



HAL
open science

Intégration d'oxydes fonctionnels pour applications en photonique

Guillaume Marcaud

► **To cite this version:**

Guillaume Marcaud. Intégration d'oxydes fonctionnels pour applications en photonique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS513 . tel-01957500

HAL Id: tel-01957500

<https://theses.hal.science/tel-01957500>

Submitted on 17 Dec 2018

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.

Intégration d'oxydes fonctionnels pour applications en photonique

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°575 electrical, optical, bio :
physics and engineering (EOBE)

Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 05 Décembre 2018, par

Guillaume Marcaud

Composition du Jury :

Agnès Barthélémy Professeur, Université Paris-Saclay (Unité Mixte CNRS/Thales)	Présidente de jury
Benoit Cluzel Maître de Conférence, Université de Bourgogne UMR 6303)	Rapporteur
Nathalie Viart Professeur, Université de Strasbourg (UMR 7504)	Rapporteur
Guillaume Saint-Girons Directeur de recherche, CNRS (UMR5270)	Examineur
Jean Fompeyrine Ingénieur R&D, IBM Research (Zurich)	Examineur
Ludovic Largeau Ingénieur de recherche, Université Paris-Saclay (UMR 9001)	Invité
Thomas Maroutian Chargé de recherche, Université Paris-Saclay (UMR 9001)	Invité
Sylvia Matzen Maître de Conférence, Université Paris-Saclay (UMR 9001)	Co-Encadrante
Laurent Vivien Directeur de recherche, Université Paris-Saclay (UMR 9001)	Directeur de thèse



Remerciements

Quelle serait la qualité de mes travaux sans le rôle crucial qu'ont joué mes encadrants, et en particulier Laurent Vivien, Sylvia Matzen et Thomas Maroutian. Laurent, un très grand merci d'avoir cru en moi malgré mon manque d'expérience dans le domaine de la photonique et pour les qualités d'encadrement dont tu as fais preuve. Tu as su me pousser au bon moment en me donnant des responsabilités mais également me supporter lorsque j'en avais besoin, et cela malgré tes responsabilités. Sylvia, merci pour toutes les petites attentions et discussions, qui ont largement participé à mon épanouissement dans l'équipe et dans la recherche en général. Merci également pour la confiance que tu m'as témoignée tout le long de ce parcours. Je pense que tu te souviendras longtemps de tes premiers doctorants, et en particulier de leur date de soutenance. Thomas, merci d'avoir été là pour toutes les discussions scientifiques, non scientifiques, pour résoudre les problèmes PLD ou AFM et surtout pour avoir, bien souvent, détendu l'atmosphère et diminué la pression ou le stress que l'on peut parfois ressentir.

Un grand merci également aux différents experts scientifiques qui m'ont accompagné, conseillé, souvent corrigé et avec qui il a toujours été un plaisir de travailler. En particulier, Philippe Lecoer pour ton expertise dans de nombreux domaines de recherche, ton expérience et évidemment pour m'avoir accepté dans ton équipe. Ludovic Largeau, pour ta rigueur lors des différentes caractérisations structurales, Pascal Aubert pour l'enseignement du logiciel Carine et la détermination des relations d'épitaxie (et tes blagues évidemment), Xavier Le Roux pour ton impressionnante expertise de fabrication en salle blanche, Carlito Alonso-Ramos pour n'avoir jamais dit non lorsque je te demandai de m'aider et Guillaume Agnus pour ta connaissance en gravure par faisceau d'ions.

Pour le soutien administratif et moral je tiens également à remercier Delphine Maris-Morrini, pour avoir pris régulièrement de mes nouvelles et pour t'être assuré que tout se passait pour le mieux lors de ces trois années, et Eric Cassan, pour ton immense culture que tu as su nous transmettre et pour m'avoir permis de prendre des responsabilités au sein de l'école doctorale EOBÉ.

Les micro-dispositifs que nous présentons dans ce manuscrit n'existeraient simplement pas sans le travail d'un petit groupe de résistants, qui ont su assurer le bon fonctionnement de la salle blanche à l'IEF : David Bouville le roi de la découpe, Nathalie Isaac la reine du polissage, Fabien Bayle le roi du MEB, Cédric Villebasse le roi de la chimie, Jean-René Coudeville le roi de la litho (et de la protection des utilisateurs), Jean-Luc Perossier le roi de la DRX, Samson Edmond le roi du XeF₆ (et de l'importation massive de T-shirt indien), Etienne Hertz le roi de la SPTS (et du squash ?), Valérie Pillard la reine du recuit et enfin Benoit Bellier le Hard Rockeur de la salle blanche!

Merci MISS Valérie Fortuna pour m’avoir embauché pour une très belle année d’enseignement, de vulgarisation et de découverte, notamment avec l’intervention de Cécile Michel qui nous a fait partager sa passion pour l’écriture cunéiforme.

J’ai eu la chance au cours de ces trois dernières années de partir très régulièrement en conférence et ainsi élargir ma vision de la recherche. Ces nombreux voyages, parfois effectués avec une grande partie du groupe de recherche, ont probablement été le cauchemar des gestionnaires. Carole Bonnot, Bernadette Laborde et Olga Julien ont cependant permis de résoudre les nombreux problèmes rencontrés, et ceux, malgré les contraintes des financements ERC en coût direct. Merci également à Sylvie Lamour, Laurence Stephen, Amanda Trepagny et Simon Jumel pour m’avoir aidé dans les différents aspects administratifs, domaine dans lequel je suis particulièrement inefficace.

Les objectifs initiaux de ma thèse ont pu être élargis grâce aux nombreuses collaborations que nous avons effectuées. Pour cela je tiens à remercier Nicolas Dubreuil et Samuel Serna pour l’aide qu’ils nous ont apportée dans la caractérisation des non-linéarités optiques, Michel Rerat et Karamani Panagiottis pour les calculs théoriques des hyperpolarisabilités dans l’YSZ, Charles Baudot pour les passerelles qui ont pu être établies avec STMicroelectronics et enfin Emile Martincic pour les simulations de contraintes et Mathieu Lancry pour les discussions concernant la caractérisation des champs de contraintes dans le silicium par spectroscopie Raman.

Évidemment le plaisir que j’ai eu à faire cette thèse à l’IEF (maintenant C2N) est très largement dû à toutes les personnes avec qui j’ai passé du temps, dont certaines sont maintenant devenues mes amis. À savoir au rez-de-chaussée (ou presque) et par ordre alphabétique :

Abdelnour Bénamar, Aurore Ecarnot dit la jondinaise, Béatrice Dagens, Benjamin Leroy, Christopher Pendenque, David Le Bourdais, Etienne Thiebaut dit l’athlète, François Pesty, Georg Kurij, Giovanni Magno, Komalika Rani, Loïc Guillemot dit la grosse dinde, Navy Yam, Nelson Hua, Ngoc Nguyen dit la folle, Philippe Gogol, Stéphane Gable, Umesh Bhaskar et Van-Son Nguyen

au premier étage (ou presque) :

Alicia Ruiz-Caridad, Bogdan Vysotskyi, Christian Lafforgue, Daniel Benedikovic, Diego Pérez Galacho, Dorian Oser, Elenita Duran Valdeiglesias, Jianhao Zhang, Joan-Manel Ramirez dit le catalan, Lucas Deniel, Mathias Berciano dit le gros faisan, Miguel Montesinos, Mumtahina Rahman, Papichaya Chaisakul, Pedro Damas, Thi-Hong Cam Hoang, Thi-Nhung Vu, Thi-Phuong Do, Thi-Thuy-Duong Dinh, Qian-kunito Liu, Samuel Serna qui connaît plus l’histoire Française que le plupart des Français, Sylvain Guerber, Vladyslave Vakarin, Weiwei Zhang et Zhengrui

et aux étages supérieurs :

Arnaud Jollivet le bro’ de SMNO, Claire Abadie, François Joint ..., Jean-François Bryche, Laurent Boulley, Lu Lu, Pierre-baptiste Vigneron le grimpeur et Stefano Pirotta, Mario Malerba et Valerio Piazza pour la mafia italienne.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui me supportent depuis le début. Le groupe YOLO, les Frémillons et tous ceux qui y sont assimilés, ma famille évidemment avec en particulier ma soeur Audrey, ma mère Marie Bourdeix Marcaud et mon père Thierry Marcaud. Un mot particulier pour celle qui m'a accompagné au plus près jusque là, et c'est très loin d'être facile, Lauréanne Parizot.

Table des matières

Table des matières	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xiii
Introduction	1
1 Contexte général de la thèse	5
1.1 Avancées et défis en photonique	6
1.1.1 De l'électronique à l'optique intégrée	6
1.1.2 La photonique silicium	8
1.2 Les oxydes fonctionnels	9
1.2.1 Oxydes "high-k"	9
1.2.2 Oxydes supraconducteurs	10
1.2.3 Oxydes piézoélectriques	11
1.2.4 Oxydes ferroïques	11
1.2.5 Oxydes multi-ferroïques	12
1.3 L'intégration d'oxydes en photonique	14
1.3.1 Les oxydes à transition de phase dans les commutateurs optiques	14
1.3.2 Les oxydes magnétiques dans les isolateurs optiques	15
1.3.3 Les oxydes ferroélectriques pour la modulation électro-optique	16
1.3.4 Les oxydes dopés pour l'amplification optique	17
1.4 Les techniques de dépôt et mécanismes de croissance	17
1.4.1 La place de la PLD parmi les techniques de dépôt	17
1.4.2 Mécanismes élémentaires de croissance	20
1.4.3 Les paramètres principaux de dépôt	21
1.5 Les objectifs de la thèse	24
1.5.1 Oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ)	24
1.5.2 YSZ en optique intégrée	25
1.5.3 Conclusion	26
1.6 Références	27
2 Croissance de couches minces d'YSZ sur saphir	37
2.1 Introduction	38
2.2 Les outils de caractérisation	39
2.2.1 Diffraction des rayons X	39
2.2.2 Microscope à force atomique	48
2.3 Choix du substrat : Saphir C ou R	49

2.3.1	Préparation des substrats de saphir avant dépôt	52
2.3.2	Température de dépôt	56
2.3.3	Effet de la densité surfacique de puissance du laser	56
2.4	Direction de croissance sur saphir C	59
2.4.1	Pression de gaz pendant le dépôt	59
2.4.2	Stabilisation de l'orientation (111)	61
2.4.3	Orientation et qualité du film d'YSZ avec l'épaisseur	62
2.4.4	Taux d'oxyde d'yttrium dans la cible d'YSZ	64
2.5	Relations d'épitaxie	65
2.5.1	L'orientation des grains dans le plan par diffraction X	65
2.5.2	Caractérisation par microscopie électronique en transmission	75
2.6	Conclusion	78
2.7	Références	79
3	Fabrication et caractérisation de structures photoniques en YSZ	83
3.1	Structures photoniques passives	84
3.1.1	Les guides d'onde et réseaux de couplage	84
3.1.2	Les structures résonnantes	88
3.2	Développement du procédé de fabrication	90
3.2.1	Les étapes de lithographie électronique	91
3.2.2	Gravure par faisceau d'ions IBE	98
3.2.3	Orientation des motifs	102
3.3	Simulations et résultats expérimentaux	103
3.3.1	Caractérisation par ellipsométrie	103
3.3.2	Pertes de propagation dans les guides d'onde YSZ sur saphir	105
3.3.3	Structures résonnantes	113
3.4	Propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre de l'YSZ	119
3.4.1	Introduction à l'optique non-linéaire	119
3.4.2	L'effet Kerr optique	120
3.4.3	La méthode de caractérisation	122
3.4.4	Préparation des échantillons YSZ sur saphir C	125
3.4.5	Non-linéarité optiques de l'YSZ : détermination du n_2^{YSZ}	129
3.5	Conclusion	130
3.6	Références	132
4	Caractérisation des contraintes induites	137
4.1	Introduction	138
4.1.1	La diffusion Raman	138
4.2	La spectroscopie Raman pour la caractérisation des contraintes	140
4.2.1	Rappels de théorie de l'élasticité	141
4.2.2	Influence des contraintes sur la diffusion Raman	142
4.2.3	Le choix du référentiel	144
4.3	La méthode et les échantillons caractérisés	147
4.3.1	Les guides en silicium contraint	147
4.3.2	Simulation par éléments finis des contraintes induites	148
4.3.3	La méthode de détermination des contraintes	148
4.4	Caractérisation des contraintes dans un modèle biaxial	150
4.4.1	Résolution de l'équation séculaire dans le modèle 13	151
4.4.2	Résolution de l'équation séculaire dans le modèle 12	154

4.5	Contraintes effectives des guides d'onde silicium	157
4.5.1	Mesures Raman en incidence normale	157
4.5.2	Mesures Raman en optique intégrée	161
4.6	Conclusion	166
4.7	Références	166
5	Intégration d'YSZ en photonique silicium	169
5.1	Introduction	170
5.2	Épitaxie d'YSZ sur silicium	171
5.2.1	État de l'art : YSZ sur Silicium par PLD	171
5.2.2	Procédé de croissance standard	172
5.3	Contraintes induites dans les guides d'onde SOI	174
5.3.1	Croissance d'YSZ sur substrats structurés	174
5.3.2	Influence du dépôt sur la contrainte induite	175
5.4	Pertes de propagation dans les structures hybrides YSZ/SOI	177
5.4.1	Guides d'onde rubans	178
5.4.2	Guides partiellement protégés	182
5.4.3	Guides YSZ sur SOI	187
5.5	Conclusion	190
5.6	Références	191
	Conclusion	194

Liste des figures

1.1	Les différents acteurs et étapes de l'évolution du flux de données mondial depuis 1970	6
1.2	Principaux composants d'une interconnexion optique	7
1.3	Guides d'onde standards SOI	8
1.4	Couplage entre l'ordre de charges, de spins, d'orbitales et le réseau cristallin dans les cristaux fortement corrélés	10
1.5	Les conditions de symétries des matériaux ferroélectriques	11
1.6	Matériaux ferroïques et cycle d'hystérésis	12
1.7	Couplage entre ordres ferroïques	13
1.8	Diagramme de phase de l'oxyde de vanadium	14
1.9	Principe de l'isolateur optique avec un rotateur de Faraday	15
1.10	Coefficients électro-optiques r relatifs à l'effet Pockels	16
1.11	Notre bâti d'ablation laser pulsé (PLD)	18
1.12	Energie, distribution angulaire et flux incidents des particules	19
1.13	Mécanismes élémentaires de croissance	21
1.14	Effet de la température sur la microstructure du film	22
1.15	Influence de la pression de dépôt sur le flux incident	24
1.16	Maille de l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ)	25
2.1	Fenêtre de transparence du saphir et de l'YSZ	38
2.2	Représentation schématique des conditions de diffraction X	40
2.3	Translations et rotations en diffraction X	44
2.4	Scan $\omega - 2\theta$ et rocking curve	45
2.5	Scans φ en condition asymétrique et symétrique	45
2.6	Influence de l'acceptance angulaire sur la forme des pics de diffraction	47
2.7	Principe général d'un microscope à force atomique	48
2.8	Structure du saphir ($\alpha - Al_2O_3$) et rugosités initiales	50
2.9	Diffractogrammes typiques d'YSZ sur saphir.	52
2.10	Préparations et traitements de surface des substrats	53
2.11	Étapes intermédiaires de la préparation #3.	54
2.12	Effet du traitement des substrats sur l'orientation des films	55
2.13	Effet de la température de dépôt sur le film d'YSZ	56
2.14	Effet de la densité surfacique de puissance en XRD	57
2.15	Topographie des films d'YSZ sur saphir C et R	58
2.16	Influence de l'atmosphère pendant le dépôt sur l'orientation du film	60
2.17	Les deux types de recuit et effet sur l'orientation du film	61
2.18	Rapport volumique d'YSZ (001) en fonction de l'épaisseur	63
2.19	Largeur $2\theta - \omega$ et ω en fonction de l'épaisseur	63
2.20	Diffraction X d'YSZ 8 et 15% sur saphir C	64

2.21	Scan φ XRD et GIXRD d'YSZ sur saphir R	65
2.22	Figure de pôles et représentations orientées d'YSZ sur saphir R	66
2.23	Scans $2\theta - \chi$ GIXRD d'YSZ sur saphir R	68
2.24	Scans XRD φ en condition symétrique et asymétrique d'YSZ (111) sur saphir C	69
2.25	GIXRD d'YSZ (111) sur saphir C	70
2.26	Figure de pôles et représentation d'YSZ (111) sur saphir C	71
2.27	Scans φ symétriques des grains YSZ (001) sur saphir C.	72
2.28	Figures de pôles et représentation d'YSZ (001) sur saphir C.	74
2.29	Image HRSTEM d'(001) _a et (001) _b à l'interface	75
2.30	Diffraction électronique et position des grains dans le film	76
2.31	Franges de Moiré : superposition d'YSZ (111) et (001) à l'interface	77
3.1	Géométrie d'un guide YSZ sur saphir	84
3.2	Géométrie d'un réseau de couplage	86
3.3	Interaction entre le mode optique et le réseau	87
3.4	Résonateur en anneau et résonances	89
3.5	Représentation d'un filtre de Bragg intégré	89
3.6	Représentation schématique d'un filtre de Bragg intégré	90
3.7	Pollution de surface et enrésinement des films d'YSZ sur saphir	92
3.8	Contraintes et décollement des structures imprimées dans la résine	93
3.9	Raccord de champs en lithographie électronique	94
3.10	Première calibration de doses et influence des effets de charges	95
3.11	Utilisation d'une couche d'or et calibration des doses	96
3.12	Affinement de la dose à l'interface réseau-guide de transition	97
3.13	Dissolution de la couche d'or et arrachement de la résine	98
3.14	Représentations schématiques des étapes de gravure	99
3.15	Représentation schématique du bâti de gravure IBE utilisé	100
3.16	Phénomène d'ombrage lors de la gravure par IBE	101
3.17	Variation d'épaisseur du film d'YSZ sur saphir	103
3.18	Caractérisation de l'YSZ par ellipsométrie	104
3.19	Simulation de mode dans les guides YSZ sur saphir	106
3.20	Simulation FDTD 2D de la puissance diffractée vers le haut P_{up} des réseaux de couplage YSZ sur saphir	108
3.21	Images AFM et spectre de transmission d'un réseau de couplage YSZ	109
3.22	Profil AFM d'un guide YSZ sur saphir	110
3.23	Pertes de propagation des guides YSZ 8% sur saphir C	112
3.24	Pertes de propagation des guides YSZ 8% sur saphir R et YSZ 15% sur saphir C	113
3.25	Résultat de fabrication : résonateurs en anneau et micro-disques.	114
3.26	Caractérisation optique : résonateurs en anneau et micro-disques.	115
3.27	Comportement multimode dans les micro-disques YSZ sur saphir C	116
3.28	Injection par les facettes : Transmissions et résonances.	117
3.29	Images AFM et caractérisation d'un filtre de Bragg	118
3.30	Effet Kerr sur la convergence du faisceau	122
3.31	Déphasage non linéaire ϕ_{NL} et chirp induit dans l'impulsion	123
3.32	Banc expérimental pour la caractérisation bi-directionnelle des non-linéarités d'un guide d'onde	124
3.33	Découpe et polissage des guides YSZ	126

3.34	Résine de protection polymères PMMA et décollement	127
3.35	Résultat de la découpe par pulvérisation FIB	128
3.36	Mesure de TPA et des coefficients de transmission κ_F des facettes . . .	129
3.37	Élargissement spectral de l'impulsion dans les guides YSZ	130
4.1	Représentation schématique de l'influence d'une vibration sur le moment dipolaire induit	139
4.2	Convention sur la notation des contraintes	141
4.3	Définition des référentiels \mathcal{R} et \mathcal{R}'	145
4.4	Simulation de modes et simulation FEM des contraintes induites . . .	149
4.5	Banc expérimental de spectroscopie Raman et échantillons caractérisés	158
4.6	Position relative des modes Raman en fonction de la puissance du laser	159
4.7	Acquisition Raman en rétrodiffusion selon z'	160
4.8	Profil d'intensité des mode 1 et 3	162
4.9	Spectre Raman en transmission dans les guides d'onde selon y' . . .	162
4.10	Évolution de l'intensité des modes Raman en fonction de la polarisation de sortie e_s	165
5.1	Résultat de caractérisation des couches d'YSZ sur silicium	173
5.2	Caractérisations par XRD et spectroscopie Raman des guides hybrides YSZ sur SOI	174
5.3	Image STEM-BF, diffraction électronique et simulation de confinement du mode TE d'un guide hybride YSZ sur SOI	179
5.4	Mise en place d'un substrat de SOI structuré en PLD	180
5.5	Images STEM d'un guide hybride YSZ sur SOI	181
5.6	Cartographies EDX locales de l'interface YSZ/Silicium	183
5.7	Représentation schématique et image SEM des guides partiellement protégés	184
5.8	Vue SEM et simulations de mode des guides hybrides partiellement protégés	186
5.9	Représentation schématique et simulation de mode pour les guides YSZ sur SOI 20 et SOI 50	189
5.10	Représentation schématique d'un circuit photonique hybride YSZ/Si complexe	199
5.11	Guide d'onde PZT	199

Liste des tableaux

1.1	Paramètres pertinents des matériaux utilisés	26
2.1	Distance interréticulaire et intensité relative XRD pour YSZ 8% et 14 %	43
2.2	Préparation des substrats avant dépôt	53
2.3	Paramètres de dépôt : première optimisation	59
2.4	Résumé des orientations d'YSZ en fonction des préparations	75
2.5	Différences de distance inter-atomique entre l'YSZ et le saphir	78
2.6	Résumé des qualités des films d'YSZ sur les différentes plateformes .	79
3.1	Optimisation du procédé de gravure.	102
3.2	Largeurs des guides pour une propagation monomode TE	106
4.1	Modes Raman observables dans le silicium non contraint	147
4.2	Intensité des modes Raman dans le modèle de contrainte 13	153
4.3	Intensité des modes Raman dans le modèle de contrainte 12	156
4.4	Résultats des calculs de contraintes effectives	163
5.1	Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique de quelques oxydes	170
5.2	Contraintes induites et procédé de dépôt d'YSZ	175
5.3	Pertes de propagation pour différentes épaisseurs d'YSZ et préparation de substrats	181
5.4	Pertes de propagation des guides partiellement protégés	187
5.5	Pertes de propagation pour les guides YSZ sur substrats SOI 50 et SOI 20	188

Introduction

Alors que les lentilles optiques et les télescopes sont déjà utilisés à la fin du XVI^e siècle, certains scientifiques s'intéressent à la nature de la lumière comme René Descartes, Christian Huygens et Isaac Newton au XVII^e siècle. Que ce soit une onde pour les uns ou une particule pour les autres, la lumière est étudiée à travers son interaction avec la matière dans les phénomènes de réflexion sur un cristal ou de réfraction à travers un prisme. Fort de son succès de l'époque, c'est la théorie corpusculaire de Isaac Newton qui l'emporte.

