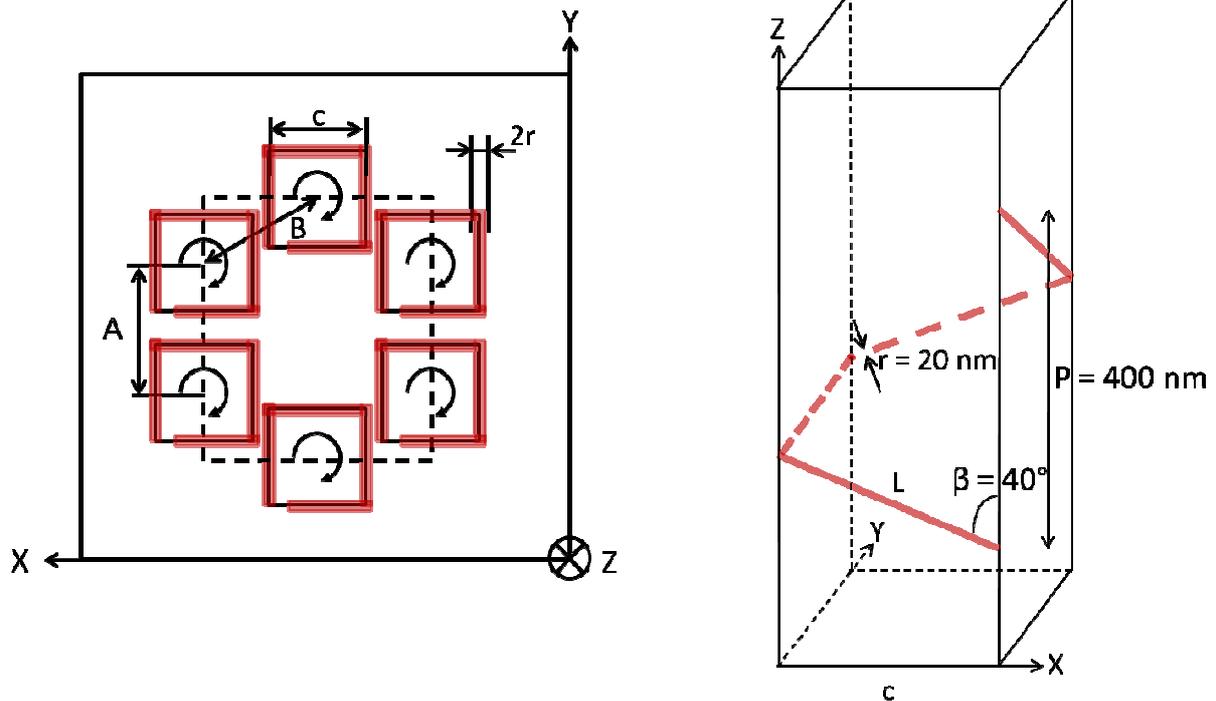


Figure 19 : Organisation structurale de la couche mince a) en réseau en nid d'abeilles de paramètres $A = B$, b) par superposition de spires carrées droites.

L'ajout d'une spire au centre du réseau nid d'abeilles permet de modéliser un réseau hexagonal de même paramètre géométrique ($S = 143,2 \text{ nm}$) que celui modélisé dans la partie 6.3.3. Cette modélisation confirme les résultats présentés dans la partie 6.3.1. Pour un même réseau géométrique d'implantation il est possible de choisir plusieurs cellules de calcul dans MEEP offrant les mêmes résultats, à condition de conserver la symétrie du réseau. La méthode FDTD étant coûteuse en temps et en espace mémoire le choix doit se porter vers la cellule d'implantation MEEP présentant la plus petite taille.

La Figure 20 présente la transmission sélective obtenue à partir de la simulation MEEP de la supercellule présentée dans la Figure 19.

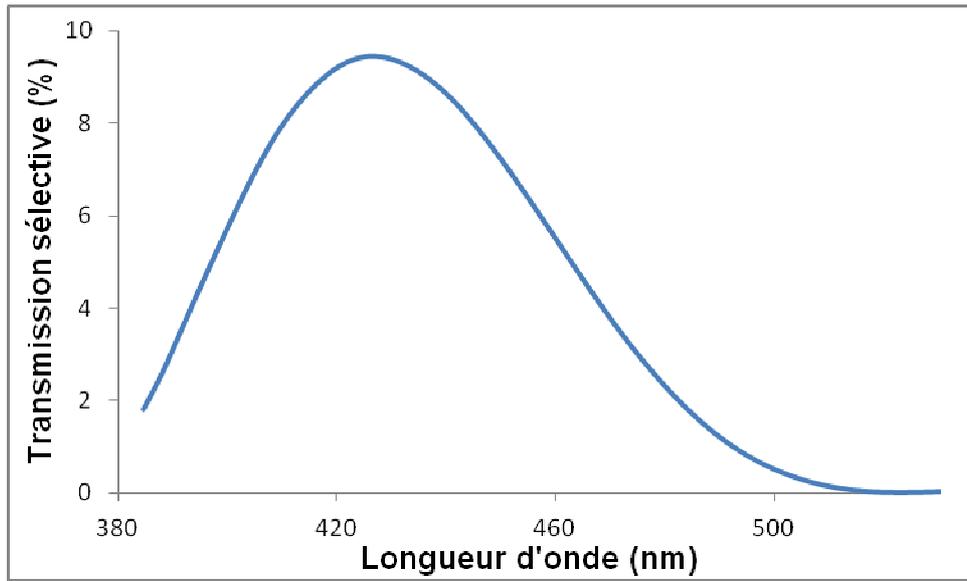


Figure 20 : Transmission sélective pour des structures implantées selon un réseau nid d'abeilles

La courbe de transmission sélective présentée dans la Figure 20 montre un pic de sélectivité, localisé à $\lambda_{pic\ MEEP} = 424,5$ nm. Ce pic présente une valeur de sélectivité maximale $(\% \Delta T_{max})_{abeille} = 9,4$ %. La formule (6.1) indique une valeur théorique de localisation du pic de sélectivité, $\lambda_{pic\ théorique} = 427$ nm, proche de la valeur calculée par MEEP.