Les interrogations sur la nature fondamentale de la lumière n'ont trouvé réellement de réponses qu'avec la théorie de la dualité proposée par Louis de Broglie en 1923. Les fondamentaux sur son aspect ondulatoire ont été néanmoins proposés 60 ans plus tôt avec les équations dites de Maxwell démontrées en 1864 par James Clerk Maxwell. C'est également pendant cette période, au XIX^e siècle, avec les premiers dispositifs radios de Heinrich Hertz et Guglielmo Marconi que la lumière devient pour la première fois une porteuse d'informations. De multiples théories et développements expérimentaux permettront, un siècle plus tard, le déploiement de la photonique comme la solution pour répondre aux défis des communications optiques modernes. Dans cette nouvelle ère des systèmes communicants, le silicium est ainsi devenu le matériau de choix en photonique. En effet, poussé par la maturité technologique bas coût développée par l'industrie CMOS, et malgré ses propriétés optiques non-favorables dues à son gap indirect et la centro-symétrie de sa maille cristalline, de nombreux composants optiques et optoélectroniques silicium ont été démontrés.

Cependant, les diverses fonctionnalités pour déployer la photonique à très grande échelle et pour de multiples applications, ne pourront se faire qu'avec le silicium seul. Ainsi, l'intégration monolithique de nouveaux matériaux aux propriétés physiques complémentaires à celles du silicium, est une perspective prometteuse pour répondre aux nouveaux enjeux scientifiques et technologiques.

Dans ce contexte, les récentes avancées dans l'épitaxie des oxydes fonctionnels cristallins ont un brillant avenir en photonique silicium. En effet, cette famille de matériaux présente des propriétés physiques remarquables tels que la ferroélectricité, la piézoélectricité ainsi que des propriétés optiques linéaires et non-linéaires. Toutes ces propriétés sont néanmoins dépendantes de la qualité cristalline du matériau. Il est donc crucial de maîtriser et contrôler leurs mécanismes de croissance et leur structuration pour des applications en photonique.

Cependant, plusieurs limitations sont à lever pour l'intégration d'oxydes sur la plateforme photonique silicium. La première limitation porte sur la présence naturelle d'oxyde de silicium natif (silice, SiO_2) à la surface du silicium. Cette fine couche de silice est amorphe et empêche en général la croissance par épitaxie des oxydes cristallins. La deuxième limitation est la différence de paramètres de maille entre le silicium et la plupart des oxydes fonctionnels. Cette différence induit une forte den-

sité de défauts à l'interface voire même engendre un état polycristallin de l'oxyde. La dernière limitation est l'inter-diffusion des cations des oxydes dans le silicium. Lors de ce processus, les cations qui composent l'oxyde complexe pénètrent dans le réseau du silicium et forment des défauts qui altèrent ses propriétés.

L'un de ces oxydes démontre néanmoins plusieurs qualités pouvant répondre à ces défis. L'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ) est en effet transparent de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR) et possède un paramètre de maille intermédiaire entre la plupart des oxydes et le silicium. Il est également capable de réduire la couche de silice native lors du dépôt sur substrats de silicium et est connu pour empêcher l'inter-diffusion à l'interface. Il est donc le candidat idéal, comme couche intermédiaire, pour l'intégration des oxydes fonctionnels en photonique silicium.

Pour étudier pleinement les propriétés physiques et optiques de l'YSZ nous avons commencé par la croissance sur substrat de saphir ($\alpha - Al_2O_3$). Le saphir est un matériau transparent aux longueurs d'onde télécoms et permet l'épitaxie d'YSZ. De plus, cet oxyde d'aluminium présente les mêmes qualités de résistance aux attaques chimique et mécanique que l'YSZ, et les substrats sont de bonnes qualités cristallines et disponibles sur le marché.

C'est dans ce cadre que s'inscrit mon travail de recherche, tourné vers l'étude de la croissance d'YSZ, sa caractérisation en tant que matériaux pour l'optique intégrée et son intégration en photonique silicium. Le manuscrit est organisé comme suit :

Le **chapitre 1** replace la thèse dans son contexte. Je présenterai succinctement les enjeux de la photonique silicium, les avantages et les contraintes liés à ce semi-conducteur à gap indirect. Ensuite, après une description des différentes propriétés physiques des oxydes fonctionnels, je présenterai l'état de l'art de leur intégration en photonique. Enfin, je détaillerai la place de l'ablation laser pulsé (PLD) parmi les techniques de dépôt et je rappellerai les mécanismes élémentaires de croissance, influencés par les spécificités de la PLD. Le chapitre se termine par une présentation de l'YSZ et des objectifs de la thèse.

Le **chapitre 2** est consacré à l'étude de la croissance d'YSZ sur saphir. Les résultats concernant la qualité du film mince en fonction des différents paramètres de croissance seront exposés. Nous verrons qu'il est possible de contrôler la direction de croissance grâce à un recuit du substrat avant dépôt. L'orientation des grains d'YSZ est caractérisée par diffraction X (XRD), confirmée par microscopie électronique en transmission (TEM) et finalement justifiée par un modèle simple basé sur les accords de paramètre de maille à l'interface entre l'YSZ et le saphir.

Le **chapitre 3** concerne le développement technologique d'un procédé de fabrication et la caractérisation des structures photoniques YSZ sur saphir. Après une courte description des structures photoniques utilisées au cours de cette thèse, je détaillerai particulièrement le procédé de fabrication en salle blanche qui doit être entièrement personnalisé pour cette nouvelle plateforme. Je présenterai ensuite la caractérisation des pertes de propagation dans les guides d'onde YSZ en fonction de la qualité du film et pour différentes conditions de croissance. Une fois les résultats concernant les guides d'onde discutés, je continuerai sur la caractérisation de structures photoniques passives plus complexes. Finalement, la dernière partie du

chapitre est consacrée à l'étude des propriétés optiques non-linéaires de l'YSZ avec les contraintes particulières de cette plateforme. Je discuterai alors des résultats obtenus, et sur la valeur de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 .

Le **chapitre 4** explore une nouvelle technique originale, basée sur l'effet Raman, pour la mesure des contraintes dans les guides d'onde. Les études théoriques et expérimentales sur le silicium contraint ont en effet révélé l'existence d'effets optiques non-linéaires d'ordre 2 comme l'effet Pockels, pourtant inexistant dans les structures centro-symétrique comme le silicium. Dans ce cadre, il est donc crucial de caractériser les contraintes en optique intégrée, induites par le dépôt d'YSZ. Pour cela, j'ai développé une technique originale de Raman intégré qui permet de caractériser les contraintes vues par le mode optique dans un guide d'onde silicium. Je présenterai également les bases théoriques et les modèles que j'ai adapté pour quantifier ces contraintes. Les comparaisons des résultats expérimentaux obtenus avec une mesure classique de spectroscopie Raman et par simulation seront discutées à la fin de ce chapitre.

Le **chapitre 5** est dédié à l'étude de la croissance d'YSZ sur la plateforme silicium sur isolant (SOI). Après un bref état de l'art des conditions de croissance, je présenterai et discuterai des résultats concernant les contraintes induites par le dépôt d'YSZ sur les guides d'onde silicium. La deuxième partie du chapitre donne les premiers résultats de mesures de pertes de propagation des guides d'onde hybrides YSZ sur silicium pour plusieurs configurations et géométries de guide.

Le manuscrit se termine par une conclusion, résumant les résultats majeurs de ce travail de thèse, puis par une ouverture sur les perspectives qui permettraient la continuité et l'aboutissement de ce projet.

Chapitre 1

Contexte général de la thèse

« A fair result can be obtained only by fully stating and balancing the facts and arguments on both sides of each question. »

Charles Darwin

Sommaire

1.1	Avancées et défis en photonique	6
1.1.1	De l'électronique à l'optique intégrée	6
1.1.2	La photonique silicium	8
1.2	Les oxydes fonctionnels	9
1.2.1	Oxydes "high-k"	9
1.2.2	Oxydes supraconducteurs	10
1.2.3	Oxydes piézoélectriques	11
1.2.4	Oxydes ferroïques	11
1.2.5	Oxydes multi-ferroïques	12
1.3	L'intégration d'oxydes en photonique	14
1.3.1	Les oxydes à transition de phase dans les commutateurs optiques	14
1.3.2	Les oxydes magnétiques dans les isolateurs optiques	15
1.3.3	Les oxydes ferroélectriques pour la modulation électro-optique	16
1.3.4	Les oxydes dopés pour l'amplification optique	17
1.4	Les techniques de dépôt et mécanismes de croissance	17
1.4.1	La place de la PLD parmi les techniques de dépôt	17
1.4.2	Mécanismes élémentaires de croissance	20
1.4.3	Les paramètres principaux de dépôt	21
1.5	Les objectifs de la thèse	24
1.5.1	Oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ)	24
1.5.2	YSZ en optique intégrée	25
1.5.3	Conclusion	26
1.6	Références	27

1.1 Avancées et défis en photonique

1.1.1 De l'électronique à l'optique intégrée

Le début du 21^e siècle est marqué par une nouvelle ère du tout numérique, se traduisant dans notre société par une accélération de la quantité de données produites, stockées et échangées instantanément sur toute la surface de la terre.

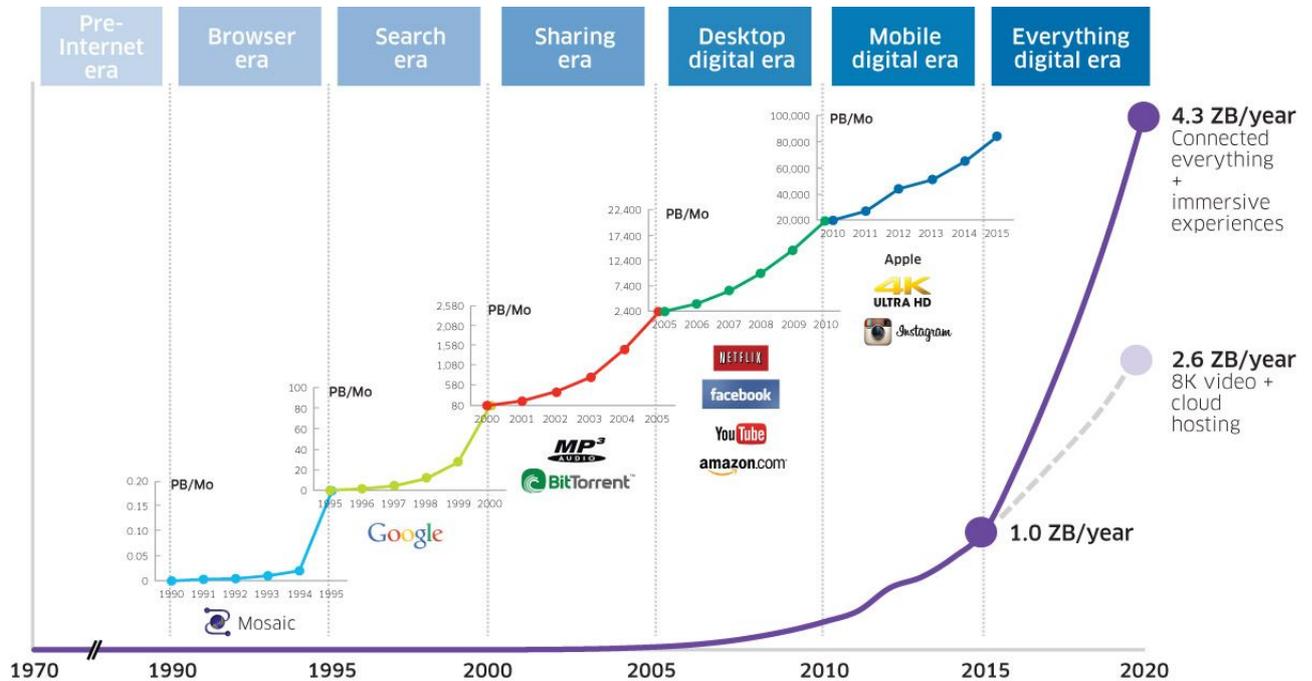


FIGURE 1.1 – Les principaux acteurs et étapes de l'évolution du flux de données mondial depuis 1970 et projection jusqu'à 2020, issu de [1].

Plusieurs facteurs sont responsables de cette croissance exponentielle [2] : La migration des administrations vers internet (VoIP, Visa, impôts...). La multiplication des contenus visionnés sur internet, dans des formats de qualité et donc de poids numériques supérieurs (site de streaming, YouTube...). Le stockage et l'accessibilité permanente d'une grande quantité de données (Cloud ou datacenters). Le développement de nouveaux objets connectés (accessoires, domotiques, automobiles...). L'émergence rapide des pays à forte population (Chine, Inde, Brésil...).

L'évolution de nos modes de vie et son impact sur la quantité de données échangées sont représentés figure 1.1. Cette incroyable croissance du flux de données véhiculées a participé à l'émergence de nouvelles technologies toujours plus robustes et performantes pour lutter contre le fameux goulot d'étranglement, identifié comme le plus grand défi pour le développement de la photonique [3, 4]. Les câbles coaxiaux qui hier remplaçaient les paires en cuivre torsadées, sont maintenant remplacés par des fibres optiques. Ces fibres optiques peuvent transmettre jusqu'à 1 Petabyte par seconde sur 50 km ou alors 13 Terabyte par seconde sur 2500 km avec une bonne protection des données et un coût relativement bas [5]. De telles performances ont bien évidemment été exploitées dès la fin du 20^{me} siècle pour les communications transatlantiques. De nos jours, les communications optiques sont largement utilisées tant pour la transmission de données longue distance que pour les courtes distances au sein des data centers.

Sur puce, les interconnexions électriques (IE) ont également atteint leurs limites en termes de densité d'intégration, de consommation d'énergie et de vitesse de transmission [6–9]. En effet, alors que le multiplexage dans les connexions électriques est relativement limité à cause des pertes de propagation, la densité d'IE devient un paramètre limitant les taux de transferts de données [10]. D'autre part, la consommation d'énergie des IE est si grande que la moitié de la puissance sur puce leur est destinée plutôt que pour les opérations logiques. La puissance dissipée par les technologies de traitement de l'information impacte désormais l'environnement. Les centres de données aux États-Unis ont eu par exemple une consommation électrique estimée en 2013 équivalente à la production annuelle de 34 grandes centrales électriques à charbon (91×10^6 kWh) [11].

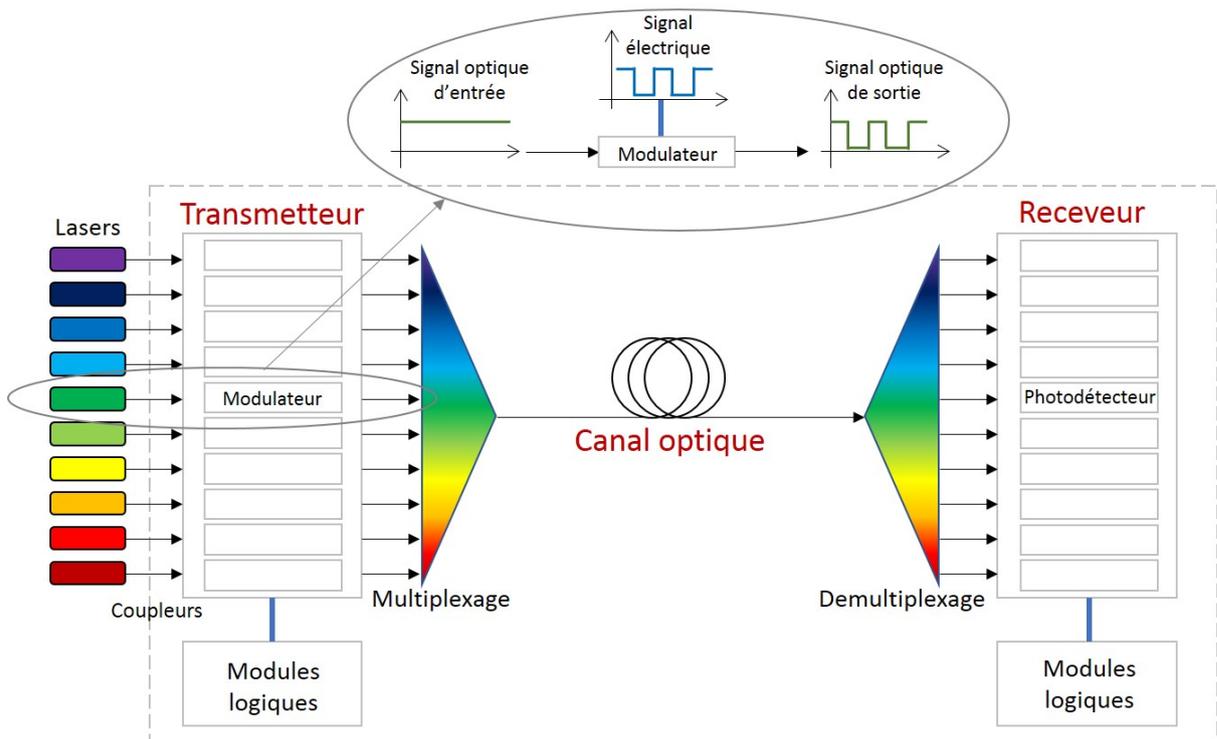


FIGURE 1.2 – Principaux éléments d'une interconnexion optique (IO). Sur puce les IO sont composées d'un transmetteur (modulateurs) pour transférer l'information d'un signal électrique à un signal optique, d'un canal optique (fibres optiques) pour faire circuler l'information entre deux modules logiques et d'un récepteur (photodétecteurs) qui retranscrit le signal optique en signal électrique. D'autres éléments peuvent compléter cette interconnexion pour augmenter le débit d'informations comme les composants de multiplexage en longueur d'onde.

La photonique intégrée pour les communications à courtes distances permettrait de lever ces limitations en augmentant le débit de données transférées tout en réduisant la consommation énergétique. Les interconnexions optiques (IO) ne souffrent pas de pertes de propagation équivalentes aux IE et peuvent donc transmettre un maximum d'informations en utilisant par exemple les techniques de multiplexage en longueur d'onde. D'un point de vue énergétique, la propagation d'ondes de fréquences supérieures à 100 THz dans des milieux transparents conduit à une dissipation sous forme de chaleur négligeable. La nature quantique de la lumière permet également de diminuer la puissance de fonctionnement d'une IO grâce à l'effet photoélectrique. Lorsque la puissance laser utilisée diminue, la tension délivrée au

photodétecteur reste en effet constante et égale à l'énergie des photons, aussi peu soient ils. La puissance nécessaire au fonctionnement d'une telle interconnexion est donc très faible, limitée par la sensibilité du receveur et le bruit environnant.

Une IO peut-être divisée en trois éléments principaux comme représenté figure 1.2 :

- Un transmetteur, responsable de la conversion du signal électrique en signal optique par le biais de modulateurs optiques
- Un canal ou guide optique pour transporter le signal entre les différents composants du circuit intégré (IC),
- Un receveur composé de photodétecteurs pour finalement reconverter le signal optique en signal électrique .

1.1.2 La photonique silicium

Le silicium, qui avait déjà révolutionné le monde par ses caractéristiques de semi-conducteur utilisées dans les transistors, démontre encore une fois son potentiel en photonique. Sa grande fenêtre de transparence de 1,1 à 7 μm et le fort contraste d'indice de réfraction avec son oxyde ($n_{\text{Si}} = 3,5$ et $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$) dans les substrats de silicium sur isolant (SOI) permettent d'obtenir un fort confinement du champ électromagnétique dans le silicium et donc une forte densité d'intégration.

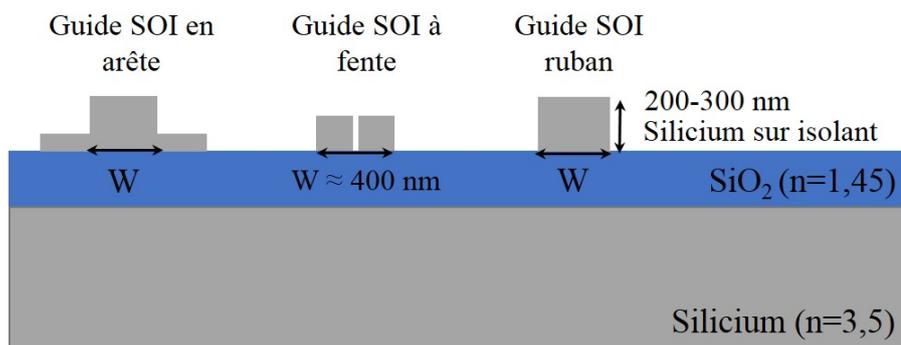


FIGURE 1.3 – Guides d'onde standards SOI (silicon on insulator) qui permettent le confinement et la propagation d'ondes électromagnétiques (OEM). La couche de silice enterrée permet un fort contraste d'indice ($\Delta n = 2,05$) nécessaire au confinement des modes optiques.

Les travaux de recherche, couplés à la maturité de la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor), a d'ores et déjà permis la démonstration sur silicium de fonctions passives telles que le guidage optique, le contrôle de la polarisation ou le multiplexage en longueur d'onde et des fonctions optoélectroniques avec les détecteurs ou modulateurs dans le domaine télécom entre 1,3 et 1,55 μm [12, 13].

La photonique silicium doit cependant encore surmonter certains challenges, notamment pour les coupleurs d'entrée et de sortie par fibres optiques permettant une communication avec le monde extérieur [14, 15] mais aussi et surtout pour d'autres composants de base comme la source laser, la modulation optique haute fréquence et la photo-détection. Le gap indirect du silicium ne permet pas une émission laser, fonction incontournable pour le développement futur de la photonique. D'autre part, les effets électro-optiques, utilisés généralement pour la modulation dans le silicium, sont soit inefficaces comme l'effet Kerr car limité par l'absorption à

deux photons (TPA-Two Photon Absorbption), soit inexistantes comme l'effet pockels. D'autres effets, reposant sur la variation locale de la densité de porteurs libres, ont démontré de bons résultats mais consomment encore trop d'énergie pour être utilisés durablement [16].