J'ai regroupé dans le Tableau 2 les principaux résultats concernant la transmission sélective des modélisations issues des structures hélicoïdales selon que leur implantation se fasse suivant l'un des quatre réseaux d'implantation que j'ai étudié dans cette partie.

Réseau d'implantation	Maximum de sélectivité (%)	Localisation du pic (nm)	Indice de réfraction moyen \bar{n}	$\lambda_{pic} = \bar{n} \times P$ (nm)
Carrée	9,7	432,7	1,078	431
Rectangulaire	9,6	436,9	1,090	436
Hexagonale	10,5	436,9	1,090	436
Nid d'abeilles	9,4	424,5	1,067	427

Tableau 2 : Principales caractéristiques définissant la transmission sélective des couches minces pour quatre réseaux d'implantation différents.

Le Tableau 2 permet de mettre en évidence la similarité de définition entre les réseaux d'implantation rectangulaire et hexagonale. Les deux réseaux présentent la croissance de structures parfaitement identiques, constituées d'un empilement de trois spires carrées droites, de pas $P = 400$ nm, d'angle de croissance $\beta = 40^\circ$. Chaque spire résulte de l'assemblage continu de quatre branches de rayon $r = 20$ nm, chaque branche est constituée d'un matériau possédant un indice de réfraction $n = 2,5$.

Certes, le réseau d'implantation change d'une modélisation à l'autre. Toutefois, j'ai pris soin de choisir le même paramètre de réseau pour les deux modélisations. De plus, les deux supercellules utilisées pour l'implantation des réseaux considérés présentent un rapport de forme identique. Ainsi la supercellule utilisée pour l'implantation du réseau rectangulaire présente une structure répartie sur une surface $S_{rect} = 143,2 \times 124 \text{ nm}^2$ tandis que la supercellule utilisée pour l'implantation du réseau hexagonal présente 4 structures réparties sur une surface $S_{hexa} = 248 \times 286,4 \text{ nm}^2 = 4 \times S_{rect}$. Les deux supercellules présentent le même nombre de structures par unité de surface. Ce résultat explique que les couches minces structurées selon l'un ou l'autre de ces deux réseaux présentent le même indice de réfraction moyen $\bar{n} = 1,090$. Les spires étant identiques d'une modélisation à l'autre, les deux couches minces ainsi modélisées présentent la même localisation théorique du pic de sélectivité, $\lambda_{pic \text{ théorique}} = 436 \text{ nm}$. Cette similitude de localisation se retrouve dans les modélisations MEEP qui présentent toutes deux un pic de sélectivité à la longueur d'onde $\lambda_{pic \text{ MEEP}} = 436,6 \text{ nm}$. Les deux courbes sont représentées sur la Figure 21.

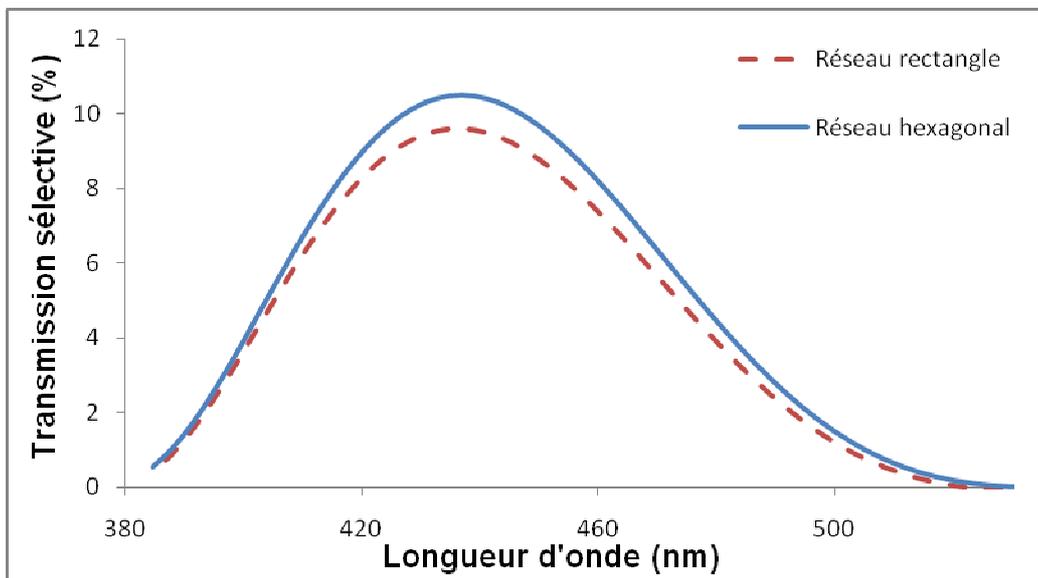


Figure 21 : Transmission sélective comparée des couches minces selon les réseaux d'implantation rectangulaire et hexagonale.

La Figure 21 montre toutefois que les deux courbes ne sont pas parfaitement identiques puisque le réseau hexagonal permet d'obtenir une valeur de transmission sélective plus élevée que le réseau rectangulaire, tous les paramètres de définitions étant égaux par ailleurs. Cette étude met aussi en évidence que le réseau d'implantation des structures hélicoïdales influence les propriétés optiques des couches minces obtenues. La comparaison entre les réseaux montre la prévalence de l'implantation selon un réseau hexagonal dans la recherche de l'optimisation des propriétés optiques des couches minces, notamment en ce qui concerne la transmission sélective. Cette implantation en deux dimensions des structures de spires a de nombreuses fois été étudiée, notamment dans la recherche et l'obtention de bandes interdites larges [10-11]. Cette étude montre que pour un paramètre géométrique donné, l'implantation des structures selon un réseau hexagonal permet d'optimiser la transmission sélective des structures déposées.