C'est dans ce contexte et avec ces problématiques que s'inscrit la démarche d'intégration d'oxydes fonctionnels en photonique. Ces matériaux, présentés ci-après pourraient en effet enrichir la photonique silicium avec un large choix de nouvelles propriétés. Le développement des techniques de croissance pourrait même permettre de les utiliser sous forme d'hétérostructures, alternant différentes couches minces d'oxydes et ainsi combiner leurs propriétés.

1.2 Les oxydes fonctionnels

Au sens stricte du terme, la famille des oxydes fonctionnels ne connaît pas réellement de limites pourvu que les matériaux soient des oxydes et qu'ils aient une fonctionnalité dans leur domaine d'application. La diversité des propriétés et des champs d'utilisations des oxydes permet donc de les regrouper à peu près tous sous ce terme générique.

Cependant, à l'origine, le terme fonctionnel a été introduit en opposition à l'oxyde de silicium (SiO_2) qui était alors largement utilisé en électronique comme oxyde de grille pour sa facilité d'intégration, par simple oxydation du silicium. La silice souffrait en effet d'une constante diélectrique $k = 3,5$ limitant la miniaturisation des composants. Les oxydes utilisés en électronique pour remplacer la silice ont donné naissance aux oxydes fonctionnels.

Cette dénomination est particulièrement justifiée par l'incroyable densité et variété de propriétés contenues dans la sous-catégorie des oxydes de métaux de transition [17]. Que ce soit la magnétorésistance colossale, la supraconductivité à haute température ou encore les transitions métal-isolant (MIT-Metal-Insulator Transition), les propriétés incroyables de ces matériaux ont pour origine une forte corrélation entre plusieurs degrés de liberté : l'ordre de charge, l'ordre de spin, les orbitales atomiques et le réseau cristallin comme représenté figure 1.4.

Cette corrélation peut se manifester par la stabilisation d'états exotiques (effet Jahn Teller, ordre magnétique frustré...) responsables de propriétés originales. [18–24] Enfin, la grande susceptibilité de certains oxydes aux stimuli extérieurs en font des candidats de choix pour leur utilisation en électronique ou en photonique comme composants actifs.

1.2.1 Oxydes "high-k"

L'une des premières qualités des oxydes utilisées en micro-électronique est leur forte constante diélectrique [17, 25, 26]. La silice (SiO_2) qui possède une constante diélectrique $k = 3,5$ a été utilisée pendant des décennies comme oxyde de grille dans les transistors à effet de champ à grille métal-oxyde (MOSFET-Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). La silice est en effet très facile à produire, une simple oxydation du silicium, constituant principal des transistors, suffit à en former une fine couche isolante. Le besoin incessant de miniaturiser les composants électroniques a néanmoins révélé ces limitations. En dessous d'une épaisseur critique de l'ordre de 2 nm, les courants de fuites par effet tunnel à travers le SiO_2

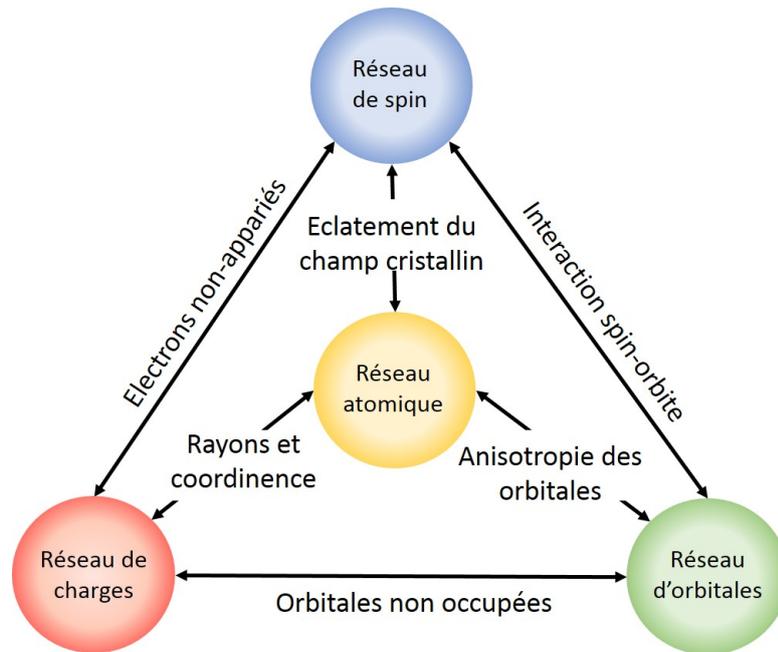


FIGURE 1.4 – Couplage entre les différents types de réseau dans les cristaux fortement corrélés. L'influence mutuelle entre l'ordre de charges, de spins, d'orbitales et le réseau cristallin permet de stabiliser certains états originaux comme la supraconductivité ou le multiferroïsme.

augmentent drastiquement, et par la même la consommation énergétique. L'idée est alors de remplacer la grille en silice par des oxydes à plus forte constante diélectrique, dit "*high - k*". Les principaux matériaux retenus sont l'oxyde d'hafnium (HfO_2 , $k = 24$) ou de zirconium (ZrO_2 , $k = 47$ dans sa phase quadratique). Les records en laboratoire sont atteints par les oxydes ferroélectriques comme le titanate de baryum ($BaTiO_3$) qui possède une constante diélectrique supérieure à 1000 en volume [27].

1.2.2 Oxydes supraconducteurs

La supraconductivité [28, 29], dont les potentiels applications sont nombreuses, a été découverte en 1911 par le physicien Heike Kamerlingh Onnes et son équipe grâce au développement technologique de l'hélium liquide (à une température de 1,5 K), 3 ans plus tôt. C'est lors de la mesure de la résistivité du mercure à très basse température qu'ils découvrirent que celle-ci était nulle en dessous d'une température critique de 4,2 K. Les matériaux possédant cette capacité peuvent se classer en deux catégories selon s'ils sont décrits par la théorie BCS (théorie décrite par John Bardeen, Leon Neil Cooper, et John Robert Schrieffer en 1957 [30]) ou pas. Alors que les supraconducteurs "conventionnels" sont effectivement décrits par cette théorie, les comportements des supraconducteurs "non conventionnels" sont encore mal compris. C'est dans cette deuxième catégorie que se trouvent les oxydes supraconducteurs dit à haute température comme les cuprates dont le plus connu est sans doute l' $YBa_2Cu_3O_7$. Ce dernier, découvert en 1987 par différentes équipes a en effet permis de franchir la frontière de l'azote liquide (77K) avec une température critique de 92 K. D'autres oxydes ont aujourd'hui démontré des performances encore meilleures, jusqu'à 133 K pour l' $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ à pression atmosphérique [31].

1.2.3 Oxydes piézoélectriques

Les oxydes ont également largement prouvé leur potentiel en tant que matériaux piézo-électriques [32–34]. Cette propriété de certains matériaux à se polariser sous contrainte mécanique et inversement à se déformer sous champ électrique, est maintenant utilisée dans les dispositifs de la vie courante. Les phosphates ($GaPO_4$, $FePO_4$) ou arséniates ($GaAsO_4$) en sont de bons exemples mais le plus connu est sans doute le quartz (SiO_2 cristallin, $d_{11} = 2,31$ pC/N) pour son utilisation dans les montres à quartz. Le quartz est très populaire pour sa facilité d’usinage (peu cassant), son abondance dans la nature, sa qualité de production et sa stabilité mécanique, thermique et chimique. Les oxydes piézoélectriques se retrouvent par exemple dans les transducteurs acoustiques comme les haut-parleurs ou sonars, les résonateurs dans les montres ou micro-balances et les capteurs de pression ou accéléromètres dans les domaines de l’aéronautique ou de l’automobile.

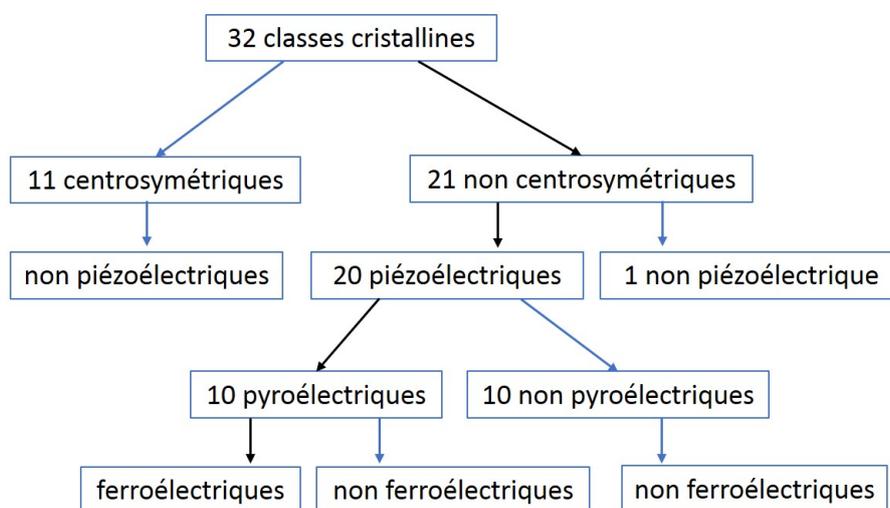


FIGURE 1.5 – Les propriétés intrinsèques des oxydes dépendent de leur symétrie cristalline. Les matériaux ferroélectriques cristallisent dans une structure de basse symétrie et font partie des matériaux piézo-électriques non centro-symétriques.

Les plus grandes réponses piézoélectriques ont été cependant atteintes par les céramiques ferroélectriques dont le plus connu est le titano-zirconate de plomb PZT ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$) avec un coefficient $d_{33} = 600$ pC/N selon l’axe c .

La piézoélectricité dans un matériau est totalement dépendante de la symétrie du cristal comme représenté figure 1.5. Parmi les 32 classes cristallines possible et les 21 non centro-symétriques, 20 permettent cette propriété. Alors que ce type de comportement est plutôt bien représenté dans la nature, d’autres par contre sont beaucoup plus rares. La ferroélectricité par exemple, n’est présente que dans un sous-groupe parmi les 10 classes cristallines permettant la pyroélectricité.

1.2.4 Oxydes ferroïques

Il existe quatre catégories de matériaux ferroïques qui possèdent chacune une caractéristique macroscopique (ordre ferroïque) décrivant un cycle d’hystérésis en fonction du champ associé comme représenté figure 1.6. Un matériau ferroélectrique (ferromagnétique, ferroélastique ou ferrotoroïdique) présente une polarisation P (aimantation M , déformation ε ou moment toroïdique T) spontanée qui peut être ren-

versée par un champ électrique E (champ magnétique H , champ de contrainte σ ou $E \times H$) [35, 36].

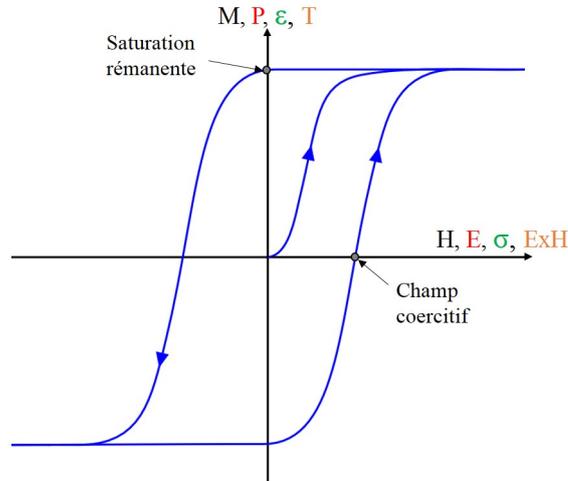


FIGURE 1.6 – Cycles d’hystérésis représentant le comportement de l’ordre ferroïque avec son champ associé pour les quatre classes de matériaux ferroïques : ferroélectrique (P , E), ferromagnétique (M , H), ferroélastique (ϵ , σ) et ferrotoroïdique (T , $E \wedge H$). L’ordre ferroïque est inversé lorsque l’intensité du champ associé est supérieure à la valeur coercitive. En absence de champ, l’ordre ferroïque est conservé à une valeur de saturation rémanente.

Les oxydes ferroélectriques comme $BaTiO_3$ [37] ou PZT [38] auxquels nous pouvons ajouter le niobate de lithium $LiNbO_3$ [39–41] sont très utilisés pour l’optique non-linéaire. En effet, les oxydes ferroélectriques cristallisent dans des structures non centro-symétriques et peuvent donc être utilisés en optique non-linéaire pour exploiter les effets d’ordre deux comme l’effet Pockels.

Nous trouvons également dans la famille des oxydes fonctionnels les propriétés de (anti-)ferromagnétisme dont l’oxyde de strontium (SrO) et de manganèse (MnO , $La_xSr_{1-x}MnO_3$) également conducteurs électriques utilisés en spintronique [42–44]. D’autres oxydes comme le grenat d’yttrium et de fer ($Y_2Fe_5O_{12}$) sont utilisés pour exploiter les effets magnéto-optiques comme l’effet Faraday [45] ou plus récemment le ferrite de bismuth $BiFeO_3$ pour les ondes de spin en magnonique [46] et l’oxyde de magnésium MgO pour les transferts de spin (STT-Spin-Transfer Torque) dans les mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory) [47].

1.2.5 Oxydes multi-ferroïques

Certains oxydes sont dits multiferroïques car ils présentent simultanément plusieurs propriétés ferroïques [35]. Le PZT , déjà cité, couple par exemple ferroélectricité et ferroélasticité résultant en une forte réponse piézoélectrique. Les matériaux présentant des ordres ferroélectriques et ferromagnétiques sont quant à eux beaucoup plus rares. Ceci peut s’expliquer par le fait que ces deux propriétés semblent s’exclure. En effet, un ferroélectrique doit être isolant pour conserver sa polarisation alors que la plupart des ferromagnétiques sont conducteurs. De plus, les électrons des couches d , responsables de l’ordre magnétique dans la plupart des oxydes de métaux de transition, semblent défavoriser le déplacement cationique nécessaire pour la ferroélectricité [48]. Ce n’est que récemment que ces rares multiferroïques

ont démontré leur potentiel pour coder de l'information dans un système à quatre états de mémoire ($M \uparrow\downarrow$ et $P \uparrow\downarrow$) [35].

Le fonctionnement d'une telle mémoire nécessite évidemment l'absence ou un faible couplage entre l'ordre électrique et l'ordre magnétique. Un faible couplage se retrouve par exemple dans les matériaux où l'ordre magnétique et l'ordre ferroélectrique sont associés à deux cations différents, comme le $BiMnO_3$ [49, 50].

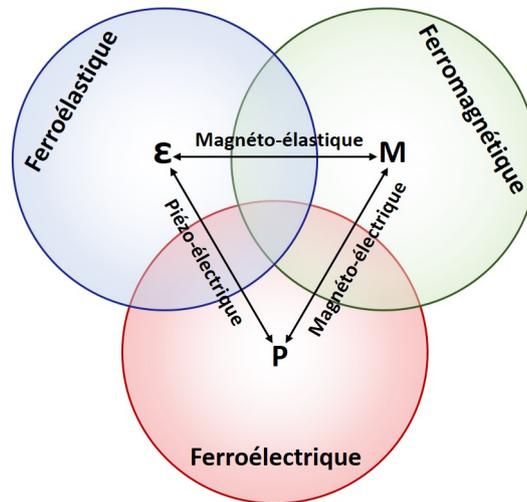


FIGURE 1.7 – Les trois principales classes de matériaux ferroïques : ferroélectrique, ferromagnétique et ferroélastique sont représentées par des disques de différentes couleurs. A l'intersection de ces disques se trouvent les matériaux multiferroïques, possédant au moins deux de ces ordres ferroïques. Ces derniers peuvent dans certains cas révéler de forts couplages entre leurs ordres ferroïques.

D'autres matériaux multiferroïques au contraire présentent un fort couplage appelé "magnéto-électrique", rendant possible le contrôle original de la polarisation par un champ magnétique et de l'aimantation par un champ électrique externe [51]. Ce couplage permettrait de tirer profit des avantages respectifs des mémoires ferroélectriques et ferromagnétiques. En effet, lire un bit d'information d'une mémoire magnétique est une opération non destructive tandis que l'écriture requiert un courant électrique. Au contraire, l'écriture d'un bit dans une mémoire ferroélectrique ne nécessite qu'un champ électrique mais la lecture est destructive. La combinaison des deux rendrait possible une écriture avec un champ électrique et une lecture non destructive avec un champ magnétique. Il a été démontré qu'une susceptibilité magnéto-électrique (responsable du couplage magnéto-électrique) n'est non nulle que pour certains matériaux magnétiques cristallisant dans des groupes ponctuels de symétrie particuliers. En quelques mots, il faut que le groupe ponctuel magnétique [52, 53] (groupe ponctuel de Heesch-Shubnikov, comprenant les opérations classiques de cristallographie et l'inversion temporelle) ne comporte ni une symétrie spatiale d'inversion (P est un vecteur polaire) ni une symétrie temporelle (M est un vecteur axial). Parmi les 122 groupes ponctuels magnétiques, seulement 31 autorisent la ferroélectricité et 31 l'aimantation spontanée. La combinaison des deux n'est autorisée que pour 13 groupes ponctuels magnétiques, justifiant la rareté de tels matériaux. L'un de ces matériaux, très étudié de nos jours, est le ferrite de bismuth ($BiFeO_3$) [54] couplant anti-ferromagnétisme et ferroélectricité, ou le ferrite de gallium ($Ga_{2-x}Fe_xO_3$) couplant ferrimagnétisme et ferroélectricité [55].

Comme nous l'avons vu, la démonstration du potentiel des oxydes fonctionnels n'est plus à faire. La principale limitation à leur utilisation en photonique réside maintenant dans leur capacité à être intégré sur silicium. Certaines études, présentés à la section suivante sont toutefois très prometteuses.

1.3 L'intégration d'oxydes en photonique

1.3.1 Les oxydes à transition de phase dans les commutateurs optiques

Les électrons fortement corrélés des couches d des oxydes de métaux de transition sont à l'origine de diagrammes de phase très riches comme celui de l'oxyde de vanadium figure 1.8. Les transitions de phase du premier ordre (discontinuité du paramètre d'ordre [56]) présents sur ces diagrammes font l'objet de nombreuses études car elles présentent des changements abruptes des propriétés des matériaux.

La transition la plus étudiée est sûrement la transition métal-isolant (MIT) (ligne rouge sur la figure 1.8) dont les principaux acteurs sont les oxydes de vanadium (V_2O_3 , VO_2 , VO), de nickel (NiO), ou de titane (Ti_2O_3) notamment utilisés comme commutateurs optiques [57, 58]. En effet, la transition abrupte métal-isolant induit également une transition abrupte de l'absorption optique qui permet de moduler l'intensité de l'onde électromagnétique transmise.

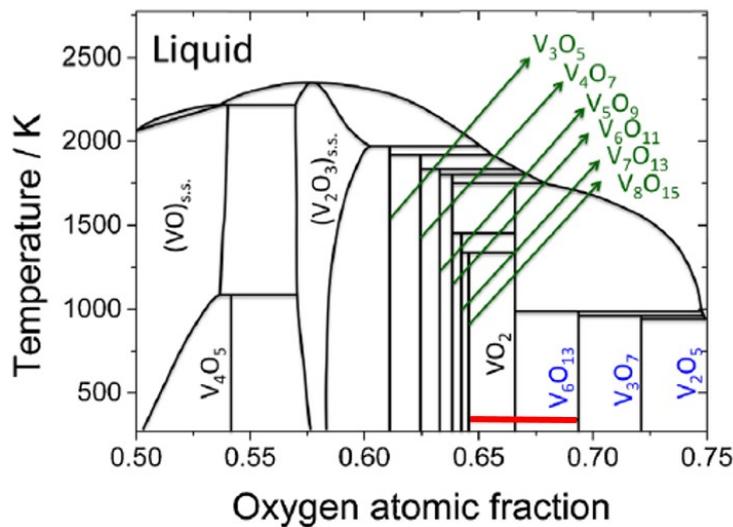


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase de l'oxyde de vanadium. En rouge la transition de phase métal-isolant (MIT) issu de [59].

Ces transitions sont gouvernées intrinsèquement par les contraintes, les lacunes d'oxygène ou même la dimensionalité et peuvent être contrôlées par des changements de température ou des effets de champ (optique ou électrique). Le potentiel de l'intégration de l'oxyde de vanadium sur silicium a déjà été démontré dans plusieurs études [60]. Même si sa transition est très rapide sous un champ électrique ou par échauffement $\tau \sim 10^{-8}s$, et jusqu'à $\tau \sim 10^{-13}s$ lorsque stimulé optiquement [61–63], les systèmes semblent encore limités par un contrôle efficace de la température autour de la transition à $68^\circ C$ et par la dynamique structurale.

1.3.2 Les oxydes magnétiques dans les isolateurs optiques

Les propriétés magnétiques de certains matériaux ont des applications en optiques basées sur les propriétés de symétrie du champ magnétique. Les deux principaux effets utilisés sont l'effet Faraday et l'effet Kerr magnéto-optique, tous deux responsables de la rotation de la polarisation rectiligne d'une onde électromagnétique transmise (Faraday) ou réfléchi (Kerr) par un matériau ou milieu magnétique. L'application de ces effets ont permis par exemple l'émergence de dispositifs non-réciproques comme les isolateurs optiques [64]. Les isolateurs optiques, dont une représentation schématique est donnée figure 1.9, sont des composants essentiels pour protéger et stabiliser les cavités lasers contre les réflexions parasites.

La transmission d'une onde électromagnétique de polarisation rectiligne à travers un milieu magnétique (oxyde ferromagnétique par exemple) induit par effet Faraday une rotation de sa polarisation. Cette rotation est invariante par renversement temporel, ce qui signifie que la polarisation tourne dans le même sens quel que soit le sens de propagation de l'onde à travers le matériau. Sur notre figure 1.9 si l'angle $\alpha = 45^\circ$, alors l'onde incidente polarisée verticalement par le polariseur d'entrée, voit sa polarisation tournée de 45° (flèches noires) et est donc transmise intégralement par le polariseur de sortie également tourné d'un angle α . Les réflexions au contraire, déjà polarisées à 45° par le polariseur de sortie subissent la rotation α de 45° et se retrouvent polarisées à 90° , perpendiculairement au polariseur d'entrée (flèche bleue). Les réflexions sont donc filtrées.