Afin d'établir une comparaison des performances de sélectivité des différents réseaux, j'ai modélisé quatre couches minces représentant chacune l'un des réseaux étudiés. Dans cette étude, les quatre réseaux présentent le même indice de réfraction effectif $\bar{n} = 1,067$ et possèdent donc un paramètre de réseau qui lui est propre (Tableau 3).

Réseau d'implantation	Paramètre géométrique S (nm)	Maximum de sélectivité (%)	Localisation du pic (nm)	Indice de réfraction moyen \bar{n}	$\lambda_{pic} = \bar{n} \times P$ (nm)
Carrée	153,9	8,2	424,5	1,067	427
Rectangulaire	191	8,6	424,5	1,067	427
Hexagonale	165,4	8,4	424,5	1,067	427
Nid d'abeilles	143,2	9,2	424,5	1,067	427

Tableau 3 : Paramètres géométriques et optiques des réseaux modélisés.

Le Tableau 3 montre que chacun des réseaux présente un pic de sélectivité localisé à une seule et même longueur d'onde $\lambda_{pic\ MEEP} = 424,5\ nm$, l'indice de réfraction ayant été fixé identique pour chaque réseau. Cette valeur est assez peu éloignée de celle indiquée par l'équation (6.1) : $\lambda_{pic\ théorique} = 427\ nm$. Toutefois, les quatre réseaux d'implantation ne présentent pas tous la même valeur maximale de sélectivité, bien que les différents résultats soient assez proches (Figure 22).

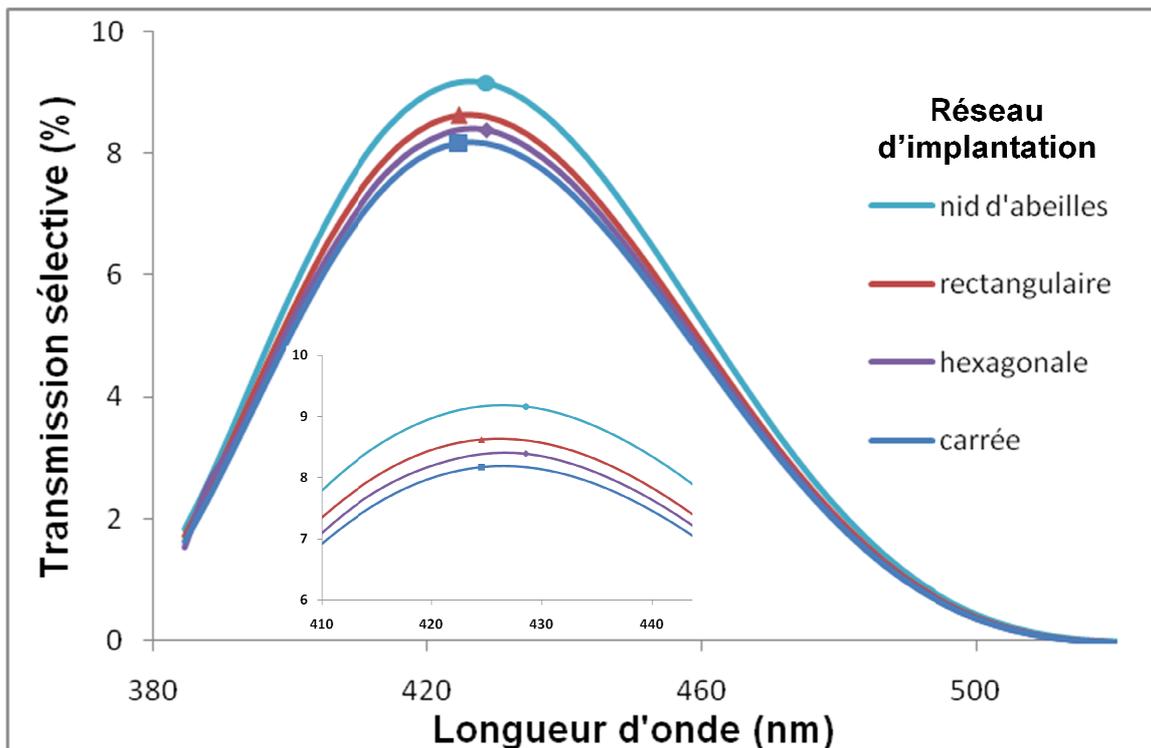


Figure 22: Transmission sélective des différents réseaux modélisés en fonction de la géométrie d'implantation.

On remarque toutefois sur la Figure 22 que l'implantation des structures selon un réseau nid d'abeilles permet d'obtenir la transmission sélective la plus élevée,

$(\% \Delta T_{max})_{abeille} = 9,2 \%$ tandis que le réseau carré offre le maximum de transmission sélective le plus faible : $(\% \Delta T_{max})_{carré} = 8,2 \%$. On observe également que la transmission sélective affichée par le réseau rectangulaire $(\% \Delta T_{max})_{rect} = 8,6 \%$ est plus forte que celle affichée par le réseau hexagonal : $(\% \Delta T_{max})_{hexa} = 8,4 \%$. Au vu des deux dernières études présentées ici, il semble difficile de définir une tendance claire quant à l'influence du réseau d'implantation sur la transmission sélective des couches minces selon que l'on prenne comme critère le paramètre géométrique des réseaux ou l'indice effectif des couches minces. La modélisation prend ici tout son sens en tant qu'outil d'appui et de prédiction afin de déterminer théoriquement le réseau d'implantation offrant la plus grande sélectivité selon le type de structure et ses paramètres de définition (indice de réfraction n , angle de croissance β , pas P) que l'on souhaite déposer expérimentalement.

6.4 Conclusion

Le chapitre 5 avait permis de montrer la dépendance des propriétés de transmission sélective des couches minces couvertes de structures de spires polygonales vis-à-vis des paramètres géométriques des spires, notamment vis-à-vis de leur angle de croissance β et de leur pas P . Ce chapitre montre qu'il est possible de modéliser grâce au logiciel MEEP des filtres interférentiels adaptables à partir de spires en WO_3 en jouant sur ses paramètres géométriques de définition, notamment selon l'axe Z , ouvrant ainsi l'espoir à la création de nouvelles formes d'affichage.

De plus, en étudiant l'influence de la géométrie d'implantation des structures sur le substrat, ce chapitre a permis de déterminer qu'il était possible de modéliser des couches minces aux propriétés optiques adaptables en ajustant les dimensions caractéristiques des réseaux d'implantation des structures dans le plan XY . Il a notamment mis en évidence l'influence du paramètre de définition du réseau sur le comportement sélectif des couches minces modélisées. La connaissance, mais surtout le contrôle de ce paramètre de définition permet d'envisager la maîtrise de la sélectivité en transmission des couches minces présentant des structures chirales. En effet, la variation contrôlée de ce paramètre de définition induit un décalage maîtrisé de la bande de transmission dans le domaine visible.

Ce chapitre a également permis de mettre en lumière l'influence du choix du réseau d'implantation des structures lui-même sur la transmission sélective des couches minces modélisées. J'ai en effet montré, à travers l'étude comparée de deux réseaux, (rectangulaire et hexagonal), possédant le même paramètre de réseau et les mêmes structures implantées, que le réseau hexagonal permettait une transmission sélective plus élevée que le réseau rectangulaire. Toutefois, un choix adapté dans les valeurs des paramètres géométriques des réseaux d'implantation peut permettre d'obtenir des résultats de transmission sélective différents. Ces différences appuient ainsi l'utilisation d'un logiciel de modélisation dans la définition et l'étude préalable des propriétés optiques des couches minces nanostructurées avant la réalisation de tout dépôt afin d'obtenir les propriétés optiques les plus remarquables et intéressantes possibles.

Bibliographie

1. **Hirataka, H., et al.** 2007, Int. J. Sol. Struct. 44, p. 4030.
2. **Dice, G. D., et al.** 2007, Appl. Phys. Lett. 90, p. 253101.
3. **Iwayama, Y., et al.** 2003, Langmuir 19, p. 977.
4. **Etchegoin, P.** 2000, Phys. Rev. E 62, p. 1435.
5. **Gaillet, D. P., et al.** 2007, J. Opt. Soc. Am. B 24, p. 990.
6. **Hu, L., et al.** 2012, J. Mater. Sci. Technol. 28, p. 97.
7. **Gao, Y., et al.** 2007, Appl. Phys. Lett. 91 , p. 031910.
8. **Toader, O. et John, S.** 2001, Science 292, p. 1133.
9. **Ye, X. et Qi, L.** 2011, Nano Today 6, p. 608.
10. **John, S. et Toader, O.** *Photonic band gap materials based on spiral posts in a lattice.* US 6 589 334 B2 juillet 2003.
11. **Lee, J. et Chan, C.** 2005, Opt. Express 13, p. 8083.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse participe à l'étude et à la compréhension des propriétés physiques (électriques, mécaniques, optiques ...) de couches minces nanostructurées, menées au sein du laboratoire FEMTO-ST au cours de la dernière décennie. Dans ce but, j'ai allié une approche expérimentale à une démarche de modélisation afin d'explorer les principales caractéristiques optiques des structures habituellement réalisées par dépôt sous incidence oblique : colonnes inclinées, zigzags et structures hélicoïdales.

La méthode expérimentale de dépôt mise en œuvre au cours de cette thèse repose sur le contrôle de l'orientation relative du substrat vis-à-vis de la source de vapeur. La technique GLAD, développée au cours des années 90 par l'équipe de Brett, puis par d'autres équipes parfois montées par ses anciens étudiants, permet en effet de contrôler la croissance des structures dans les trois dimensions de l'espace via la maîtrise de la rotation du substrat au cours du dépôt. Néanmoins, le nombre important de paramètres de fabrication sur lesquels on peut jouer et la durée unitaire assez conséquente de dépôt d'une couche (une dizaine d'heures pour quelque microns de dépôt), impliquent un coût très important de développement, si l'on voulait tester expérimentalement toutes les possibilités ... La maîtrise d'un outil d'étude numérique permettant de caractériser voire de prédire les caractéristiques optiques des couches minces déposées grâce à cette technique de dépôt revêt donc une importance considérable au regard des ressources temporelles et économiques limitées dont chaque chercheur dispose actuellement.

Le Massachusetts Institute of Technology (MIT) a développé au cours des années 2000 un logiciel libre, appelé MEEP, permettant de résoudre numériquement les équations de Maxwell pour des problèmes de propagation d'ondes dans des structures complexes. J'ai utilisé ce logiciel afin de modéliser les spectres en transmission des structures déposées expérimentalement. J'ai ensuite confronté les propriétés optiques des couches minces que j'ai déposées avec les résultats des modélisations. Ceci m'a permis de valider l'utilisation du logiciel MEEP comme outil de prédiction et d'étude numérique des couches minces nanostructurées grâce à la technique GLAD.

L'étude structurale des couches minces réalisées sous incidence oblique sur un substrat fixe, indique qu'au-dessus d'un certain angle d'inclinaison α , la couche mince présente une structure colonnaire clairement visible. La mesure, grâce aux images MEB, de l'angle des colonnes inclinées, β , montre un décalage entre ces valeurs et les valeurs d'angle de flux incident α correspondantes qui leur sont systématiquement supérieures. En plus de leur inclinaison plus marquée, les structures colonnaires déposées aux angles de flux incident élevés possèdent un diamètre plus important et des écarts inter-colonnes plus prononcés. Ces évolutions, caractérisées optiquement, sont confirmées à la fois par les modèles MEEP développés au cours de ma thèse et par les études au MEB des couches minces.