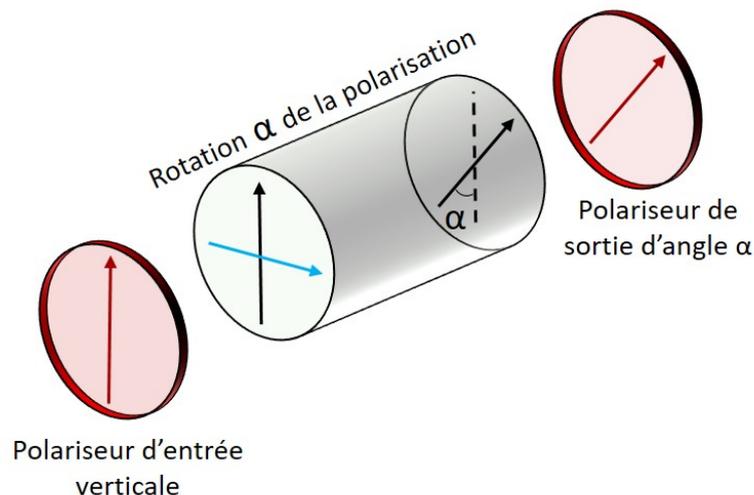


FIGURE 1.9 – Principe de fonctionnement d'un isolateur optique par l'effet magnéto-optique Faraday. La rotation de la polarisation de l'OEM dans le milieu magnétique est indépendante de sa direction de propagation. Si la polarisation tourne d'un angle α dans le matériaux magnétique (flèches noires), les réflexions voient leur polarisation tournée de 2α (flèche bleue) et sont donc filtrées par le polariseur d'entrée.

L'un des oxydes a avoir démontré son potentiel dans ce domaine est le grenat d'yttrium et de fer dopé au cerium ($\text{Ce}:\text{YIG}$ ou $\text{CeY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) [45]. Cependant, les différences de réseau cristallin et de dilatation thermique avec le silicium rendent difficile l'intégration d'une phase pure, à forte rotation Faraday et sans trop de pertes optiques. Même si certaines études ont tout de même démontré son utilisation en photonique silicium par collage moléculaire de wafer [65] ou par PLD [66]

avec des rapports d'extinction de l'ordre de 20 dB sur une distance de 290 μm , les pertes optiques liées à son utilisation restent un défi.

1.3.3 Les oxydes ferroélectriques pour la modulation électro-optique

Les effets électro-optiques tels que les effets non linéaires optiques se sont révélés ces dernières années comme un choix prometteur pour le traitement haute fréquence de l'information sur puce. La plupart des techniques de génération optique comme le mélange à quatre ondes ou l'auto-modulation de phase sont par exemple les conséquences de l'effet Kerr électro-optique, non-linéarité du troisième ordre présente dans le silicium [67] et décrite au chapitre 3. Ces effets restent faibles et nécessitent une forte interaction lumière-matière pour être exploités. Les effets non-linéaires d'ordre deux comme l'effet Pockels ont des susceptibilités plus élevées mais ne sont présents que dans les matériaux de structure non centro-symétrique, ce qui n'est pas le cas du silicium. Il existe donc un besoin évident de nouveaux matériaux, en particulier non centro-symétriques, pour des applications d'optiques non-linéaires en photonique intégrée.

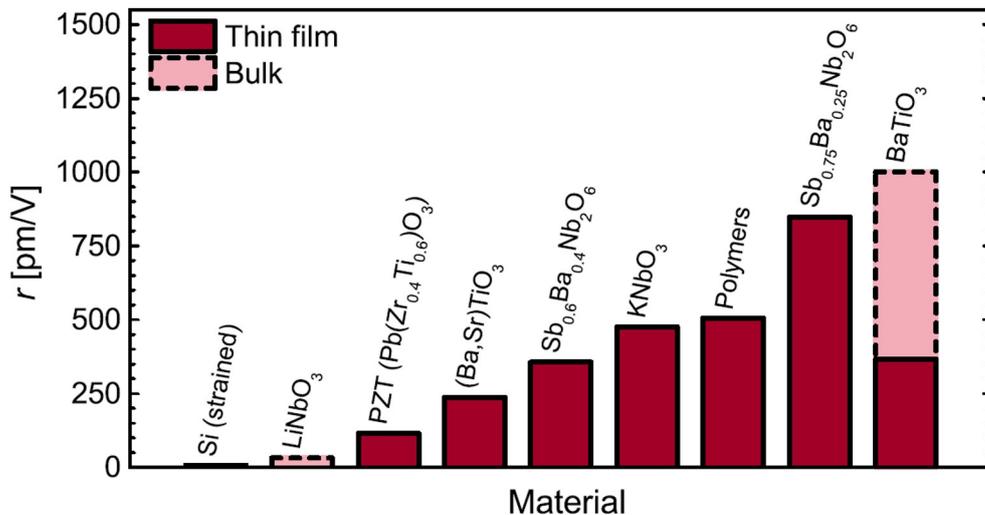


FIGURE 1.10 – Etat de l'art des coefficients électro-optiques r relatifs à l'effet Pockels issu de [68] pour plusieurs matériaux non-linéaires standards massifs et en couches minces.

Dans ce cas également les oxydes ont répondu présent. Les monocristaux de niobate de lithium, intégrés sur silicium par collage moléculaire, sont par exemple déjà utilisés de manière industrielle comme modulateur optique [69–71]. Ces modulateurs peuvent fonctionner de 10 à 40 GHz sur une grande plage de longueur d'ondes télécom (800 nm à 2 μm) et avec des pertes optiques d'insertion inférieures à 4 dB.

Plus récemment, le titanate de baryum (BaTiO_3) a démontré son intégration en couches minces sur wafer de silicium avec de faibles pertes de propagation de l'ordre de 6 dB/cm, un large coefficient électro-optique $ref f = 148 \text{ pm/V}$ et une faible puissance de modulation de $4 \mu\text{W/nm}$ [37, 68, 72].

1.3.4 Les oxydes dopés pour l'amplification optique

La capacité des oxydes à être dopés, tout en gardant leur transparence, en font des matrices idéales pour exploiter les effets de photoluminescence des terres rares et donc être utilisés comme milieu amplificateur. L'application la plus commune est la fibre dopée erbium (EDFA-Erbium Doped Fiber Amplifier) qui permet d'amplifier dans les bandes télécoms C (1525-1565 nm) et L (1570-1610 nm) [73, 74].

De la même manière, les oxydes dopés peuvent être utilisés comme milieu amplificateur dans les lasers. Le laser à cristal de rubis ($Cr : Al_2O_3$) est justement le premier à être utilisé lors de sa découverte en 1960 par Théodore Maiman grâce à un pompage optique effectué avec une lampe à arc [75]. Il s'en suit une série d'études sur l'utilisation des oxydes, conduisant par exemple aux laser YAG [76], grenat d'yttrium et d'aluminium de formule chimique $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ émettant à 1064 nm.

Dans la plupart des applications photoniques basées sur les oxydes, les performances des composants sont très dépendantes de la qualité cristalline de l'oxyde. La croissance de ces matériaux est donc un point clef qu'il faut maîtriser pour garantir le succès de leur intégration.

1.4 Les techniques de dépôt et mécanismes de croissance

Il existe une grande variété de techniques de dépôt. Le choix de la technique se base sur la nature chimique du matériau que l'on souhaite déposer (métallique, oxyde, polymère...), sur le rapport d'aspect du matériau déposé (film ultra-mince, film mince, nano-fils, quantum-dots ...), sur son application (compréhension des modèles de croissance, propriétés micro/nanométrique du matériau, revêtement...) et enfin dans quel environnement (Procédés CMOS, industrie du verre, recherche académique...). Ces différentes techniques peuvent être classées selon deux grandes catégories : les techniques chimiques en phase vapeur ou liquide et les techniques physiques comme l'évaporation, la pulvérisation ou l'ablation.

Après une description de la technique d'ablation par laser pulsé (PLD), nous rappellerons brièvement les mécanismes élémentaires de croissance et l'influence de la PLD sur ces derniers.

1.4.1 La place de la PLD parmi les techniques de dépôt

Dès l'apparition des lasers rubis à haute puissance en 1963 [75], un large panel d'études théoriques et expérimentales sur l'interaction laser-matière a vu le jour. C'est dans ces études que l'idée de pouvoir déposer de la matière par une irradiation lumineuse est apparue. En 1965, Smith and Turner ont pour la première fois démontré expérimentalement ce concept en déposant des couches monces de ZnTe, PbTe et Ge avec un laser pulsé [83].

Même si dans les années 70, grâce au développement des lasers, les matériaux pouvant être déposés se sont diversifiés, ce n'est qu'en 1987 [84, 85] que la technique d'ablation par laser pulsé a connu son essor. C'est en effet à cette période que les premières couches minces supraconductrices (YBaCuO), de bonne qualité cristalline

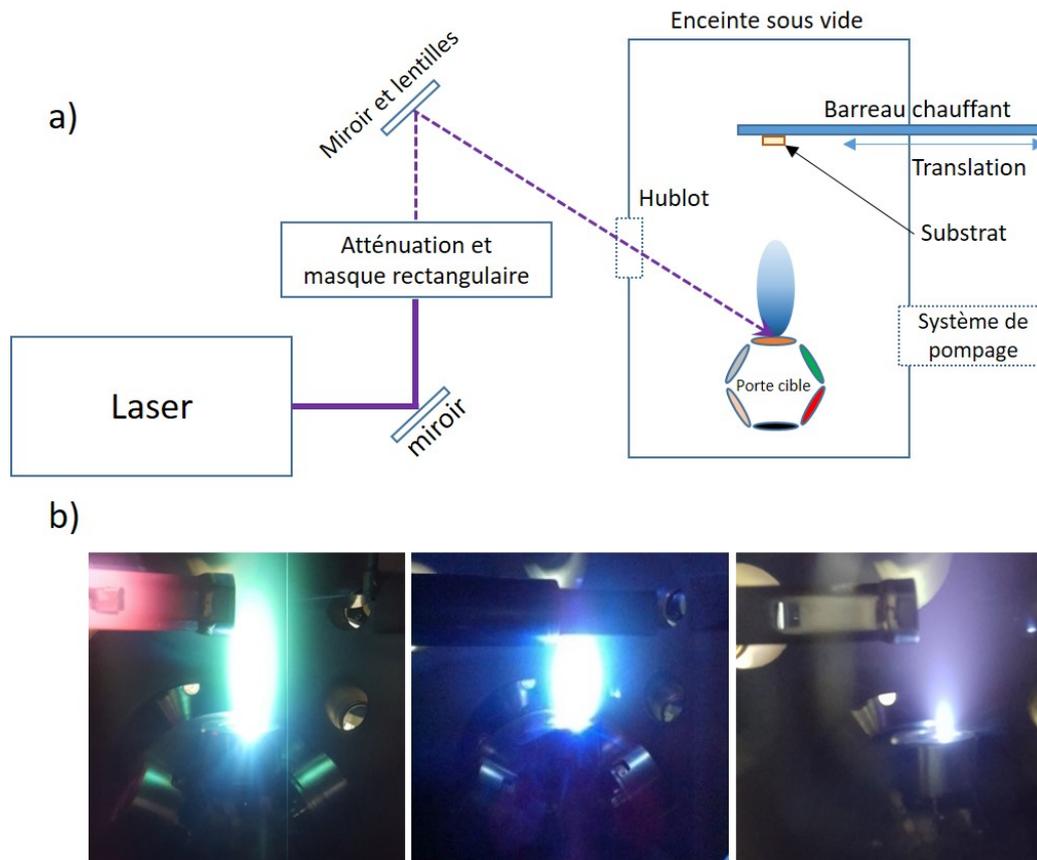


FIGURE 1.11 – Notre bâti d’ablation laser pulsé (PLD). a) Le laser KrF ($\lambda = 248$ nm, durée d’impulsion=20 ns) est focalisé par les miroirs et lentilles sur la cible du matériau à déposer mis en rotation. L’interaction laser-matière se traduit par la formation d’un plasma appelé plume composé des particules issues de la cible dirigées vers le substrat, collé avec une laque d’argent au support chauffant. b) Le plasma prend différentes formes selon la nature et pression de gaz dans l’enceinte. Sa couleur est déterminée par la composition de la cible : de gauche à droite, cible d’erbium pure, d’oxyde d’yttrium Y_2O_3 et d’oxyde de zirconium stabilisé à l’yttrium YSZ.

et à haute température de Curie (T_c) ont été réalisées avec succès, chose qui n'avait pas été réalisée avec les autres techniques disponibles.

Le principe général de l'ablation par laser pulsé peut être décrit comme suit. Un rayonnement laser intense est focalisé sur une cible d'un matériau massif dans une enceinte à vide. Ce rayonnement est partiellement absorbé par la cible et lorsque sa densité d'énergie (Fluence, $10^5 - 10^8 \text{W.cm}^2$) est suffisante, une partie de la cible est vaporisée, formant une couche dite de Knudsen [86] juste au dessus de la zone irradiée. Cette couche, formée par des ions, électrons, particules et même gouttelettes est le siège d'un très grand nombre de collisions responsables d'une élévation considérable de la température. Lors de l'expansion de cette couche, le plasma se refroidit et prend une forme de plume, d'où la dénomination de ce plasma. Le substrat situé à quelques centimètres de la cible permet la condensation des espèces et la croissance d'un film mince.

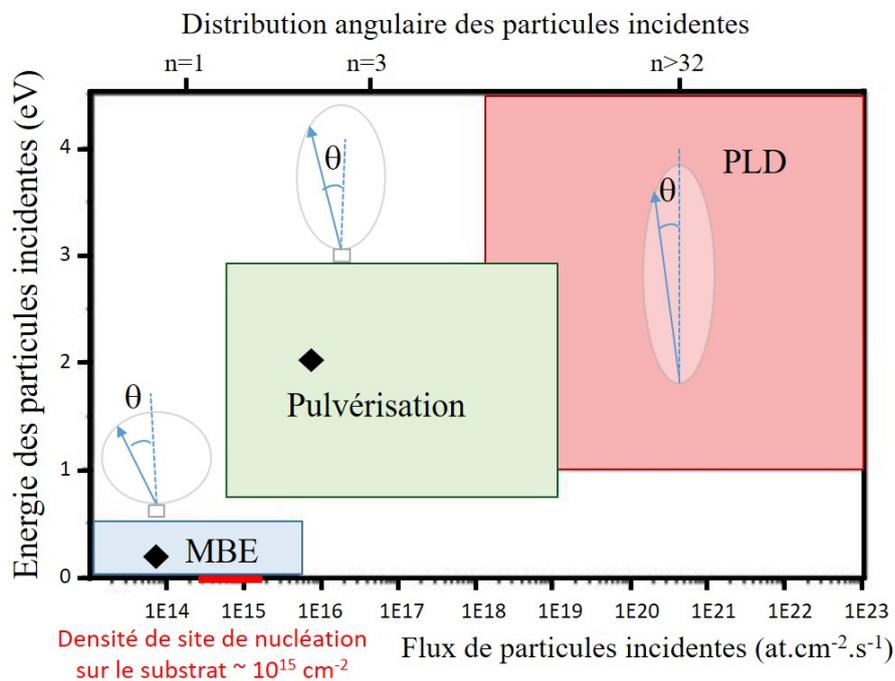


FIGURE 1.12 – Énergie, distribution angulaire et flux incidents des particules pour trois techniques : MBE, Pulvérisation et PLD. Issu de [87]. La technique PLD conduit à une très forte directivité du dépôt, une forte densité et grande énergie des particules incidentes.

La figure 1.11 a) représente schématiquement le bâti d'ablation laser utilisé durant cette thèse. Un laser KrF excimer de longueur d'onde 248 nm et de fluence comprise entre 1 et 3 J/cm^2 est focalisé à 45 degrés à travers un hublot sur une cible mise en rotation constituée du matériau à déposer. Les dimensions et la densité d'énergie du faisceau laser sont contrôlés en amont pour permettre une bonne reproductibilité et un contrôle des paramètres de croissance. L'échantillon est collé avec une laque d'argent pour un bon contact thermique sur le barreau chauffant. Ce dernier peut être translaté dans la chambre pour positionner l'échantillon loin ou en face de la plume. Le barreau chauffant est chauffé par le passage d'un courant jusqu'à 3,5 Ampères (850°C). Enfin, le dépôt s'effectue dans une chambre maintenue dans un vide secondaire ou en présence de gaz réactif comme l'oxygène ou l'argon. Trois exemples de plumes sont présentés figure 1.11 b) lors de l'interaction entre le laser et une cible d'erbium pure, d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ou d'oxyde de zirconium

stabilisé à l'yttrium YSZ, de gauche à droite respectivement.

La technique d'ablation par laser pulsé possède de nombreux avantages. Tout d'abord la gamme de pression accessible. La limite inférieure est gouvernée par la technologie du vide et la limite supérieure autour de quelques torr. Ensuite, la méthode par laser pulsé permet un bon contrôle de la vitesse de croissance et un transfert congruent de la cible jusqu'au substrat, respectant la stochiométrie des matériaux déposés parfois complexes comme les oxydes fonctionnels. L'énergie du laser permet aux particules incidentes d'être adsorbées sur la surface du substrat avec une grande énergie cinétique, ce qui induit une densité élevée de nucléation. Il est d'autre part assez facile de changer in-situ le matériau à déposer et donc permettre la croissance de systèmes multi-couches. Enfin cette technique est très versatile en terme de matériaux puisqu'elle permet la croissance de métaux, semi-conducteurs, borides, carbides, nitrides, fluorides, silicides, sulfides et oxydes composés jusqu'à quatre éléments différents.

Le dépôt sur de larges surfaces reste par contre un défi à surmonter pour le développement futur de la PLD. Même si la mise en rotation du substrat permet d'agrandir la surface de dépôt homogène (en épaisseur et qualité du film), cette dernière est intrinsèquement limitée par la taille de la plume. En effet, les différents mécanismes impliqués dans l'ablation par laser conduisent à une distribution angulaire des particules évaporées, responsable de l'inhomogénéité du film mince.

La distribution angulaire des particules au sein de la plume dépend de plusieurs paramètres : Premièrement, la topographie de surface de la cible et la formation avec le temps de cratères provoqués par la succession d'ablations induisent une variation de cette distribution. Cet effet peut être amoindri en mettant en rotation la cible irradiée. Lorsque les dépôts s'effectuent sous haute pression de gaz, les collisions entre les particules évaporées et ce gaz peuvent élargir considérablement la distribution avec la distance h entre la cible et le substrat. En général le profil d'épaisseur du film est décrit par $D(\theta) = \cos^{n+3}(\theta)$ où $f(\theta) = \cos^n(\theta)$ est la distribution angulaire des particules issues de la source.

1.4.2 Mécanismes élémentaires de croissance

Les différentes étapes qui se produisent au cours des premiers stades de croissance de couche mince sont schématisés figure 1.13. Les atomes ou particules incidentes, adsorbés à la surface, diffusent latéralement pour s'agglomérer à un groupe d'atomes déjà formé (îlot), s'incorporer au bord de marche par exemple ou se réévaporer. Les îlots instables, de taille inférieure à la taille critique, voient leurs atomes diffuser vers des îlots stables de taille supérieure. Chacun de ces processus a un temps caractéristique qui dépend des gammes d'énergie mises en jeu lors de la croissance et sont fonction de la technique utilisée. La surface des substrats n'étant pas parfaite, des défauts tels que dislocations, macles ou lacunes modifient les énergies de liaison des adatoms et donc les processus de diffusion et nucléation.

C'est en 1958 qu'Ernst Bauer [77] présente les différents modes de croissance à la communauté scientifique, établis sur des arguments thermodynamique. Ces derniers sont représentés schématiquement figure 1.13.

- Le mode "Franck-Van Der Merwe (FM)" consiste en une croissance bidimensionnelle. Il est énergétiquement favorable d'augmenter l'interface film-substrat, ce

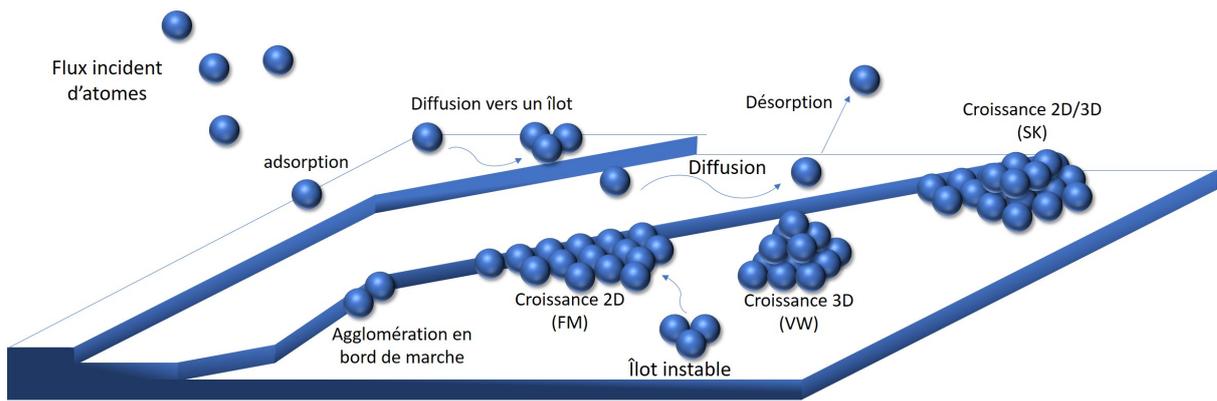


FIGURE 1.13 – Mécanismes élémentaires de croissance. Les particules incidentes s'adsorbent, diffusent et s'agglomèrent aux îlots. Si l'îlot est de taille inférieure à la taille critique (instable) l'adatome peut se détacher et diffuser jusqu'à un îlot stable de taille supérieure. Selon les énergies de surface, les îlots s'agrandissent en deux ou trois dimensions.

qui peut s'exprimer en terme d'énergie d'interface par $\gamma_{sg} > \gamma_{sf} + \gamma_{gf}$ où γ_{sg} , γ_{sf} et γ_{gf} désigne respectivement l'énergie d'interface entre le substrat et le gaz environnant, entre le substrat et le film et entre le gaz environnant et le film. Il en résulte une surface plane et à faible rugosité, souvent recherchée pour l'utilisation des films minces dans les dispositifs.