Dans un premier temps, je me suis familiarisé avec toutes les possibilités offertes par MEEP pour modéliser les propriétés optiques en transmission et en réflexion de couches minces diélectriques non structurées pour une onde en incidence normale et en incidence

oblique. Je montre ainsi, via la vérification des lois de Snell-Descartes et de Fresnel (coefficients de réflexion et de transmission), comment définir pour MEEP les paramètres d'étude et comment les résultats sont sensibles à des variations de certains de ces paramètres (en particulier la résolution). J'applique ensuite ces connaissances à la confrontation des résultats en transmission fournis par le logiciel pour des structures à croissance colonnaire avec les spectres expérimentaux mesurés par spectrophotométrie pour les couches minces expérimentales correspondantes. La faible divergence observée entre les deux séries de valeurs permet de valider l'utilisation de MEEP, malgré l'importance de certaines approximations.

Ce travail de thèse met ensuite en évidence la grande influence de l'angle de flux incident α sur les propriétés optiques (indice de réfraction, coefficient d'extinction, gap optique, biréfringence ...) de couches minces nanostructurées en WO_3 . En particulier, il met en lumière l'existence d'un angle de flux incident critique, $\alpha_{\text{critique}} \approx 55^\circ$, pour les différentes propriétés optiques. Cet angle marque un changement de comportement important entre les dépôts réalisés pour des angles de flux incident plus petits et ceux réalisés pour des angles de flux incident plus élevés que 55° . Ainsi dans le domaine visible, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et le gap optique des couches minces restent globalement constants entre $\alpha = 0$ et 55° puis varient brusquement au delà de cet angle. L'indice de réfraction diminue fortement tandis que la porosité, du fait de l'augmentation du diamètre des colonnes et de leur écartement augmente grandement. L'accroissement de la porosité est plus important dans la direction du flux incident que dans la direction perpendiculaire à cette dernière. Cette différence résulte de l'anisotropie structurale des couches minces plus importante dans une direction que dans l'autre, ce qui conduit la couche mince colonnaire à afficher une biréfringence, Δn , présentant un maximum $\Delta n = 0,025$ pour $\alpha \approx 50^\circ$. J'ai alors étudié l'évolution de la biréfringence en fonction de l'angle de flux incident pour différents autres types de structures déposées : zigzags, spires triangulaires, carrées ou continues. Toutes ces structures présentent une évolution similaire : leur biréfringence augmente entre $\alpha = 0$ et 50° puis diminue au-delà de 50° . Toutefois, les colonnes inclinées et les zigzags présentent un maximum supérieur à celui obtenu pour les différents types de structures spirales. Malgré la présence d'un maximum pour $\alpha = 50^\circ$, les spires carrées et continues présentent une biréfringence quasi nulle du fait de leur construction symétrique dans les directions précédemment considérées. Il est cependant intéressant de noter que les spires triangulaires présentent une biréfringence intermédiaire, $\Delta n = 0,015$, entre les spires continues et les structures à croissance inclinée (colonnes et zigzags) permettant d'envisager une gamme d'applications intéressantes pour ce type de structures. Ces mesures de biréfringence de spires triangulaires représentent, à ma connaissance, la première étude de ce genre jamais réalisée.

Dans les deux derniers chapitres de cette thèse, je montre comment les couches minces de spires, déposées grâce à la technique GLAD, possèdent des propriétés optiques similaires à celles observées pour les cristaux liquides, notamment une forte activité optique et une transmission sélective. Pour des structures hélicoïdales de pas P , cette dernière est centrée sur une longueur d'onde, λ_{pic} , calculable grâce à la formule approchée : $\lambda_{pic} = \bar{n} \times P$, dans

laquelle \bar{n} représente l'indice moyen de la couche mince. Mes simulations MEEP ont permis de confirmer systématiquement et sur des cas très variés, la qualité de cette approximation, lorsque l'on utilise la formule de Maxwell-Garnett pour calculer l'indice moyen. J'ai ensuite calculé avec MEEP, les propriétés optiques de dépôts de structures hélicoïdales possédant des chiralités opposées. Les structures ainsi modélisées possèdent un pouvoir rotatoire compris entre 1 et $2^\circ/\mu\text{m}$ ce qui est au moins du même ordre de grandeur que ce que l'on peut obtenir pour des cristaux liquides cholestériques et bien meilleur que ce que l'on peut obtenir pour des substances minérales telles que le quartz. L'étude fine de ces résultats nous indique que de telles structures transmettent plus facilement l'onde dont la polarisation tourne dans le sens opposé au sens de rotation des structures. Cette différence de comportement, fonction de l'état de polarisation de l'onde, conduit les structures modélisées à exhiber une bande de transmission sélective caractéristique des couches minces à structures hélicoïdales.

De nombreux paramètres influencent l'évolution de cette bande de transmission parmi lesquels je peux citer le nombre de structures empilées, l'angle de croissance β , le pas P des spires, l'indice de réfraction du matériau, la forme des spires ou encore le réseau d'implantation des structures. J'ai fait varier méthodiquement chacun de ces paramètres afin de déterminer leur influence sur la transmission sélective des structures modélisées. Il apparaît que la modélisation de spires continues, présentant un angle de croissance $\beta = 60^\circ$ et un pas faible, implantées selon un réseau hexagonal offre une meilleure sélectivité en transmission. L'augmentation du nombre de spires empilées conduira même les structures à présenter une coupure en transmission pour l'un ou l'autre, voire les deux, états de polarisation de l'onde incidente. Cette propriété permet d'envisager la création de filtres polariseurs circulaires. Pour le reste des paramètres, la localisation du pic de sélectivité dépend de la valeur de l'indice de réfraction moyen, \bar{n} . Une diminution (augmentation) de cet indice de réfraction conduit la bande de sélectivité à se décaler vers les plus petites (grandes) longueurs d'onde. Toutefois, ce travail a permis de montrer que l'indice de réfraction moyen n'est pas le seul paramètre influant la transmission sélective des couches minces. En effet, pour des indices de réfraction moyens semblables, j'ai montré que les structures possédant le plus haut degré de continuité (hexadécagonales et octogonales) sont celles qui présentent le maximum de sélectivité en transmission. Les spires triangulaires ont de plus la particularité de posséder deux bandes de sélectivité, inverse l'une de l'autre, localisées à deux longueurs d'onde différentes, ce qui souligne l'intérêt de ces structures pour des applications.

Dans la dernière partie de cette thèse, j'ai également mis en évidence la possibilité théorique de réaliser des filtres adaptables via la compression ou l'étirement de structures hélicoïdales. De tels filtres permettraient, à travers le choix judicieux de pas P des spires, de sélectionner une gamme spectrale précise telle que le bleu, le vert ou le rouge pouvant connaître des applications intéressante dans le domaine de l'affichage. Le type de réseau de structuration pour l'implantation des spires présente également un véritable intérêt dans la compréhension et l'optimisation de la transmission sélective des couches minces. J'ai en effet montré que pour un réseau donné, il était possible d'optimiser la sélectivité affichée par la couche mince via un choix pertinent du paramètre de réseau. Mais j'ai également démontré

qu'à paramètre de réseau égal, le réseau hexagonal permettait d'obtenir une transmission sélective plus élevée que d'autres.

L'ensemble de la thèse présente une quantité de résultats permettant d'envisager de nombreuses pistes d'étude futures. Elle s'inscrit dans un contexte international très vivant de recherches et développements visant à analyser et optimiser les propriétés optiques de couches minces nanostructurées par la technique GLAD. La démonstration faite au cours de ces trois dernières années de la pertinence du logiciel MEEP pour ce type d'études devrait nous être d'une aide précieuse pour le développement d'applications. Ainsi, dans le chapitre 3, je n'ai fait qu'aborder la possibilité de modéliser une couche mince à indice optique négatif avec MEEP, alors que certains auteurs ont montré expérimentalement que l'on pouvait obtenir ce type de comportement avec des couches nanostructurées par des colonnes inclinées [1,2]. Il serait donc bon d'adopter la possibilité offerte par MEEP d'utiliser non pas un indice constant pour le WO_3 , comme je l'ai fait dans cette thèse, mais un modèle Lorentzien paramétré à l'aide de mes mesures ellipsométriques et permettant de prendre en compte absorption et dispersion. De plus, ceci pourrait peut-être me permettre d'élucider les divergences vues au chapitre 4 entre mes résultats de simulation et de mesure aux petites longueurs d'onde ou aux plus grands angles d'inclinaison des colonnes. Concernant le chapitre 5, la possibilité d'utilisation d'un banc d'étude constitué de polariseurs rectilignes et de lames quart d'onde de qualité me permettrait d'étudier les propriétés optiques (pouvoir rotatoire et transmission sélective) des couches minces déposées afin de vérifier la validité des paramètres de dépôt optimaux déterminés théoriquement.

L'optimisation des propriétés physiques en général et des propriétés optiques en particulier des couches minces nanostructurées par dépôt GLAD s'est un temps heurtée au caractère aléatoire de la répartition des îlots de croissance lorsque les premiers atomes issus de la cible se déposent sur le substrat. La pré-structuration du substrat selon des réseaux dont les paramètres sont parfaitement maîtrisés a permis d'obtenir des propriétés optiques, par exemple des bandes interdites photoniques [3], jusque-là inenvisageables par cette méthode de dépôt. Le chapitre 6 présente donc l'étude de dépôts hélicoïdaux sur des substrats pré-structurés de forme classique (carré, rectangle, hexagonale, nid d'abeilles) mais je considère qu'il pourrait être intéressant d'étudier des implantations de spires plus inhabituelles : pavage de Penrose, implantation de structure chirale ou pavage d'Archimède afin de rejoindre l'étude des quasi-cristaux qui, dans le domaine des cristaux photoniques, a déjà montré son intérêt [4]. Toutefois, le contrôle de l'implantation des spires permis par cette pré-structuration du substrat ne peut se faire que dans les deux directions correspondant au plan du substrat. La possibilité de contrôler l'orientation des spires dans l'espace reste encore aujourd'hui un but non réalisé. Des travaux récents permettent cependant d'envisager une possibilité de réalisation via l'utilisation pour le dépôt des spires, d'un substrat sacrificiel [5]. Dans sa thèse, Yang [5] a ainsi montré qu'il était possible de déposer des spires sur un substrat, typiquement du chlorure de sodium, que l'on pouvait ensuite faire disparaître afin d'en extraire les spires, permettant ainsi d'obtenir une solution contenant des structures chirales présentant des propriétés optiques intéressantes. On peut également envisager d'utiliser la possibilité de recouvrir les structures déposées par GLAD d'un « chapeau », par post-déposition d'un

matériau différent de celui constitutif des spires. Il pourrait ainsi être possible de réaliser des plots de croissance et des chapeaux de structures dans des matériaux ferroélectriques, comme PbTiO_3 [6] ou BaTiO_3 [7], déposables grâce à la technique GLAD afin de rendre les structures hélicoïdales orientables sous l'effet d'un champ électrique extérieur.

La structuration du réseau nécessite au préalable la création de plots à la surface du substrat sur lesquels les structures viendront croître par la suite. Dans tous les cas, la possibilité de pouvoir faire varier le pas des réseaux ou des hélices est fondamentale pour les applications. Il serait donc bon de prolonger les études menées dans cette thèse sur le contrôle des structures dans les directions X, Y et Z. Or, au sein du laboratoire, une étude des propriétés mécaniques de structures colonnaires [8] et zigzags [9] obtenues par dépôts GLAD a montré des résultats intéressants quant à l'évolution du module d'Young des couches minces en fonction des conditions de dépôts des structures. Je pense qu'une étude comparable pourrait être menée sur les couches minces à structures hélicoïdales. Les premiers résultats menés sur des hélices en Ta_2O_5 montrent que les modules d'Young des couches minces nanostructurées sont plus petits de 2 à 3 ordres de grandeur [10]. Ces résultats sont encourageants en vue de la réalisation d'enchâssement de structures hélicoïdales entre deux plans parallèles dont la compression, en faisant varier le pas P des structures, permettrait de contrôler le décalage de la bande de sélectivité. Des enchâssements semblables ont déjà montré leur capacité à réaliser des interféromètres par dépôt GLAD de spires en Alq_3 [11]. La réalisation de ces travaux permettrait d'envisager un nouveau moyen de contrôle de l'orientation des structures. Dans le même ordre d'idée, il me semble que le dépôt de structures hélicoïdales sur des plots pré-imprimés sur des polymères étirables permettrait déjà de tester le décalage en longueur d'onde de la localisation du pic de sélectivité des structures.