- Le mode "Volmer-Weber (VW)" consiste au contraire en une croissance trois dimension d'îlots isolés. Ce type de croissance est attendu lorsqu'il est énergétiquement favorable de diminuer l'interface entre le substrat et le film, avec $\gamma_{sf} > \gamma_{sg} + \gamma_{gf}$. Il peut en résulter un film rugueux et contenant en volume des espaces vides. La forme géométrique des îlots formés peut se comprendre par la théorie de Wulf [78, 79].

- Enfin la croissance mixte dite de "Stranski-Krastanov (SK)" commence comme une croissance 2D jusqu'à une hauteur critique (quelques monocouches) à partir de laquelle les atomes commencent à former des îlots 3D séparés. Cette transition peut s'expliquer lorsque l'énergie de formation d'un film 2D devient supérieure à l'énergie de formation d'îlots 3D, par exemple à cause des contraintes élastiques emmagasinées.

La manière dont croît effectivement une couche mince est très dépendante de la technique de dépôt utilisée et des conditions de croissance. Les paramètres qui influencent le mode de croissance sont thermodynamiques comme la pression, la température, ou l'énergie des particules incidentes ou cinétiques comme le flux de particules incidentes et les différentes constantes de temps de diffusion et d'incorporation.

1.4.3 Les paramètres principaux de dépôt

Même si une grande quantité de paramètres peut influencer la croissance de couches minces, certains d'entre eux sont qualifiés de "fondamentaux" pour leur influence au premier ordre sur la qualité du film déposé.

La température

La température du substrat permet d'apporter de l'énergie aux adatoms et permet leur diffusion en surface ou en volume. Un modèle phénoménologique, basé sur des résultats expérimentaux de croissance de film en ultraviolet a été donné par Grovenor et al. en 1984 [80]. Ce modèle qui est illustré figure 1.14 permet de connaître rapidement l'ordre de grandeur de la température du substrat T_s optimale en fonction de la température de fusion T_f lors du dépôt.

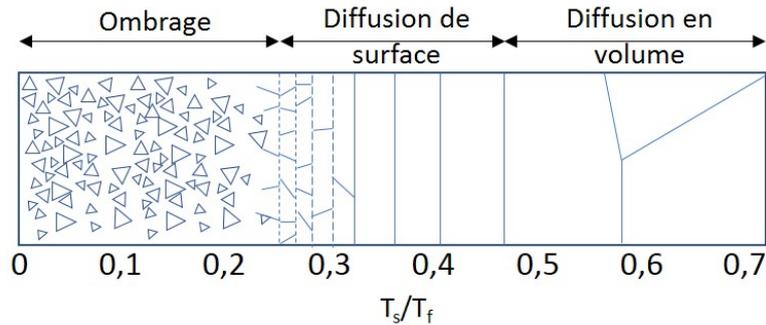


FIGURE 1.14 – Effet de la température du substrat T_s sur la microstructure du film en fonction de la température de fusion du matériau déposé T_f . La température idéale se situe dans la gamme $0,3 < T_s/T_f < 0,5$ où la diffusion en surface est suffisante pour permettre aux adatoms d'atteindre les sites thermodynamiquement stables et insuffisante pour l'interdiffusion en volume.

Une température trop basse ($T_s/T_f < 0,2$) inhibera la diffusion de surface favorisant une croissance polycristalline ou amorphe. A cette température, les grains cristallisés sont de faibles dimensions (5-20 nm) et la faible diffusion permet la formation d'espaces vides en volume par des effets d'ombrage lors de la croissance de couches successives. Il en résulte un film rugueux et de faible densité.

Une température trop haute ($T_s/T_f > 0,5$) permettra au contraire une diffusion des adatoms en volume et favorisera la croissance de larges grains cristallisés. Dans ce cas, les atomes du substrat et de la couche peuvent interdiffuser.

En générale, la "meilleure" gamme de température se situe entre $0,3 < T_s/T_f < 0,5$, dans un régime où la diffusion de surface est assez grande pour permettre aux adatoms d'atteindre les sites thermodynamiquement stables et ainsi minimiser leur énergie de surface en évitant les phénomènes d'interdiffusions.

Dans le cas de l'YSZ dont nous reparlerons en détail dans la suite, sa température de fusion est relativement élevée puisqu'elle est de $T_f = 2690^\circ\text{C}$. La gamme de température du substrat T_s optimale est donc $800 < T_s < 1300^\circ\text{C}$.

L'énergie des particules incidentes

Il a été reconnu dans les années soixante [81] que l'énergie des particules incidentes jouait un rôle majeur dans la qualité des films. Les collisions entre les atomes énergétiques et la surface du substrat ont une influence sur la densité du film, l'énergie élastique accumulée ou encore l'orientation cristalline du film. Une augmentation de l'énergie des particules incidentes permet en général d'améliorer la qualité du film en augmentant la mobilité des adatoms et en réduisant la taille des agrégats

par implantation lors du dépôt. Une énergie incidente trop grande peut par contre permettre un mélange d'atomes entre le substrat et le film à l'interface, et une détérioration de la qualité du film par des phénomènes similaires au bombardement ioniques. Ce paramètre est donc, au même titre que la température du substrat lors de la croissance, l'un des paramètres majeurs. Il est cependant beaucoup plus délicat à contrôler. La température du substrat et l'énergie des particules incidentes ayant les mêmes effets sur la diffusion de surface, il existe donc théoriquement une fenêtre assez large de paramètres "Température-Énergie incidente" permettant une qualité cristalline équivalente. Par exemple, les films de silicium déposés par jet moléculaire (MBE-molecular beam epitaxy) $E_i = 0,1 \text{ eV}$ à $T = 530 - 600^\circ\text{C}$ ($T_s/T_f > 0,48$) possèdent une qualité epitaxiale équivalente à ceux déposés par faisceau d'ions (IBD-ion beam deposition) à une température de 350°C ($T_s/T_f = 0,31$) et une énergie incidente plus grande $E_i = 30 \text{ eV}$ [82]. Il est à noter que dans le cas de la PLD, l'énergie et le flux de particules incidentes ne peuvent pas être dissociés. En effet, une augmentation de la densité surfacique de puissance du laser provoque une plus grande quantité de matière ablatée mais aussi une plus grande énergie des particules incidentes.

Flux de particules incidentes et respect de la stoechiométrie

Le flux de particules incidentes est déterminant dans le contrôle des vitesses et mécanismes de croissance. En effet, en plus des concepts thermodynamiques évoqués précédemment section 1.4.2, les effets cinétiques jouent également un rôle lors de la croissance. Par exemple, lorsque le flux de particules incidentes est trop élevé les adatoms sont recouverts avant d'avoir pu diffuser. Dans ce cas ce ne sont plus les aspects thermodynamiques mais les aspects cinétiques qui dominent le mode de croissance du film. La diffusion des particules est modulée par la température du substrat, l'énergie des particules incidentes mais aussi par la nature chimique des éléments. La cinétique de croissance va donc également jouer un rôle dans la stoechiométrie du film déposé.

La sensibilité des matériaux utilisés en électronique est telle qu'il faut en moyenne contrôler les défauts de stoechiométrie jusqu'à un par million (ppm) sous peine de voir les propriétés électriques dégradées. La stoechiométrie est donc un paramètre majeur lors de la croissance.

Dans le cas des techniques de dépôt sous ultra vide comme la MBE, la qualité du vide influence directement la pureté des matériaux déposés. Les principaux contaminants sont les molécules d'eau, d'oxyde de carbone, de dihydrogène ou encore les molécules d'azote. La figure 1.15 permet une estimation rapide de l'effet d'un mauvais vide sur le taux d'impuretés dans les matériaux déposés. Un exemple est représenté par les flèches rouges, pour une vitesse de dépôt de $5 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$, le flux d'atomes correspondant est de $10^{15} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Si le dépôt est fait à 10^{-9} torr alors le taux d'impuretés incident est 3,5 ordres de grandeur plus faible, par contre si le dépôt est fait à 10^{-6} torr alors il n'est que deux fois plus faible.

Dans le cas de la croissance d'oxydes par PLD, les pressions de gaz utilisées au cours du dépôt sont telles qu'elles dominent le flux incident de particules par rapport à la vitesse de déposition, comme représenté figure 1.15 par la flèche verte. Les pollutions extérieures ont donc beaucoup plus de mal à s'incorporer dans le film et c'est plutôt les lacunes d'oxygène et défauts cationiques qui prédominent.

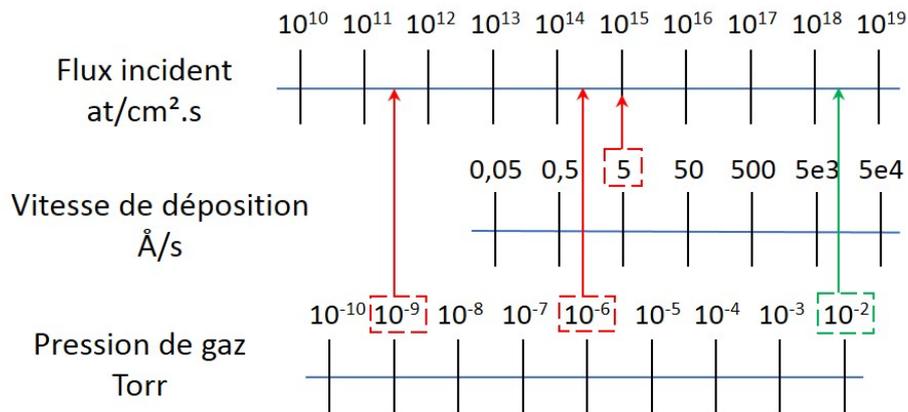


FIGURE 1.15 – Influence de la pression et de la vitesse de dépôt sur le flux incident. L'écart entre le flux incident issu de la pression dans l'enceinte et celui issu de la vitesse de dépôt (flèches rouges) détermine au premier ordre la densité de polluant dans le film. Dans le cas de la PLD, la pression de dépôt est si haute (flèche verte) qu'elle domine totalement le flux incident de particules et empêche les polluants de venir sur la surface de l'échantillon.

D'autre part, l'interaction entre le laser de haute puissance et la cible du matériaux à déposer en PLD conduit à un transfert congruent de la stochioemétrie entre la cible et le substrat. Cette technique est donc particulièrement efficace pour le dépôt de matériaux multi-éléments.

1.5 Les objectifs de la thèse

Les oxydes présentés à la section 1.2 possèdent des propriétés exceptionnelles qui pourraient conduire à de grandes innovations dans de nombreux domaines d'applications. En photonique, l'utilisation de tels matériaux passera par leur intégration sur silicium, tirant parti de la maturité et des moyens investis dans la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Les différences de paramètre de maille entre le silicium et la plupart des oxydes fonctionnel rendent impossible cette intégration par croissance cristalline.

L'une des réponses est l'utilisation de couche adaptative comme l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ) dont une description est donnée dans la suite.

1.5.1 Oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ)

L'oxyde de zirconium (Zircone - ZrO_2) cristallise dans une structure monoclinique à température ambiante et subit deux transitions de phase à plus haute température. La structure tétragonale apparaît à partir de 1173°C et la structure cubique au dessus de 2370°C . L'ajout d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) lors du frittage des céramiques de zircone permet sa stabilisation dans une forme cubique à température ambiante (figure 1.16) [88]. Ceci est dû au fait que certains ions Zr^{4+} de rayon $0,82 \text{ \AA}$, trop petits pour une structure cubique, sont remplacés par des ions Y^{3+} un peu plus gros de rayon $0,96 \text{ \AA}$. Lorsque le pourcentage molaire d'oxyde d'yttrium est supérieur à $8\% \text{ mol}$, la stabilisation dans une structure cubique (Fm-3m) est complète et l'oxyde de zirconium ainsi stabilisé est nommé YSZ pour Ytria-Stabilized Zirconia. Le remplacement de quelques ions Zr^{4+} par des ions Y^{3+} n'a pas que cet effet sur la zircone.

En effet la différence de coordinence entre ces ions induit inévitablement des lacunes d'oxygène dans le réseau. Ces lacunes permettent une bonne conductivité ionique d'oxygène O^{2-} et ont fait de l'YSZ un matériau de choix en tant qu'électrolyte solide pour des applications telles que les piles à combustible ou les détecteurs de gaz [89–91]. L'YSZ est également un matériau mécaniquement très robuste et chimiquement peu réactif [92–95]. Nous pouvons ainsi le retrouver dans la vie de tous les jours comme matériau principal dans les prothèses dentaires, couteaux céramiques ou encore comme isolant thermique dans les turbines à gaz.

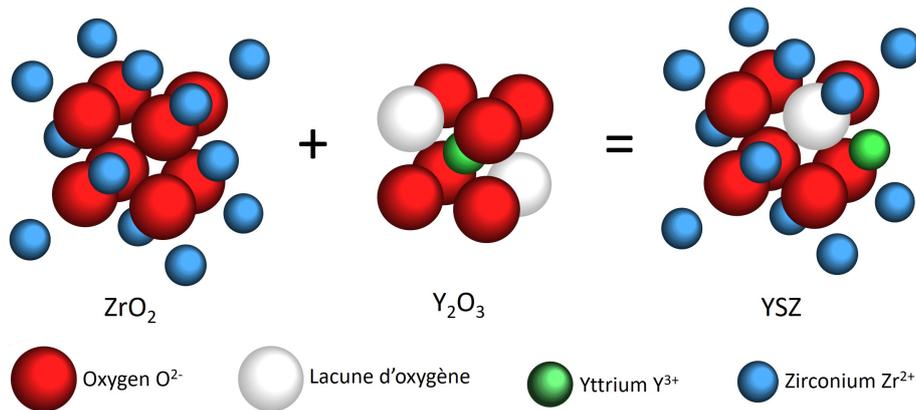


FIGURE 1.16 – Maille de l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ). L'ajout d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) dans la structure de la zircone (ZrO_2) permet de stabiliser la structure cubique et induit la formation de lacunes d'oxygène.

Son paramètre de maille $a_{YSZ} = 5,14 \text{ \AA}$ intermédiaire entre le silicium $a_{Si} = 5,431 \text{ \AA}$ et les oxydes perovskites ($a \simeq 4 \text{ \AA}$) en fait un matériau de choix pour l'intégration en couches minces d'oxydes sur silicium. Il est en effet capable de croître de manière épitaxiale sur des substrats de silicium même lorsque ces derniers sont légèrement oxydés en surface [96–98]. De nombreux travaux se sont donc basés sur son utilisation comme couche mince buffer [99–103]. Il a notamment permis l'intégration d' $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $LiNbO_3$, $PbTiO_3$ ou $Pb(ZrTi)O_3$ sur silicium tout en empêchant l'inter-diffusion des ions de métaux de transition et de silicium à l'interface. A noter qu'il est possible de légèrement faire varier son paramètre de maille en fonction de la quantité d'oxyde d'yttrium ajoutée dans la matrice de zircone, $a_{YSZ} = 5,14 \text{ \AA}$ pour 8%mol d' Y_2O_3 et $a_{YSZ} = 5,16 \text{ \AA}$ pour 15%mol.

Quelques laboratoires commencent à utiliser cet oxyde pour son incroyable résistance et ses propriétés optiques. L'YSZ est en effet transparent de l'UV à l'infrarouge moyen avec un indice optique $n_{YSZ}=2.15$ dans les longueurs d'onde télécom et un grand gap d'environ 5 eV [104–108]. Cependant très peu d'études ont été répertoriées quant à son utilisation en optique intégrée.

1.5.2 YSZ en optique intégrée

La capacité de l'YSZ à croître sur des substrats de silicium a ouvert la porte à de nombreux travaux de recherche dont cette thèse fait partie. L'objectif de notre étude concernant l'intégration d'YSZ en photonique est double.

Premièrement, son utilisation comme couche buffer sur plateforme SOI permettrait le développement de circuits photoniques hybrides basés sur des hétérostruc-

tures d'oxydes fonctionnels. Ces structures tireraient profit des nombreuses propriétés de ces matériaux en combinant différentes fonctionnalités. Ce travail implique nécessairement une caractérisation complète de l'YSZ lorsqu'il est utilisé en optique intégrée. Pour cela, des guides d'onde d'YSZ seront fabriqués sur des substrats de saphir (Al_2O_3). En effet, le saphir présente comme l'YSZ une grande stabilité thermique, chimique et mécanique [109, 110], mais également une large fenêtre de transparence de l'UV au mod-IR et un contraste d'indice de réfraction ($n_{YSZ} = 2.15$, $n_{saphir} = 1.74$) qui permet le confinement de la lumière dans des guides d'onde aux longueurs d'onde télécoms.

	YSZ 8%mol	Saphir	Nitride de silicium	Silicium
Paramètre de maille (Å)	5,14	a=4,76 c=12,99	Amorphe	5,43
Indice optique (1,55µm)	2,15	1,74	1,97	3,48
Module de Young (GPa)	100	420	250	130
Expansion thermique ($10^{-6}/C$)	10,5	6,6 (c-axis) 5 [110]	2,8	3

TABLEAU 1.1 – Paramètres pertinents des matériaux utilisés. Les différences de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique entre l'YSZ et le silicium sont susceptibles d'induire de larges contraintes dans le silicium. Le contraste d'indice avec le saphir permet de concevoir des guides optiques en YSZ sur saphir.

Deuxièmement, la croissance épitaxiale d'YSZ pourrait induire de large contraintes dans le silicium. Il a justement été démontré que la brisure de symétrie du silicium induite par de larges contraintes permettrait d'utiliser des effets non-linéaires optiques du deuxième ordre, normalement inexistantes dans les structures centrosymétriques comme celle du silicium [111, 112]. Les contraintes générées par l'YSZ pourraient être très importantes. D'une part parce que la nature cristalline du YSZ induirait naturellement des déformations dues aux différences de paramètre de maille et d'autre part car le coefficient d'expansion thermique de l'YSZ est 5 fois plus important que celui du silicium.

1.5.3 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de présenter le contexte dans lequel cette thèse s'inscrit. Nous avons tout d'abord discuté des enjeux de la photonique silicium et de la nécessité de l'implémenter de nouveaux matériaux à fort potentiel technologique.

L'une des solutions consiste en l'intégration d'oxydes fonctionnels sur silicium. Après avoir introduit cette famille de matériaux et discuté quelques unes de leurs propriétés, nous avons donné quelques exemples de leur utilisation en photonique. La limitation principale de l'utilisation d'oxydes fonctionnels sur silicium est la qualité cristalline du matériau intégré. Si cette dernière n'est pas suffisante, les propriétés des oxydes ne peuvent être exploitées. Il est donc nécessaire d'étudier et de maîtriser les mécanismes de croissance.

Nous avons ensuite présenté l'ablation laser pulsé (PLD), sa place parmi les autres techniques de dépôt et les mécanismes et paramètres fondamentaux de la croissance. L'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ) est déjà utilisé comme une couche mince tampon, capable d'être déposée sur silicium, d'empêcher l'interdiffusion des cations à l'interface et d'adapter les paramètres de maille du silicium

à la plupart des oxydes fonctionnels. Ces caractéristiques font de l'YSZ un matériau clef pour l'intégration d'oxydes fonctionnels en photonique silicium, il faut donc le caractériser en optique intégrée.

Pour cela les substrats de saphir ont été choisis car ils possèdent les mêmes qualités de résistance chimique et mécanique, une grande fenêtre de transparence et un contraste d'indice optique qui permet le confinement de la lumière dans les guides d'onde YSZ. La croissance d'YSZ sur saphir est la première étude qui a été menée au cours de cette thèse, les résultats qui ont été obtenus sont développés au chapitre 2.