Bibliographie

1. **Jen, Y-J., Chen, C-H. et Yu, C-W.** 2011, Opt. Lett.36, p. 1014.
2. **Jen, Y-J., et al.** 2009, Opt. Express 17, p. 7784.
3. **Toader, O. et John, S.** 2002, Phys. Rev. E 66, p. 016610.
4. **Lourtioz, J.-M., et al.** *Les cristaux photoniques ou la lumière en cage.* Paris : Hermes Science, 2003.
5. *Optically active chiral mediums fabricated using GLancing Angle Deposition.* **Yang, J.** 2012, Thesis Queen's University.
6. **Kim, S., Kang, Y. et Baik, S.** 1994, Ferroelectrics 152, p. 1.
7. **Dharmadhikari, V. S. et Grannemann, W. W.** 1982, J. Appl. Phys. 53, p. 8988.
8. **Lintymer, J., et al.** 2003, Surf. Coat. Tech. 174-175, p. 316.
9. **Lintymer, J., et al.** 2005, Surf. Coat. Tech. 200, p. 269.
10. **Hirakata, H., et al.** 2007, Int. J. Solids Struct. 44, p. 4030.
11. **Dice, G. D., et al.** 2007, Appl. Phys. Lett. 90, p. 253101.

ANNEXE 1

L'annexe 1 présente, à titre d'exemple, le script d'entrée détaillé et expliqué de l'étude menée sur la réflexion et la transmission d'une onde en incidence normale sur une lame mince diélectrique.

A noter que l'emploi du point-virgule dans les scripts d'entrée permet d'ajouter des commentaires sans modifier le script de calcul.

(set-param! resolution 10) ; *définition du paramètre de résolution*

(define-param norm-run? false) ; *définition du caractère par défaut du paramètre d'étude norm-run*

(define-param sx 2)
(define-param sy 6) } ; *définition des paramètres de taille de la cellule de calcul en X et en Y*

(define-param eps 4) ; *définition de l'indice optique des structures*

(define-param fcen 1)
(define-param df 0.25)
(define-param nfreq 200) } ; *définition des paramètres fréquentiels de la source*

(define-param L 1) ; *définition de la hauteur de la lame*

(define-param kx 0) ; *définition du vecteur d'onde dans la direction X*

(define-param dpml (/ 2. (+ fcen (/ df 2)))) ; *définition de la taille des pml assurant l'extinction de l'onde en son sein*

(define sy pml (+ sy (* 2. dpml))) ; *définition de la taille de la cellule de calcul en Y*

(set! geometry-lattice (make lattice (size sx sy pml no-size))) ; *définition de la taille de la cellule de calcul dans les trois directions*

(set! pml-layers (list (make pml (thickness dpml) (direction Y)))) ; *définition des conditions aux limites de type pml*

(set! k-point (vector3 0 0 0)) ; *définition des conditions périodiques aux limites de type Bloch*

(set! eps-averaging? false) ; *le caractère false du paramètre indique que la fonction diélectrique n'est pas moyennée lors du calcul. Ce choix permet d'obtenir des interfaces plus marquées entre l'air (d'indice 1) et la lame diélectrique (d'indice n).*

(set! ensure-periodicity true) ; *le caractère true du paramètre associé à la périodicité des conditions aux limites conduit MEEP à répéter les objets géométriques de manière périodique selon un paramètre de maille égal à la taille de la cellule de calcul.*

(define (my-amp-func p) (exp (* 0+2i pi kx (vector3-x p)))) ; *définition de la fonction amplitude de la source.*

; Définition de la structure étudiée.

```
(if (not norm-run?)  
(set! geometry  
  (list  
    (make block  
      (center 0 0)  
      (size sx L infinity)  
      (material (make dielectric (epsilon eps)))))) )
```

; La structure n'est prise en compte dans le calcul que si le paramètre (not norm-run) possède le caractère false. La structure est un bloc, défini par son centre, sa taille et sa constante optique.

; Définition de la source utilisée.

```
(set! sources (list  
  (make source  
    (src (make gaussian-src (frequency fcen) (fwidth df)))  
    (component Ez)  
    (center 0. (* 0.45 sy)) (size sx 0)  
    (amp-func my-amp-func))))
```

; La source, de type gaussienne, émet autour de la fréquence centrale fcen. L'onde, polarisée selon l'axe Z, possède une amplitude définie dans les paramètres.

; Définition des capteurs de flux.

```
(define trans ; capteur de flux transmis  
  (add-flux fcen df nfreq  
    (make flux-region  
      (center 0 (* -0.4 sy))  
      (size sx 0) ) ) )
```

(define refl ; *capteur de flux réfléchi*

```
  (add-flux fcen df nfreq  
    (make flux-region  
      (center 0 (* 0.4 sy))  
      (size sx 0) ) ) )
```

; La région à l'intérieur de laquelle les flux sont calculés est définie pour chaque capteur par son centre et sa taille. Le calcul de la transformée de Fourier s'effectue autour de la fréquence centrale fcen sur un intervalle de valeurs comprises entre $fcen - \frac{df}{2}$ et $fcen + \frac{df}{2}$ pour un nombre de points égal à nfreq.

; Afin de calculer le spectre en réflexion des structures étudiées, il est nécessaire de séparer les champs incidents des champs réfléchis traversant tous deux le capteur de flux réfléchi. Pour ce faire, il est nécessaire de sauvegarder la transformée de Fourier des champs obtenue pour le calcul effectué sans structure (norm-run ?=true). Par la suite, cette transformée de Fourier est chargée négativement load-minus-flux avant de prendre en compte tout calcul effectué avec les structures (norm-run ?=false).

```
(if (not norm-run?) (load-minus-flux "refl-flux" refl))
```

; Définition de la durée de calcul de la transformée de Fourier des champs.

(run-sources+ (stop-when-fields-decayed

50 Ez

(vector3 0 0)

1e-10)

(at-beginning output-epsilon)) ; au début du calcul, MEEP trace la carte des constantes diélectriques au sein de la cellule de calcul.

; Le calcul de la transformée de Fourier doit continuer après que la source se soit éteinte afin de laisser le temps à l'onde de se propager intégralement à l'intérieur de la cellule de calcul. Ce temps étant difficile à prédire pour des structures complexes, on utilise les lignes de code précédentes pour assurer cette propagation de part en part de la cellule de calcul. Ainsi, le calcul s'arrête 50 unités de temps après que l'amplitude au carré du champs E_z au point (0,0) ait diminué de $\frac{1}{10^{10}}$ par rapport à sa valeur maximale.

; Sauvegarde de la transformée de Fourier des champs obtenue pour le calcul effectué sans structure (norm-run ?=true).

(if norm-run? (save-flux "refl-flux" refl)) ;

(display-fluxes trans refl) ; permet de placer les valeurs des flux dans un fichier de sortie.

Résumé

Cette thèse participe à l'étude générale et à la compréhension des relations structure - propriétés optiques de couches minces d'oxyde de tungstène (WO_3), nanostructurées lors de leur dépôt par la technique GLAD (GLancing Angle Deposition). Cette technique repose sur le contrôle de l'orientation relative du substrat vis-à-vis de la source de vapeur. Elle permet d'architecturer les couches minces via la croissance de deux types de nanostructures : des structures à croissance inclinée (colonnes, zigzags) et des structures à croissance verticale (spires polygonales). Ce travail contribue à comprendre les propriétés optiques des différentes structures évoquées précédemment via une approche à la fois expérimentale et théorique. La partie théorique met à profit la méthode FDTD (Finite-Difference Time-Domain) telle qu'implémentée dans le logiciel MEEP (issu du MIT) pour interpréter les spectres optiques en transmission des structures réalisées expérimentalement. Ce logiciel est ensuite utilisé pour étudier systématiquement l'impact de la variation des différents paramètres structuraux sur les spectres prédits. Les résultats tant théoriques qu'expérimentaux, montrent que les différentes couches minces présentent une forte dépendance de leurs propriétés optiques, notamment leur indice de réfraction et leur biréfringence, selon la géométrie et les dimensions des architectures produites. En particulier, ils permettent la première mesure de biréfringence planaire au sein de spires triangles. De même, les propriétés des structures à croissance inclinée dépendent fortement de l'angle d'incidence du flux de vapeur, à partir d'un certain angle. Les structures spirales à croissance verticale présentent, quant à elles, une réponse en transmission différente selon leur chiralité et selon l'état de polarisation de l'onde incidente considéré. La thèse présente une étude des différents paramètres favorisant cette transmission sélective, en particulier la géométrie des spires (sens de rotation, angle de croissance, forme et pas des spires) et leur géométrie d'implantation au sein des couches minces à travers l'étude de quatre réseaux conventionnels d'implantation, le réseau carré, rectangulaire, hexagonal et nid d'abeilles. Finalement, des pistes permettant de réaliser des filtres accordables sont explorées.

Mots-clés : Films minces d'oxyde de tungstène (WO_3), GLAD, FDTD, propriétés optiques, indice de réfraction, biréfringence, chiralité, spires polygonales, transmission sélective.

Abstract

This thesis contributes to the general study and understanding of the relationship between structure and optical properties of nanostructured tungsten oxide (WO_3) by GLAD (Glancing Angle Deposition) technique. This technique relies on the control of the relative orientation of the substrate to the vapor source. It allows sculpturing thin films by means of two types of nanostructures: inclined structures (pillars, zigzags) and vertical structures (polygonal helix). This work contributes to understand the optical properties of the various structures mentioned using an experimental and theoretical approach. The theoretical part takes advantage of the FDTD (Finite-Difference Time-Domain) as implemented in the software MEEP (from MIT) to interpret the optical transmission spectra of experimental structures. This software is then used to systematically study the impact of changes in various structural parameters on the predicted spectra. Both theoretical and experimental results show that the nanostructured thin films exhibit a strong dependence of their optical properties, such as their refractive index and birefringence, on the geometry and dimensions of the produced architectures. They especially provide the first measurements of planar birefringence in triangular helices. Similarly, the properties of the tilted structures strongly depend on the angle of vapor flux incident, from a given angle. The helical structures exhibit a different transmission response depending on their chirality and according to the state of polarization of the incident wave. The thesis describes a study of various parameters enhancing the selective transmission, in particular the geometry of the helix-shape (direction of rotation, angle of growth, pitch and number of sides of polygonal helix) and geometry implantation on the substrate through the study of four conventional implementation networks, the square, rectangular, hexagonal and honeycomb lattice. Finally, some outlooks are proposed to achieve tunable filters.

Keywords : Tungsten oxide (WO_3) thin films, GLAD, FDTD, optical properties, refractive index, birefringence, chirality, polygonal helix, selective transmission.

The logo for SPIM (École doctorale SPIM) features the letters 'S', 'P', 'I', and 'M' in a large, white, sans-serif font. The 'S' is stylized with a thick, white horizontal bar extending to the left, creating a graphic element.

■ École doctorale SPIM 16 route de Gray F - 25030 Besançon cedex

■ tél. +33 (0)3 81 66 66 02 ■ ed-spim@univ-fcomte.fr ■ www.ed-spim.univ-fcomte.fr

The logo for Université de Franche-Comté (UFC) features the letters 'U', 'F', and 'C' in a large, bold, black font. A vertical yellow bar is positioned between the 'U' and 'F'. Below the letters, the text 'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ' is written in a smaller, black, sans-serif font.