1.6 Références

- [1] M. K. Weldon, *The Future X Network : A Bell Labs Perspective*. Boca Raton, FL, USA : CRC Press, Inc., 2015. 6
- [2] G. Levaufre, *Circuits photoniques intégrés incluant des lasers hybrides III-V sur silicium pour applications en télécommunication très haut débit*. PhD thesis. 6
- [3] Z. Fang and C. Z. Zhao, "Recent Progress in Silicon Photonics : A Review," 2012. 6
- [4] D. Thomson, A. Zilkie, J. E. Bowers, T. Komljenovic, G. T. Reed, L. Vivien, Delphine Marris-Morini, E. Cassan, L. Viroth, J.-M. Fédéli, J.-M. Hartmann, J. H. Schmid, Dan-Xia Xu, F. Boeuf, P. O'Brien, G. Z. Mashanovich, and M. Nedeljkovic, "Roadmap on silicon photonics," *Journal of Optics*, vol. 18, no. 7, p. 073003, 2016. 6
- [5] C. Roychoudhuri, *Fundamentals of Photonics*. 1000 20th Street, Bellingham, WA 98227-0010 USA : SPIE, May 2008. 6
- [6] D. Miller, "Device Requirements for Optical Interconnects to Silicon Chips," *Proceedings of the IEEE*, vol. 97, pp. 1166–1185, July 2009. 7
- [7] R. Ho, K. Mai, and M. Horowitz, "The future of wires," *Proceedings of the IEEE*, vol. 89, pp. 490–504, Apr. 2001.
- [8] M. Haurylau, G. Chen, H. Chen, J. Zhang, N. A. Nelson, D. H. Albonese, E. G. Friedman, and P. M. Fauchet, "On Chip Optical Interconnect Roadmap : Challenges and Critical Directions," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 12, pp. 1699–1705, Nov. 2006.
- [9] K. Saraswat and F. Mohammadi, "Effect of scaling of interconnections on the time delay of VLSI circuits," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 29, pp. 645–650, Apr. 1982. 7
- [10] D. A. B. Miller, "Optical interconnects to electronic chips," *Applied Optics*, vol. 49, p. F59, Sept. 2010. 7
- [11] "data center efficiency," Aug. 2014. 7
- [12] L. Vivien and L. Pavesi, *Handbook of Silicon Photonics*. CRC Press, Apr. 2013. Google-Books-ID : lypGfgJqSM8C. 8

- [13] J. Wang and Y. Long, “On chip silicon photonic signaling and processing : a review,” *Science Bulletin*, July 2018. 8
- [14] D. Benedikovic, C. Alonso-Ramos, P. Cheben, J. H. Schmid, S. Wang, R. Halir, A. Ortega-Moñux, D.-X. Xu, L. Vivien, J. Lapointe, S. Janz, and M. Dado, “Single etch subwavelength engineered fiber-chip grating couplers for 1.3 μm datacom wavelength band,” *Optics Express*, vol. 24, pp. 12893–12904, June 2016. 8
- [15] C. Alonso Ramos, P. Cheben, A. Ortega-Moñux, J. H. Schmid, D.-X. Xu, and I. Molina-Fernández, “Fiber chip grating coupler based on interleaved trenches with directionality exceeding 95%,” *Optics Letters*, vol. 39, p. 5351, Sept. 2014. 8
- [16] G. T. Reed, G. Mashanovich, F. Y. Gardes, and D. J. Thomson, “Silicon optical modulators,” *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 518–526, Aug. 2010. 9
- [17] N. Izyumskaya, Y. Alivov, and H. Morkoç, “Oxides, Oxides, and More Oxides : High-k Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 34, pp. 89–179, Nov. 2009. 9
- [18] M. Bibes, J. E. Villegas, and A. Barthélémy, “Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics,” *Advances in Physics*, vol. 60, pp. 5–84, Feb. 2011. 9
- [19] A. Caviglia, *Two-dimensional electron gas in functional oxide interfaces*. PhD thesis, University of Geneva, 2010.
- [20] X. Yu, T. J. Marks, and A. Facchetti, “Metal oxides for optoelectronic applications,” *Nature Materials*, vol. 15, pp. 383–396, Mar. 2016.
- [21] J. W. Reiner, A. M. Kolpak, Y. Segal, K. F. Garrity, S. Ismail-Beigi, C. H. Ahn, and F. J. Walker, “Crystalline Oxides on Silicon,” *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 2919–2938, July 2010.
- [22] H.-U. Habermeier, “Thin films of perovskite-type complex oxides,” *Materials Today*, vol. 10, pp. 34–43, Oct. 2007.
- [23] S.-H. Baek and C.-B. Eom, “Epitaxial integration of perovskite-based multifunctional oxides on silicon,” *Acta Materialia*, vol. 61, pp. 2734–2750, May 2013.
- [24] R. Ramesh and D. G. Schlom, “Whither Oxide Electronics?,” *MRS Bulletin*, vol. 33, pp. 1006–1014, Nov. 2008. 9
- [25] J. Robertson, “High dielectric constant oxides,” *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 28, pp. 265–291, Dec. 2004. 9
- [26] S. Hall, O. Buiu, I. Z. Mitrovic, Y. Lu, and W. M. Davey, “Review and perspective of high-k dielectrics on silicon,” p. 12. 9
- [27] D. Q. Nguyen, T. Lebey, P. Castelan, V. Bley, M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch, C. Combettes, and B. Durand, “Electrical and Physical Characterization of

- Bulk Ceramics and Thick Layers of Barium Titanate Manufactured Using Nanopowders," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 16, pp. 626–634, Sept. 2007. [10](#)
- [28] L. E. Murr, "Structures and Properties of Oxide Superconductors," in *Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance* (L. E. Murr, ed.), pp. 203–220, Cham : Springer International Publishing, 2015. [10](#)
- [29] R. J. Cava, "Oxide Superconductors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 5–28, Jan. 2000. [10](#)
- [30] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity," *Physical Review*, vol. 108, pp. 1175–1204, Dec. 1957. [10](#)
- [31] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, "Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system," *Nature*, vol. 363, pp. 56–58, May 1993. [10](#)
- [32] A. Datta, D. Mukherjee, and S. Kar-Narayan, "Ferroelectric and piezoelectric oxide nanostructured films for energy harvesting applications," pp. 465–488, Elsevier, 2018. [11](#)
- [33] A. Datta, D. Mukherjee, and S. Kar-Narayan, "19 - Ferroelectric and piezoelectric oxide nanostructured films for energy harvesting applications," in *Metal Oxide-Based Thin Film Structures* (N. Pryds and V. Esposito, eds.), Metal Oxides, pp. 465–488, Elsevier, Jan. 2018.
- [34] A. Khan, Z. Abas, H. Soo Kim, and I.-K. Oh, "Piezoelectric thin films : an integrated review of transducers and energy harvesting," *Smart Materials and Structures*, vol. 25, p. 053002, May 2016. [11](#)
- [35] R. Ramesh and N. A. Spaldin, "Multiferroics progress and prospects in thin films," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 21–29, Jan. 2007. [12](#), [13](#)
- [36] N. A. Spaldin, M. Fiebig, and M. Mostovoy, "The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, p. 434203, Oct. 2008. [12](#)
- [37] S. Abel, T. Stöferle, C. Marchiori, C. Rossel, M. D. Rossell, R. Erni, D. Caimi, M. Sousa, A. Chelnokov, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, "A strong electro-optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon," *Nature Communications*, vol. 4, p. 1671, 2013. [12](#), [16](#)
- [38] K. Alexander, J. P. George, J. Verbist, K. Neyts, B. Kuyken, D. Van Thourhout, and J. Beeckman, "Nanophotonic Pockels modulators on a silicon nitride platform," *Nature Communications*, vol. 9, Dec. 2018. [12](#)
- [39] M. N. Armenise, "Fabrication techniques of lithium niobate waveguides," *IEE Proceedings J - Optoelectronics*, vol. 135, pp. 85–91, Apr. 1988. [12](#)
- [40] M. Bazzan and C. Sada, "Optical waveguides in lithium niobate : Recent developments and applications," *Applied Physics Reviews*, vol. 2, p. 040603, Dec. 2015.

- [41] O. Alibart, V. D’Auria, M. D. Micheli, F. Doutre, F. Kaiser, L. Labonté, T. Lunghi, r. Picholle, and S. Tanzilli, “Quantum photonics at telecom wavelengths based on lithium niobate waveguides,” *Journal of Optics*, vol. 18, p. 104001, Oct. 2016. [12](#)
- [42] P. de Coux, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, L. Lupina, G. Niu, T. Schroeder, J. Fontcuberta, and F. Sánchez, “Epitaxial ferromagnetic oxide thin films on silicon with atomically sharp interfaces,” *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 012401, July 2014. [12](#)
- [43] Z. Trajanovic, C. Kwon, M. C. Robson, K.-C. Kim, M. Rajeswari, R. Ramesh, T. Venkatesan, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, and D. Fork, “Growth of colossal magnetoresistance thin films on silicon,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 1005–1007, Aug. 1996.
- [44] S. Fusil, V. Garcia, A. Barthélémy, and M. Bibes, “Magnetoelectric Devices for Spintronics,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 44, pp. 91–116, July 2014. [12](#)
- [45] M. A. Musa, R. S. Azis, N. H. Osman, J. Hassan, and T. Zangina, “Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAlG) nanoferrite via sol-gel synthesis,” *Results in Physics*, vol. 7, pp. 1135–1142, Jan. 2017. [12](#), [15](#)
- [46] D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I. C. Infante, A. P. Pyatakov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carrétéro, C. Deranlot, S. Lisenkov, D. Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A. K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthélémy, and M. Bibes, “Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain,” *Nature Materials*, vol. 12, pp. 641–646, July 2013. [12](#)
- [47] D. Tiwari, R. Sharma, O. G. Heinonen, J. Åkerman, and P. K. Muduli, “Influence of MgO barrier quality on spin-transfer torque in magnetic tunnel junctions,” *Applied Physics Letters*, vol. 112, p. 022406, Jan. 2018. [12](#)
- [48] J. Kreisel and M. Kenzelmann, “Multiferroics - the challenge of coupling magnetism and ferroelectricity,” *Europhysics News*, vol. 40, pp. 17–20, Sept. 2009. [12](#)
- [49] L.-J. Zhai and H.-Y. Wang, “The magnetic and multiferroic properties in BiMnO₃,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 426, pp. 188–194, Mar. 2017. [13](#)
- [50] B. W. Lee, P. S. Yoo, V. B. Nam, K. R. N. Toreh, and C. U. Jung, “Magnetic and electric properties of stoichiometric BiMnO₃ thin films,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, p. 47, 2015. [13](#)
- [51] N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S.-W. Cheong, “Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields,” *Nature*, vol. 429, pp. 392–395, May 2004. [13](#)
- [52] BURCKHARDT and SCHOLZ, *Die Symmetrie der Kristalle : Von René-Just Haüy zur kristallographischen Schule in Zürich*. Springer-Verlag, Nov. 2013. Google-Books-ID : 7hGmBgAAQBAJ. [13](#)

- [53] J. O. Dimmock and R. G. Wheeler, “Symmetry Properties of Wave Functions in Magnetic Crystals,” *Physical Review*, vol. 127, pp. 391–404, July 1962. [13](#)
- [54] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, “Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures,” *Science*, vol. 299, pp. 1719–1722, Mar. 2003. [13](#)
- [55] M. Trassin, N. Viart, G. Versini, S. Barre, G. Pourroy, J. Lee, W. Jo, K. Dumesnil, C. Dufour, and S. Robert, “Room temperature ferrimagnetic thin films of the magnetoelectric Ga₂xFe_xO₃,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 8876–8880, Nov. 2009. [13](#)
- [56] L. Landau, “On the theory of phase transition,” *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 7, pp. 19–32, 1937. [14](#)
- [57] Z. Shao, X. Cao, H. Luo, and P. Jin, “Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials,” *NPG Asia Materials*, vol. 10, pp. 581–605, July 2018. [14](#)
- [58] K. W. Post, A. S. McLeod, M. Hepting, M. Bluschke, Y. Wang, G. Cristiani, G. Logvenov, A. Charnukha, G. X. Ni, P. Radhakrishnan, M. Minola, A. Pasupathy, A. V. Boris, E. Benckiser, K. A. Dahmen, E. W. Carlson, B. Keimer, and D. N. Basov, “Coexisting first- and second-order electronic phase transitions in a correlated oxide,” *Nature Physics*, p. 1, July 2018. [14](#)
- [59] N. Bahlawane and D. Lenoble, “Vanadium Oxide Compounds Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase,” *Chemical Vapor Deposition*, vol. 20, pp. 299–311, Sept. 2014. [14](#)
- [60] R. M. Briggs, I. M. Pryce, and H. A. Atwater, “Compact silicon photonic waveguide modulator based on the vanadium dioxide metal-insulator phase transition,” *Optics Express*, vol. 18, p. 11192, May 2010. [14](#)
- [61] A. Cavalleri, C. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer, “Femtosecond Structural Dynamics in $\{\mathrm{VO}\}_2$ during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition,” *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 237401, Nov. 2001. [14](#)
- [62] S. Chen, X. Yi, H. Ma, H. Wang, X. Tao, M. Chen, and C. Ke, “A novel structural VO₂ micro-optical switch,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 35, pp. 1351–1355, Dec. 2003.
- [63] B.-G. Chae, H.-T. Kim, D.-H. Youn, and K.-Y. Kang, “Abrupt metal–insulator transition observed in VO₂ thin films induced by a switching voltage pulse,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 369, pp. 76–80, Dec. 2005. [14](#)
- [64] D. Jalas, A. Petrov, M. Eich, W. Freude, S. Fan, Z. Yu, R. Baets, M. Popović, A. Melloni, J. D. Joannopoulos, M. Vanwolleghem, C. R. Doerr, and H. Renner, “What is — and what is not — an optical isolator,” *Nature Photonics*, vol. 7, pp. 579–582, Aug. 2013. [15](#)
- [65] T. Mizumoto, Y. Shoji, and R. Takei, “Direct Wafer Bonding and Its Application to Waveguide Optical Isolators,” *Materials*, vol. 5, pp. 985–1004, May 2012. [15](#)

- [66] L. Bi, J. Hu, P. Jiang, D. H. Kim, G. F. Dionne, L. C. Kimerling, and C. A. Ross, "On chip optical isolation in monolithically integrated non-reciprocal optical resonators," *Nature Photonics*, vol. 5, pp. 758–762, Dec. 2011. [15](#)
- [67] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics," *Physical Review Letters*, vol. 7, pp. 118–119, Aug. 1961. [16](#)
- [68] S. Abel, T. Stoferle, C. Marchiori, D. Caimi, L. Czornomaz, M. Stuckelberger, M. Sousa, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, "A Hybrid Barium Titanate–Silicon Photonics Platform for Ultraefficient Electro-Optic Tuning," *Journal of Light-wave Technology*, vol. 34, pp. 1688–1693, Apr. 2016. [16](#)
- [69] Thorlabs, "10 GHz Lithium Niobate Modulators." [16](#)
- [70] Z. Fang, Y. Xu, M. Wang, L. Qiao, J. Lin, W. Fang, and Y. Cheng, "Monolithic integration of a lithium niobate microresonator with a free-standing waveguide using femtosecond laser assisted ion beam writing," *Scientific Reports*, vol. 7, Mar. 2017.
- [71] A. Guarino, G. Poberaj, D. Rezzonico, R. Degl'Innocenti, and P. Günter, "Electro-optically tunable microring resonators in lithium niobate," *Nature Photonics*, vol. 1, pp. 407–410, July 2007. [16](#)
- [72] F. Eltes, D. Caimi, F. Fallegger, M. Sousa, E. O'Connor, M. D. Rossell, B. Offrein, J. Fompeyrine, and S. Abel, "Low-Loss BaTiO₃–Si Waveguides for Nonlinear Integrated Photonics," *ACS Photonics*, vol. 3, pp. 1698–1703, Sept. 2016. [16](#)
- [73] M. A. Lourenço, M. M. Milošević, A. Gorin, R. M. Gwilliam, and K. P. Homewood, "Super-enhancement of 1.54 emission from erbium codoped with oxygen in silicon-on-insulator," *Scientific Reports*, vol. 6, Dec. 2016. [17](#)
- [74] H. Sun, L. Yin, Z. Liu, Y. Zheng, F. Fan, S. Zhao, X. Feng, Y. Li, and C. Z. Ning, "Giant optical gain in a single-crystal erbium chloride silicate nanowire," *Nature Photonics*, vol. 11, pp. 589–593, Sept. 2017. [17](#)
- [75] T. H. Maiman, *The Laser Inventor : Memoirs of Theodore H. Maiman*. Springer, Dec. 2017. Google-Books-ID : bJxEDwAAQBAJ. [17](#)
- [76] J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, "LASER OSCILLATIONS IN Nd-DOPED YTTRIUM ALUMINUM, YTTRIUM GALLIUM AND GADOLINIUM GARNETS," *Applied Physics Letters*, vol. 4, pp. 182–184, May 1964. [17](#)
- [77] E. Bauer, "Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. I," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 110, pp. 372–394, Jan. 1958. [20](#)
- [78] G. Wulff, *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen*, vol. 34 of *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1901. [21](#)
- [79] J. W. A. d. t. Gibbs, *The collected works / of J. W. Gibbs,...* 1928. [21](#)
- [80] C. Grovenor, H. Hentzell, and D. Smith, "The development of grain structure during growth of metallic films," *Acta Metallurgica*, vol. 32, pp. 773–781, May 1984. [22](#)

- [81] D. M. Mattox and J. E. McDonald, "Interface Formation during Thin Film Deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 34, pp. 2493–2494, Aug. 1963. 22
- [82] R. Zuhr, S. Pennycook, T. Noggle, N. Herbots, T. Haynes, and B. Appleton, "Ion beam deposition in materials research," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 37-38, pp. 16–21, Feb. 1989. 23
- [83] H. M. Smith and A. F. Turner, "Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser," *Applied Optics*, vol. 4, pp. 147–148, Jan. 1965. 17
- [84] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, "Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material," *Applied Physics Letters*, vol. 51, pp. 619–621, Aug. 1987. 17
- [85] C. C. Chang, X. D. Wu, R. Ramesh, X. X. Xi, T. S. Ravi, T. Venkatesan, D. M. Hwang, R. E. Muenchausen, S. Foltyn, and N. S. Nogar, "Origin of surface roughness for c-axis oriented Y-Ba-Cu-O superconducting films," *Applied Physics Letters*, vol. 57, pp. 1814–1816, Oct. 1990. 17
- [86] M. Knudsen, "Thermischer Molekulardruck der Gase in Röhren," *Annalen der Physik*, vol. 338, pp. 1435–1448, Jan. 1910. 19
- [87] D. Esteve, *Développement d'une technique de caractérisation optique appliquée au suivi in situ de la croissance d'oxydes fonctionnels par ablation laser pulsé*. thesis, Paris 11, Jan. 2010. 19
- [88] G. Witz, V. Shklover, W. Steurer, S. Bachegowda, and H.-P. Bossmann, "Phase Evolution in Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Studied by Rietveld Refinement of X-Ray Powder Diffraction Patterns," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 2935–2940, Sept. 2007. 24
- [89] T. Falcade and C. de Fraga Malfatti, "Fuel Cell : A Review and a New Approach About YSZ Solid Oxide Electrolyte Deposition Direct on LSM Porous Substrate by Spray Pyrolysis," in *Electrochemical Cells-New Advances in Fundamental Researches and Applications*, InTech, 2012. 25
- [90] C. López-Gándara, F. M. Ramos, and A. Cirera, "YSZ-Based Oxygen Sensors and the Use of Nanomaterials : A Review from Classical Models to Current Trends," *Journal of Sensors*, 2009.
- [91] B. A. Boukamp, "Fuel cells : The amazing perovskite anode," *Nature Materials*, vol. 2, pp. 294–296, May 2003. 25
- [92] X. Song, Z. Liu, M. Kong, C. Lin, L. Huang, X. Zheng, and Y. Zeng, "Thermal stability of yttria-stabilized zirconia (YSZ) and YSZ Al₂O₃ coatings," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 14321–14325, Nov. 2017. 25
- [93] M. F. Manna, D. E. Grandstaff, G. C. Ulmer, and E. P. Vicenzi, "The Chemical Durability of Yttria-Stabilized ZrO₂ pH and O₂ Geothermal Sensors," p. 4.
- [94] G. Leclercq, *Etude du comportement thermomécanique de la YSZ projetée plasma sous vieillissement hydrique*. phdthesis, INSA de Lyon, Jan. 2014.

- [95] S. Heiroth, T. Lippert, A. Wokaun, and M. Döbeli, "Microstructure and electrical conductivity of YSZ thin films prepared by pulsed laser deposition," *Applied Physics A*, vol. 93, pp. 639–643, June 2008. [25](#)
- [96] H. Ishigaki, T. Yamada, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "Effect of the thickness of SiO₂ under layer on the initial stage of epitaxial growth process of yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin film deposited on Si(001) substrate," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 109, pp. 766–770, Sept. 2001. WOS :000171140500010. [25](#)
- [97] T. Kiguchi, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "Role of ultra thin SiO_x layer on epitaxial YSZ/SiO_x/Si thin film as multi functional buffer layer by nano-probe and in-situ TEM investigation," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 45, pp. 89–96, 2002. WOS :000179828300012.
- [98] A. Bardal, T. Matthée, J. Wecker, and K. Samwer, "Initial stages of epitaxial growth of Y stabilized ZrO₂ thin films on a SiO_x Si(001) substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, pp. 2902–2910, Mar. 1994. [25](#)
- [99] L. Kang, Z. F. Di, S. Z. Yang, Y. J. Feng, and P. H. Wu, "Epitaxial growth of YBa₂Cu₃O₇/CeO₂/YSZ thin films on silicon-on-insulator substrates," *Superconductor Science & Technology*, vol. 15, pp. 320–323, Mar. 2002. WOS :000174698700006. [25](#)
- [100] L. Méchin, J.-C. Villégier, G. Rolland, and F. Laugier, "Double CeO₂ YSZ buffer layer for the epitaxial growth of YBa₂Cu₃O₇ films on Si (001) substrates," *Physica C : Superconductivity*, vol. 269, pp. 124–130, Sept. 1996.
- [101] D. B. Fenner, A. M. Viano, D. K. Fork, G. a. N. Connell, J. B. Boyce, F. A. Ponce, and J. C. Tramontana, "Reactions at the interfaces of thin films of Y-Ba-Cu- and Zr-oxides with Si substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 69, pp. 2176–2182, Feb. 1991.
- [102] G. Beddies, B. Leibold, H.-U. Habermeier, and G. Lu, "Micropatterning of epitaxially grown YBCO thin films on ZrO₂-buffered silicon single crystals," *Physica C : Superconductivity*, vol. 185, pp. 2101–2102, Dec. 1991.
- [103] C. Jorel, H. Colder, A. Galdi, and L. Méchin, "Epitaxial PZT thin films on YSZ-buffered Si (001) substrates for piezoelectric MEMS or NEMS applications," *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 41, no. 1, p. 012012, 2012. [25](#)
- [104] N. Nicoloso, A. Löbert, and B. Leibold, "Optical absorption studies of tetragonal and cubic thin-film yttria-stabilized zirconia," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 8, pp. 253–256, June 1992. [25](#)
- [105] S. Heiroth, R. Ghisleni, T. Lippert, J. Michler, and A. Wokaun, "Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition," *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 2330–2340, Apr. 2011.
- [106] S. K. Pandey, O. P. Thakur, R. Raman, A. Goyal, and A. Gupta, "Structural and optical properties of YSZ thin films grown by PLD technique," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 6833–6836, May 2011.

- [107] R. C. Buchanan and S. Pope, “Optical and Electrical Properties of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Crystals,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, pp. 962–966, Jan. 1983.
- [108] G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso, and M. Parrinello, “Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 797–810, Jan. 1999. WOS :000078111600021. [25](#)
- [109] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, and V. Pishchik, “Properties of Sapphire,” in *Sapphire*, pp. 55–176, Boston, MA : Springer US, 2009. [26](#)
- [110] K. W. Kirby, *Processing of Sapphire Surfaces for Semiconductor Device Applications*. PhD thesis, The Pennsylvania State University, 2008. [26](#)
- [111] P. Damas, D. Marris-Morini, E. Cassan, and L. Vivien, “Bond orbital description of the strain induced second order optical susceptibility in silicon,” *Physical Review B*, vol. 93, Apr. 2016. arXiv : 1511.03041. [26](#)
- [112] P. Damas, “Pockels effect in strained silicon waveguides,” p. 269. [26](#)

Chapitre 2

Croissance de couches minces d'YSZ sur saphir

« Nothing has ever been achieved by the person who says, "It can't be done". »

Eleanor Roosevelt

Sommaire

2.1	Introduction	38
2.2	Les outils de caractérisation	39
2.2.1	Diffraction des rayons X	39
2.2.2	Microscope à force atomique	48
2.3	Choix du substrat : Saphir C ou R	49
2.3.1	Préparation des substrats de saphir avant dépôt	52
2.3.2	Température de dépôt	56
2.3.3	Effet de la densité surfacique de puissance du laser	56
2.4	Direction de croissance sur saphir C	59
2.4.1	Pression de gaz pendant le dépôt	59
2.4.2	Stabilisation de l'orientation (111)	61
2.4.3	Orientation et qualité du film d'YSZ avec l'épaisseur	62
2.4.4	Taux d'oxyde d'yttrium dans la cible d'YSZ	64
2.5	Relations d'épitaxie	65
2.5.1	L'orientation des grains dans le plan par diffraction X	65
2.5.2	Caractérisation par microscopie électronique en transmission	75
2.6	Conclusion	78
2.7	Références	79

2.1 Introduction

L'YSZ est très largement utilisé comme couche mince tampon pour limiter l'interdiffusion des ions dans le substrat au cours de la croissance et pour accorder les paramètres de maille entre la plupart des oxydes fonctionnels et le silicium. Sans cet accord de maille, la qualité cristalline et les propriétés des oxydes fonctionnels peuvent être largement dégradées. L'intégration de ces matériaux pour des applications en photonique silicium passe donc par la caractérisation complète de la croissance et des propriétés physiques de l'YSZ. Pour caractériser l'YSZ en optique intégrée, nous devons considérer un substrat transparent dans les longueurs d'onde télécoms et disponible sur le marché.

Le saphir (Al_2O_3) présente comme l'YSZ une grande stabilité thermique, chimique et mécanique [1, 2]. Il est donc le candidat idéal comme substrat pour cette étude. Ces substrats possèdent également une large fenêtre de transparence (figure 2.1) et un contraste d'indice de réfraction avec l'YSZ ($n_{YSZ} = 2.15$, $n_{saphir} = 1.74$) qui permet un bon confinement de la lumière dans l'YSZ aux longueurs d'onde télécoms [1, 3–5].

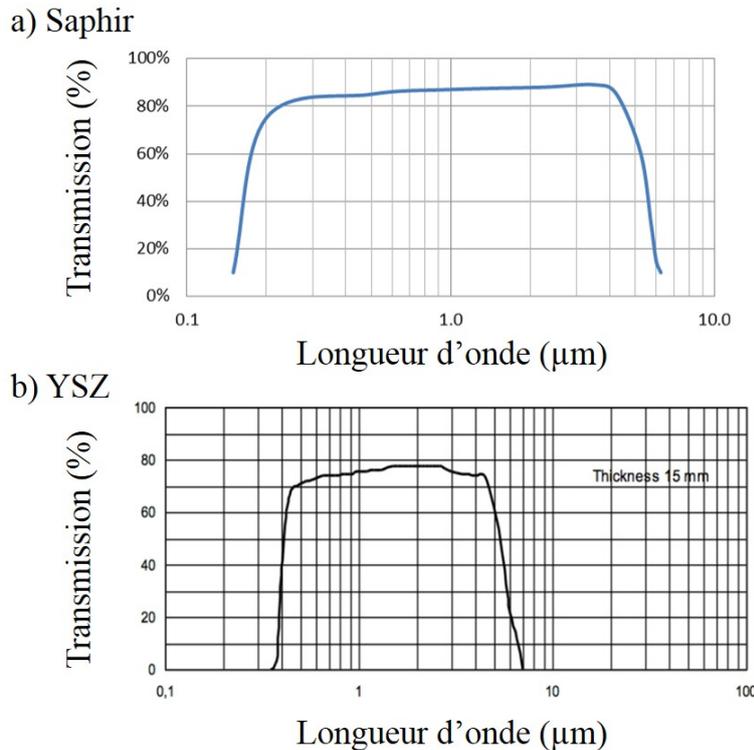


FIGURE 2.1 – Fenêtre de transparence a) du saphir issu de [6] et b) de l'YSZ issu de [7].

L'utilisation d'oxydes fonctionnels en photonique n'est possible que si leur absorption dans les longueurs d'onde utilisées est faible. Autrement dit, il faut que l'oxyde soit intrinsèquement le plus transparent possible (peu de transitions vibrationnelles dans l'IR) et que la densité de défauts absorbants formés au cours de la croissance soit faible.

La transparence intrinsèque d'un matériau est caractérisée de manière générale par son coefficient d'absorption $\mu(\lambda)$ intervenant dans la loi de Beer-Lambert [8] : $I/I_0 = e^{-\mu\rho x}$ où I/I_0 est le rapport d'intensité de l'onde transmise sur l'onde incidente après avoir traversé une distance x dans un matériau de masse volumique

ρ . Les défauts apparaissant lors de la croissance, comme les dislocations, lacunes, inclusions ou écarts à la stoechiométrie, sont responsables de la dégradation des propriétés du matériau et même dans certains cas d'une forte augmentation de son absorption [9]. Il est donc impératif d'optimiser la croissance cristalline pour les éviter. Cependant, l'identification et la quantification des différents types de défaut est un travail souvent très compliqué qui requiert un lourd investissement expérimental [10].

L'étude présentée dans ce chapitre consiste en l'optimisation de la qualité cristalline d'YSZ lorsque celui-ci est déposé sur substrat de saphir par ablation laser pulsé (PLD). Après une brève description des outils de caractérisation utilisés, nous discuterons des résultats d'optimisation concernant le choix du substrat (saphir C ou R) et des différents paramètres de croissance. Finalement les méthodes utilisées pour contrôler l'orientation du film et la caractérisation des relations d'épitaxie seront présentées.

2.2 Les outils de caractérisation

Les caractérisations des couches minces d'YSZ ont été effectuées par Diffraction des Rayons X (XRD, GIXRD), Microscopie à Force Atomique (AFM) et plus localement par Microscopie Electronique en Transmission (TEM).

2.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'outil par excellence pour la caractérisation des matériaux possédant un ordre atomique à longue portée. La longueur d'onde des rayons X utilisée ($\lambda_{Cu K_{\alpha 1}} = 1,540598 \text{ \AA}$) est du même ordre de grandeur que la périodicité de la plupart des réseaux cristallins, autorisant le phénomène de diffraction. Au premier ordre, l'analyse de cette diffraction permet de déterminer les propriétés de symétrie et la structure cristalline du matériau diffractant. Les premiers à l'avoir fait en 1913 sont William Henri Bragg et son fils William Lawrence Bragg avec un cristal de chlorure de sodium $NaCl$ [11]. Ils reçurent d'ailleurs pour cela le prix Nobel de Physique en 1915. D'autres analyses plus sophistiquées comme le raffinement Rietveld [12], peuvent quant à elles permettre de déterminer par la simulation de différents paramètres les types et densités de défauts, les positions des atomes dans la maille ou encore les écarts à la stochioemtrie.

Les conditions de diffraction

La première approche de Bragg pour comprendre le phénomène consiste à imaginer les atomes du réseau cristallin comme des centres diffuseurs périodiques à trois dimensions. Lorsque les rayons X incidents interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal, ils sont diffusés dans toutes les directions par tous les atomes irradiés. La direction pour laquelle la différence de chemin optique entre deux ondes diffusées est un multiple de la longueur d'onde, est alors la direction d'interférences constructives et donc d'intensité diffractée maximale.

La figure 2.2 présente la diffusion des rayons X par une famille de plans (hkl) séparés d'une distance d_{hkl} le long du vecteur de base \vec{a} de l'espace réel. L'onde incidente arrive avec un angle θ par rapport à la surface. La différence de marche

δ pour une interférence constructive peut-être calculée de deux manières équivalentes. L'une nous donnera la relation de Bragg (dans l'espace réel) et l'autre mettra en évidence la condition de Laue (dans l'espace réciproque). Cette différence de marche δ , représentée en vert sur la figure pour une famille de plan (hkl) , peut tout d'abord s'exprimer comme :

$$\delta = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (2.1)$$

dont la loi de Bragg, correspondant aux conditions d'interférences constructives est évidemment issue :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (2.2)$$

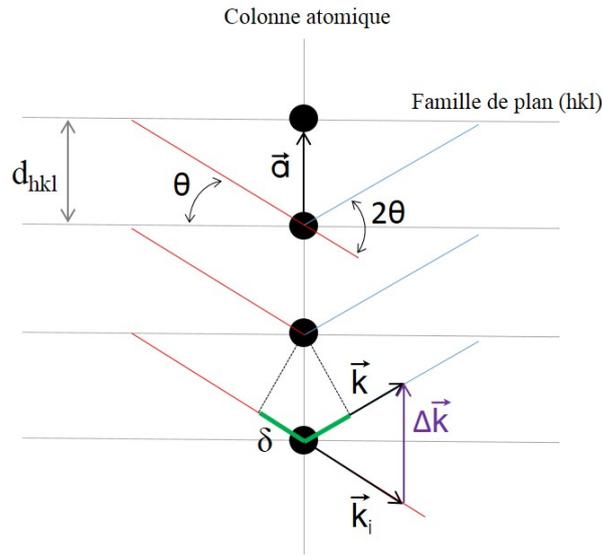


FIGURE 2.2 – Représentation schématique simple d'une colonne atomique diffusant les rayons X incidents. La distance interréticulaire est représentée par un vecteur \vec{a} de norme d_{hkl} . L'onde incidente et diffusée, de vecteur d'onde \vec{k}_i et \vec{k} respectivement, forment un angle θ avec la famille de plans atomiques et ont une différence de marche δ représentée en vert. La condition de diffraction sur l'angle θ s'exprime par la loi de Bragg et sur le vecteur $\vec{\Delta k}$ par la condition de Laue.

Avec $|\vec{k}_i| = |\vec{k}| = 1/\lambda$ (condition de diffusion élastique), la différence de marche peut également s'écrire comme

$$\delta = \lambda \vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_i) \quad (2.3)$$

et donc la condition d'interférence constructive

$$\lambda \vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_i) = p\lambda \quad (2.4)$$

Le produit scalaire entre le vecteur de l'espace réel \vec{a} et le vecteur de l'espace réciproque $\vec{\Delta k} = (\vec{k} - \vec{k}_i)$ doit donc être un entier p pour permettre une interférence constructive. A trois dimensions, ceci est vérifié si et seulement si $\vec{\Delta k} = \vec{q}$ où \vec{q} est un vecteur de l'espace réciproque reliant deux nœuds, défini par :

$$\vec{\Delta k} = \vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.5)$$

où \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteurs de base de l'espace réciproque et h, k et l les indices de Miller du noeud pointé par le vecteur \vec{q} .

Extinction et intensité diffractée

L'intensité diffractée est le résultat de la diffusion des électrons de chaque atome présent dans chaque maille du réseau cristallin. Dans le cas de la diffusion des rayons X, l'énergie des photons incidents et diffusés est très supérieure aux énergies de liaison des électrons. Il est donc justifié de considérer la conservation de la quantité de mouvement lors du processus $|\vec{k}| = |\vec{k}_i| = 1/\lambda$. Dans ces conditions la section efficace différentielle de diffusion élastique est [13, 14] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_e^2 P(2\theta)^2 |F(\vec{\Delta k})|^2 \quad (2.6)$$

dans laquelle nous identifions la section efficace différentielle de diffusion Thompson pour un électron.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} = r_e^2 P(2\theta)^2 \quad (2.7)$$

avec $P(2\theta)^2 = \frac{1+\cos^2(2\theta)}{2}$ le facteur de polarisation dans le cas d'une source X non polarisée et r_e le rayon de l'électron.

$F(\vec{\Delta k}) = F(\vec{q})$ (en condition de Laue) représente la transformée de Fourier de la densité électronique totale du cristal. Dans l'approximation cinématique, c'est à dire en considérant négligeable l'intensité du faisceau diffracté devant celui incident, $F(\vec{q})$ s'écrit comme la somme des diffusions de chaque atome j du cristal positionné en \vec{r}_j :

$$F(\vec{q}) = \sum_j^{cristal} f_j^X e^{-2i\pi \vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.8)$$

avec $|F(\vec{q})| = |\vec{\Delta k}| = 2\sin(\theta)/\lambda$ le vecteur de diffusion et f^X le facteur de diffusion atomique de l'élément X. Ce dernier peut s'exprimer comme l'intégrale de la densité électronique de l'atome pour une distribution sphérique :

$$f^X = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_e^X(\vec{r}) \frac{\sin(2\pi q r)}{2\pi q r} dr \quad (2.9)$$

Cette expression nous indique que la diffusion d'un atome diminue lorsque $|\vec{q}|$ augmente. L'intensité diffusée sera donc plus faible aux grands angles θ . Ceci peut s'interpréter classiquement par un déphasage entre les ondes diffusées par les différentes régions du nuage électronique. Il est important également de remarquer qu'aux petits angles $f^X(\vec{q} = 0) = Z^X$ où Z^X est le nombre d'électrons de l'élément X. Il existe donc un contraste entre les atomes légers et lourds lors du processus de diffraction.

Le facteur de structure $F(\vec{q})$ de l'équation 2.8 peut se décomposer comme une somme sur le motif atomique d'une maille et une somme sur toutes les mailles du réseau cristallin.

$$F(\vec{q}) = \sum_k^{\text{motif}} f_k^X e^{-2i\pi\vec{q}\cdot\vec{r}_k} \sum_l^{\text{reseau}} e^{-2i\pi(hx_l+ky_l+lz_l)} \quad (2.10)$$

L'intensité diffractée dans une direction quelconque $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ s'écrit alors de manière générale par

$$I = F(\vec{q})^2 L(hkl)^2 \exp\left(2B \frac{\sin^2(\theta_{hkl})}{\lambda}\right) \quad (2.11)$$

où $L(hkl)$ est le facteur de forme qui tient compte de la taille finie du cristal et le terme en exponentiel représente l'agitation thermique avec B le facteur de Debye-Waller.

Le cas du YSZ

Dans le cas du YSZ, cristallisant dans le groupe d'espace Fm-3m (réseau faces centrées), le motif est composé des atomes de zirconium ou yttrium sur les sites $4a$ en $(0, 0, 0)$ et des oxygènes sur les sites $8c$ en $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(1/4, 1/4, 3/4)$. Nous pouvons donc calculer au premier ordre le facteur de structure pour une direction $[hkl]$:

$$F^{YSZ}(hkl) = \left[f^O (e^{-2i\pi(h/4+k/4+l/4)} + e^{-2i\pi(h/4+k/4+3l/4)}) + f^{Y/Zr} \right] \times \left[1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(l+k)} \right] \quad (2.12)$$

où f^O et $f^{Y/Zr}$ sont respectivement les facteurs de diffusion atomique de l'oxygène et de l'yttrium/zirconium.

Les couches minces d'YSZ sur saphir, dont nous discuterons dans la suite présentent deux directions de croissance. Celles-ci ont été déterminées par la diffraction en incidence normale des plans (111) et (002) séparés de $\Delta 2\theta = 5^\circ$. Pour ces deux familles de plans les facteurs de structures sont :

$$F^{YSZ}(002) = 4f^O (e^{-i\pi} + e^{-i3\pi}) + 4f^{Y/Zr} = 4f^{Y/Zr} - 8f^O \quad (2.13)$$

et

$$F^{YSZ}(111) = 4f^O (e^{-i3\pi/2} + e^{-i5\pi/2}) + 4f^{Y/Zr} = 4f^{Y/Zr} \quad (2.14)$$

En prenant en première approximation $f^X = Z^X$, c'est à dire $f^O = 8$ et $f^{Y/Zr} \approx f^{Zr} = 40$ nous obtenons $F^{YSZ}(111) = 160$ et $F^{YSZ}(002) = 96$. Le pouvoir de diffusion des plans (111) est donc plus fort que celui des plans (002) du YSZ. Pour un même volume diffractant, l'intensité diffractée par la famille de plan (111) sera supérieure à celle des plans (002).

Le calcul précédent permet de mieux comprendre l'origine de cette différence mais n'est pas suffisant pour une comparaison des volumes diffractés selon les deux directions. Pour cela, et ce sera fait dans la suite du chapitre, nous

utiliserons les intensités relatives expérimentales reportées sur les fiches ICCD (International Centre for Diffraction Data, fiche 00-030-1468 pour YSZ 8% et 01-077-2112 pour YSZ 14%), résumées dans le tableau suivant. Nous remarquons que le pouvoir de diffusion dans la direction (111) est 4 fois plus intense que dans la direction (002). Ce résultat sera utilisé dans la suite pour quantifier les orientations dans la couche d'YSZ.

TABLEAU 2.1 – Distance interréticulaire et intensité relative XRD pour YSZ 8% et 14 %

d_{hkl} YSZ 8%	d_{hkl} YSZ 14%	(h, k, l)	I_{hkl} %
2,968	2,979	(1, 1, 1)	100
2,571	2,580	(2, 0, 0)	25
1,818	1,824	(2, 2, 0)	55
1,550	1,556	(3, 1, 1)	40
1,484	1,490	(2, 2, 2)	6
1,285	1,290	(4, 0, 0)	5
1,179	1,184	(3, 3, 1)	10
1,149	1,154	(4, 2, 0)	6

Le matériel et les configurations utilisées

Le diffractomètre quatre cercles utilisé est un modèle X'Pert Pro de PANalytical en configuration de faisceau parallèle. Les composants principaux sont une anticathode en cuivre, un miroir parabolique, un monochromateur et un détecteur. Le miroir parabolique permet de collimater le faisceau X et ne reflète quasiment que le doublet K_{α} du cuivre. Le monochromateur permet de filtrer la raie $K_{\alpha 2}$ et de ne laisser passer que la raie $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,540\,598\text{ \AA}$. Le détecteur peut-être utilisé en configuration *double axes* pour une plus grande sensibilité mais avec une faible résolution angulaire ($0,27^{\circ}$) ou au contraire en configuration *triple axes* pour une grande résolution angulaire ($0,004^{\circ}$) et une très faible sensibilité de détection. Des résolutions angulaires intermédiaires sont atteignables en plaçant après l'échantillon des fentes réduisant la dispersion.

Les différents axes et angles sont définis figure 2.3. Les translations x , y et z permettent de positionner l'échantillon dans le faisceau de rayons X et les rotations ω , χ et φ d'aligner les plans (hkl) le plus précisément possible en condition de diffraction, tout en compensant les angles introduits par le collage de l'échantillon sur son support. L'angle θ_{hkl} permet enfin de faire diffracter une famille de plan de distance interréticulaire d_{hkl} (équation 3.4). Lorsque l'échantillon est correctement positionné, différents scans (= acquisition au cours d'une rotation ou translation de l'échantillon ou du détecteur) peuvent être effectués.

Certains échantillons ont également été caractérisés par diffraction X en incidence rasante non coplanaire (GIXRD-Grazing Incidence X-Ray Diffraction) avec le diffractomètre Rigaku Smartlab. Les différents éléments qui le composent sont très similaires à ceux décrits précédemment et la longueur d'onde de travail est la même. Ce diffractomètre permet par contre, par l'incidence rasante des rayons X, la diffraction des plans perpendiculaires à la surface. Il a donc été utilisé pour caractériser les directions d'épitaxie ou variation du paramètre de maille des échantillons très fins (<10 nm).

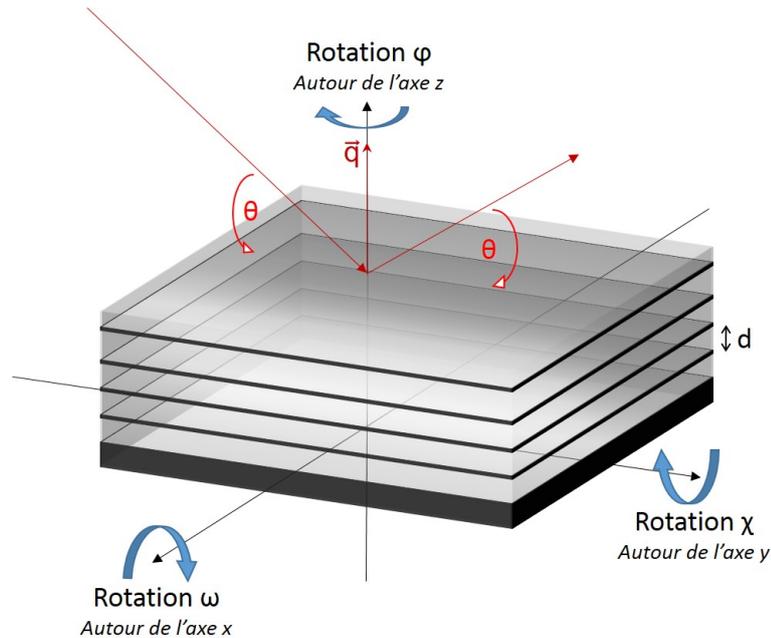


FIGURE 2.3 – Translations et rotations autorisées dans le diffractomètre quatre cercles (2θ , ω , χ et ϕ) utilisé. Une famille de plan est en condition de diffraction lorsque son vecteur normale est colinéaire au vecteur de diffusion \vec{q} et que la condition de Bragg ($2\theta - d$) est vérifiée.

- Le scan $\omega - 2\theta$ consiste en une rotation de l'échantillon et du détecteur (équivalent à une rotation de la source et du détecteur comme représenté figure 2.4 a). Lorsque θ varie, la distance interréticulaire d satisfaisant la loi de Bragg change également. Cette technique est utilisée pour caractériser différents plans atomiques (différents d_{hkl}) orientés selon le vecteur diffusion \vec{q} . Lorsque \vec{q} est normale au substrat, il est possible de déterminer les directions de croissance du film. La largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) d'un pic de diffraction obtenu lors de ce scan représente l'uniformité des distances d_{hkl} de la famille de plan (hkl) ayant diffracté. A ce titre, la largeur d'un tel pic de diffraction est un premier indicateur de la qualité cristalline.

- Le scan ω , ou *rocking curve* permet de mesurer la distribution angulaire selon ω d'une famille de plan (hkl). C'est l'uniformité de l'orientation des plans ou *mosaïcité* (cf. figure 2.4 b) d'une même famille qui est mesurée dans ce cas. Lorsqu'une rocking curve est fine, cela indique que la mosaïcité est faible et donc que l'orientation des plans est homogène. Il est à noter que pour mesurer rigoureusement la mosaïcité d'une famille de plan, deux rocking curves doivent être enregistrées pour deux azimuts (ϕ) perpendiculaires. Le scan χ correspond justement au scan ω à un azimut perpendiculaire. La résolution selon ω étant nettement meilleure sur notre diffractomètre, il est toutefois préférable de tourner ϕ de 90° pour effectuer un scan équivalent selon ω .

- Les scans ϕ ont été utilisés au cours de cette étude en condition asymétrique (figure 2.5 a) et symétrique (figure 2.5 b) pour déterminer les orientations des grains d'YSZ dans le plan et les relations d'épitaxies avec le substrat. Les scans asymétriques sont préférés pour une meilleure interprétation des largeurs de pics mais quelques fois impossibles à effectuer. En effet les quelques plans utilisables dans

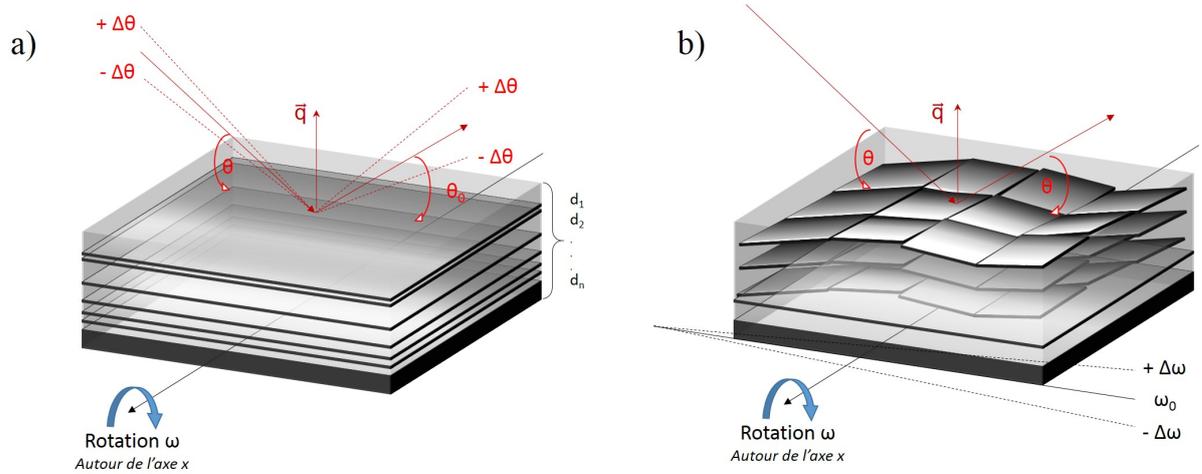


FIGURE 2.4 – a) Scan $\omega - 2\theta$ au cours duquel différentes familles de plans (différents d_{hkl}) rentrent en condition de diffraction. b) Scan ω (ou rocking curve) permettant de mesurer la distribution angulaire selon ω ou mosaïcité d'une famille de plans.

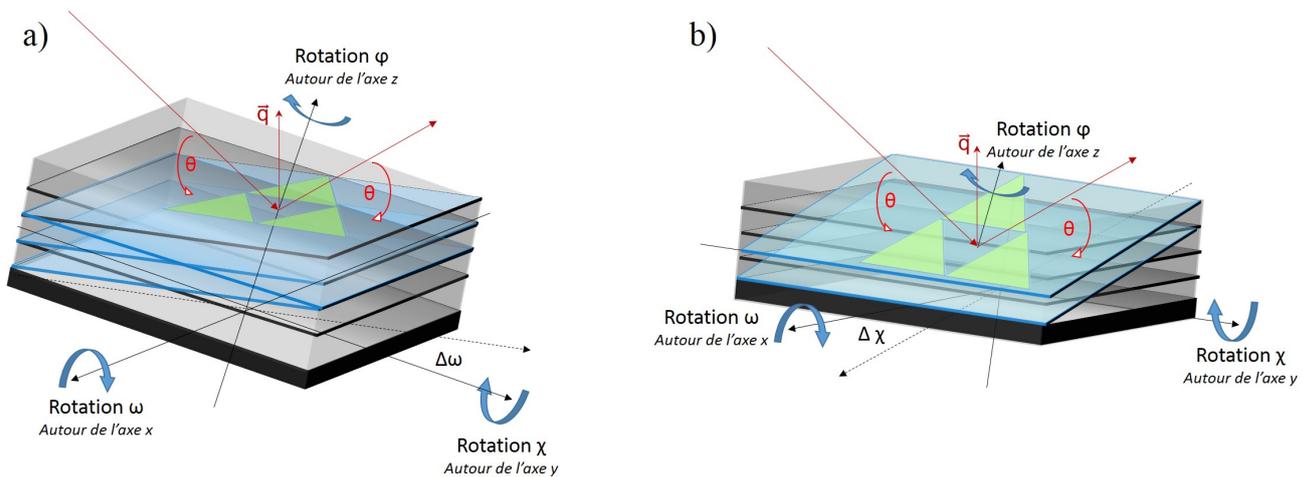


FIGURE 2.5 – Scans ϕ en condition a) asymétrique et b) symétrique. La condition asymétrique est atteinte pour les quelques plans mis en condition de diffraction par une simple inclinaison selon ω ($\chi = 0$). Lorsque cette condition n'est pas utilisable (plans positionnés dans les lobes aveugles ou au pouvoir de diffusion trop faible), les plans de diffraction en condition symétrique sont utilisés. La configuration symétrique est mise en place en inclinant l'échantillon selon χ .

ces conditions ont en général un pouvoir diffusant faible (indice de Miller h, k , ou l grand) ou sont situés dans les lobes aveugles de l'espace réciproque. Ces lobes représentent les conditions d'injection ou de détection à travers l'échantillon et son support, impossible à mettre en place dans notre diffractomètre. Les scans symétriques sont quant à eux beaucoup plus faciles à effectuer mais requièrent quelques précautions dans leur interprétation. Les résultats des scans φ sont constitués d'une série de pics représentatifs de la symétrie et de l'orientation d'une famille de plans. L'orientation relative et directions des plans du film par rapport à ceux du substrat définissent les relations d'épitaxie.

- La diffraction X en incidence rasante (GIXRD) a été effectuée sur des plans perpendiculaires à la surface. Dans cette condition les scans $\omega - 2\theta$ deviennent les scans $\chi - 2\theta$, les scans ω deviennent les scans χ et les scans φ gardent le même notation.

Le cas du YSZ

Les scans $\omega - 2\theta$ présentés ci-après ont été effectués en configuration triple axes et/ou double axes. Même si la résolution en double axes ($0,27^\circ$) est très inférieure à celle du mode triple axes ($0,004^\circ$), elle reste néanmoins satisfaisante pour une vérification rapide des directions de croissance, même lorsque les film sont très fins (≈ 10 nm). Nous allons voir qu'elle peut également permettre dans certains cas d'identifier les films de meilleure qualité.

Observons les scans ω et $\omega - 2\theta$ effectués en double axes sur un film d'YSZ, représentés figure 2.6 c). Le scan $\omega - 2\theta$ acquis en mode triple axes est décalé pour plus de lisibilité.

- Le pic de diffraction $\omega - 2\theta$ de l'YSZ, acquis en mode double axes, peut présenter des formes atypiques, composées d'un pied de pic large ($>1,5^\circ$) et d'une pointe très fine ($<0,01^\circ$). Le même scan (décalé pour plus de lisibilité), effectué en triple axes ne révèle pas ce pied de pic.

- Les scans ω présentent un pic de diffraction composé d'un pied de pic large et d'une pointe fine quel que soit la configuration utilisée. Le pied de pic est toutefois moins présent et la pointe encore plus fine dans le cas de la mesure en mode triple axes.

Ces différents profils de pics de diffraction s'expliquent par la différence d'acceptance angulaire entre les configurations utilisées. Au contraire du mode triple axes, l'acceptance angulaire du mode double axes représentée 2.6 b) par un arc vert, est très grande et les scans ω et $\omega - 2\theta$ représentés figure 2.6 a) ne sont plus déconvolués. Nous ne pouvons donc pas conclure sur l'origine du profil de pic observé dans ce mode.

La configuration triple axes, dont la très petite acceptance angulaire est représentée par le carré noir figure 2.6 b), permet cette déconvolution et autorise donc une lecture précise des largeurs de pics. La comparaison des scans ω et $\omega - 2\theta$ acquis en double et triple axes permet de déterminer l'origine de la forme du pic de diffraction :

- Le pied de pic visible sur les deux types de scan en double axes n'est

observée que sur le scan ω en triple axes. Il provient donc d'une forte mosaïcité selon ω et non d'une grande distribution des distances interréticulaires comme nous aurions pu le croire.

- La configuration triple axes révèle aussi que le pic de diffraction selon ω est celui qui présente la plus grande finesse. Il existe donc deux types de grains dans la couche mince, l'un responsable du pied de pic et l'autre de la composante extrêmement fine.

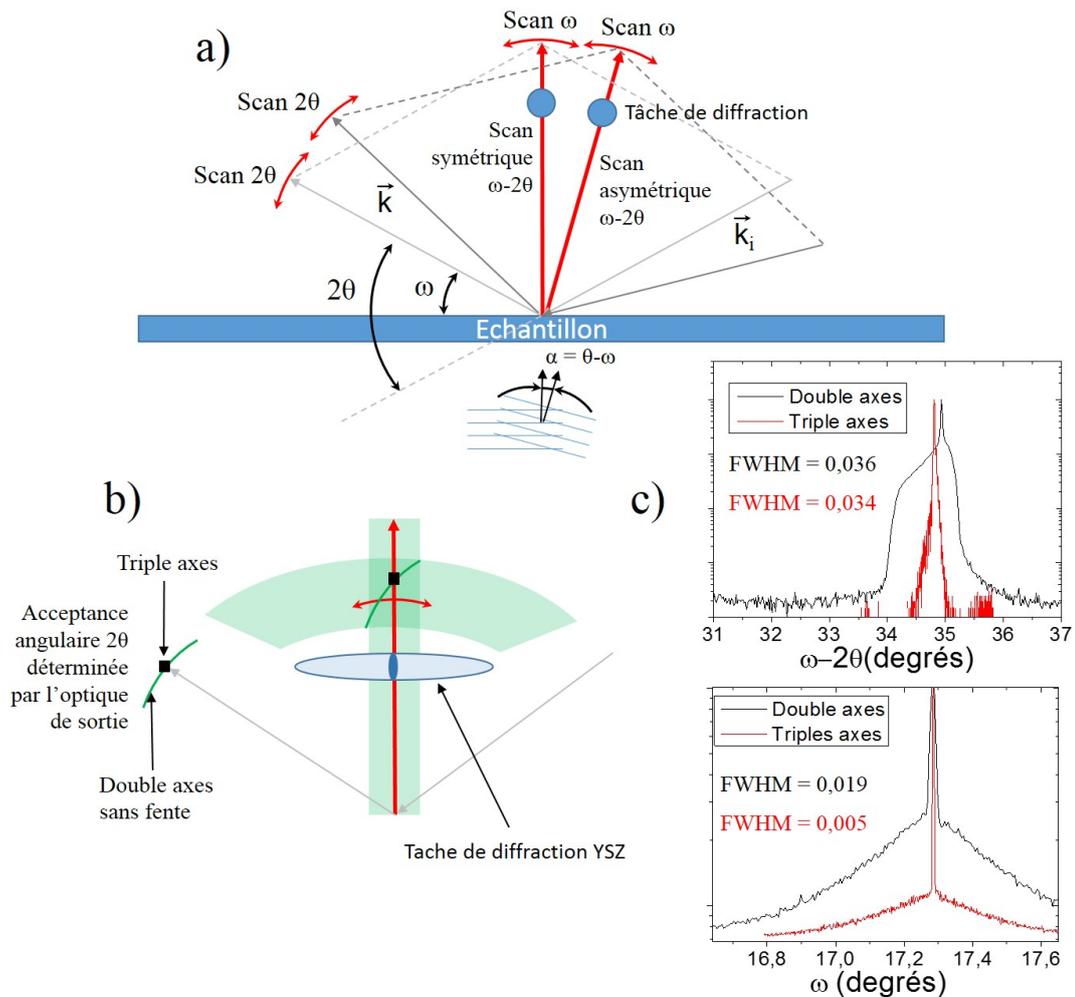


FIGURE 2.6 – a) Représentation schématique des scans ω , 2θ et $\omega - 2\theta$ dans l'espace réciproque. b) L'acceptance angulaire 2θ définie par l'optique de sortie influence la forme des pics de diffraction. Le mode triple axes permet une quasi-totale déconvolution des scans ω et $\omega - 2\theta$ et une mesure précise des largeurs de tâches de diffraction grâce à sa très faible acceptation angulaire (carré noir). Au contraire le mode double axes, dont l'acceptation angulaire est représentée par l'arc vert, élargit artificiellement les tâches de diffraction de l'YSZ (mais pas du substrat). c) Le mode triple axes permet de conclure sur l'origine de la forme du pic de diffraction observé en double axes. Le pied de pic provient d'une forte mosaïcité selon ω et non d'une grande distribution des distances interréticulaires.

Pour résumer, la configuration double axes permet une vérification rapide de la présence ou non de la composante fine du pic de diffraction. Cette der-

nière est un indicateur de la grande qualité d'une partie des grains de la couche mince qui n'apparaissent que sous certaines conditions de croissance. Néanmoins, pour une mesure précise des largeurs de pics selon $\omega - 2\theta$ et ω , la configuration triple axes est nécessaire.

2.2.2 Microscope à force atomique

La Microscopie à Force Atomique (AFM) classique permet de mesurer la topographie à la surface d'un échantillon. Un tel microscope, représenté figure 2.7, est principalement composé d'un micro-levier qui peut être translaté dans un plan parallèle à la surface de l'échantillon, une pointe fixée en dessous de ce micro-levier dont l'extrémité est extrêmement fine (quelques nm), une source laser réfléchi par le dessus du micro-levier, un système de quatre photodiodes mesurant la position de la réflexion du laser et enfin une boucle de rétroaction maintient l'interaction pointe-surface constante.

Les interactions entre les atomes de la pointe et ceux de la surface sondée [15] (Van der Waals, répulsion de Pauli...) induisent une flexion du micro-levier. La réflexion du laser qui était centrée entre les quatre photodiodes est alors déviée conduisant à une différence d'illumination et donc une différence de tension mesurée. Pour maintenir l'interaction pointe-surface constante, un système de rétroaction permet d'éloigner la pointe lorsque la différence de tension augmente et de la rapprocher dans le cas contraire. La mesure de la différence de potentiel sur les photodiodes ou du signal de rétroaction permet de déduire la topographie de l'échantillon en dessous de la pointe au cours du scan.

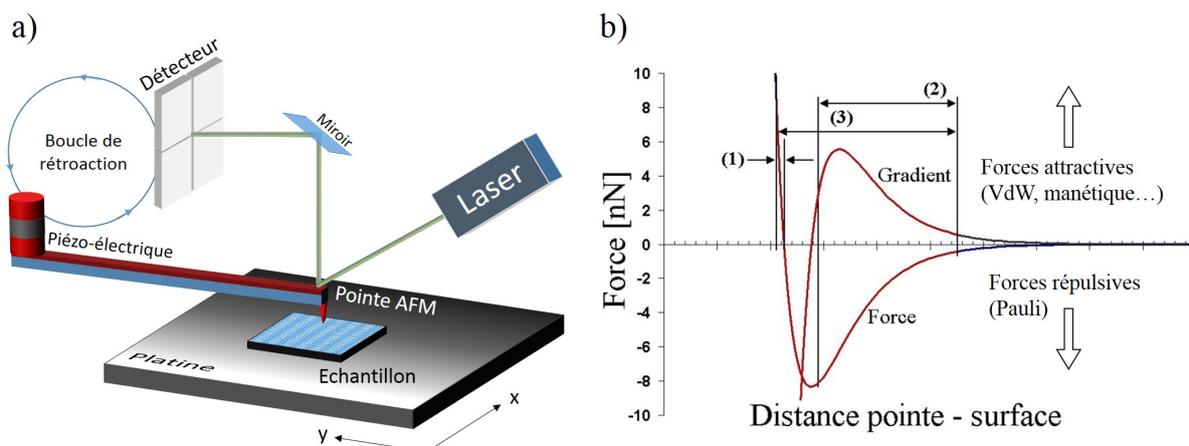


FIGURE 2.7 – a) Représentation schématique d'un microscope à force atomique. Ce dernier est principalement composé d'un micro-levier, d'une pointe extrêmement fine fixée en dessous du micro-levier, d'une source laser, d'un système de quatre photodiodes et d'une boucle de rétroaction. Les déplacements nanométriques de la platine sont effectués grâce à un système piézoélectrique. b) Position de la pointe pour les trois modes de scan issue de [16] : (1) Mode contact, (2) mode non-contact et (3) mode contact intermittent.

L'élément central de l'AFM est la pointe, généralement en silicium ou nitrure de silicium. Les dimensions de son apex déterminent la résolution spatiale de l'AFM et les collisions avec la surface de l'échantillon peuvent la détériorer. Il est donc nécessaire de changer la pointe régulièrement pour conserver une bonne résolution. Certaines pointes ont des propriétés supplémentaires permettant de sonder d'autres quantités physiques. Les pointes conductrices dans les PFM (Microscopie à Force Piézoélectrique) sont par exemple capables de mesurer les différents domaines des matériaux ferroélectriques.

L'AFM peut-être utilisé dans trois configurations différentes selon les besoins (figure 2.7 b). Le premier est le mode contact, dans ce cas la pointe est maintenue en contact avec la surface et les forces sont principalement répulsives. Ce mode est très facile d'utilisation mais est aussi très sensible aux collisions avec la surface dans le cas de forte rugosité ou structures à grand rapport d'aspect. Le deuxième mode est dit en contact intermittent. Dans ce cas la pointe oscille autour de sa fréquence de résonance et les interactions avec la surface modifient l'amplitude de cette oscillation. Le temps de contact entre la surface et la pointe étant beaucoup plus court, ce mode est moins sujet aux collisions et se révèle très utile pour la mesure de force dispersive affectant la phase de l'oscillation [17]. Le troisième mode est le mode non contact, préféré pour les surfaces molles ou sensibles. Dans ce dernier cas, l'oscillation de la pointe se fait un peu plus loin de la surface prévenant ainsi toute dégradation de la pointe et de l'échantillon.

Le microscope à force atomique utilisé au cours de cette thèse est un modèle Innova de Bruker. L'acquisition et le traitement des images enregistrées ont été effectués avec le logiciel WsxM 5.0, développé par Nanotec Electrónica [18]. Son utilisation systématique en mode contact a été limitée à la caractérisation des rugosités de surface des substrats et films minces. Le mode contact intermittent quant à lui a été utilisé pour mesurer les distances et hauteurs lors des différentes étapes de fabrications de structures photoniques. La caractérisation des substrats ou films minces se fait notamment avec le calcul de la rugosité R_{rms} dont l'expression est :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L \int_0^L Z^2(x) dx} \quad (2.15)$$

avec L la longueur de la zone carrée mesurée et $Z(x)$ l'écart à la hauteur médiane.

La caractérisation par rayons X (scan $\omega - 2\theta$ et ω) et par AFM a été faite de manière systématique pour les quelques 220 dépôts réalisés en PLD au cours de cette thèse. Ceci nous permet une statistique confortable pour l'interprétation et la compréhension des mécanismes mis en jeu, et ceci malgré la grande quantité de paramètres impliqués lors de la croissance par ablation laser.

2.3 Choix du substrat : Saphir C ou R

Les substrats de saphir

Le saphir, ou corindon ($\alpha - Al_2O_3$), est un oxyde d'aluminium cristallisant dans le groupe d'espace R-3C et connu en joaillerie comme pierre précieuse. Il peut être

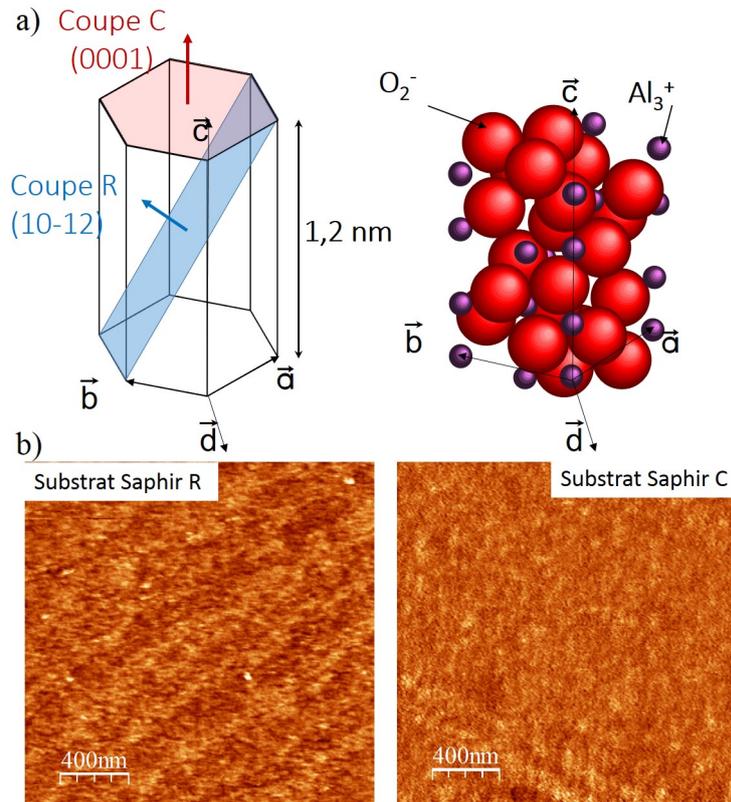


FIGURE 2.8 – a) Structure schématique et maille unitaire du saphir ($\alpha - Al_2O_3$). b) Topographie initiales des substrats utilisés (coupe R et C) mesurées par AFM.

de plusieurs couleurs mais le bleu est le plus connu et provient des traces de fer ou de titane présentes dans le cristal. Dès le 20^{ème} siècle, le saphir a pu être synthétisé en laboratoire, et de nos jours, il est fabriqué de manière industrielle, essentiellement pour sa transparence dans le visible et ses propriétés mécaniques. Nous le retrouvons par exemple dans les verres de montres, lentilles de caméra, et dans les smartphones.

L'oxyde d'aluminium s'est également développé en microélectronique pour les substrats de silicium sur isolant (SOS) utilisés pour la fabrication de transducteurs, capteurs de pression ou dispositifs radio-fréquences [19].

Les substrats peuvent se présenter avec différentes orientations normales selon la direction de coupe [1]. Les plus communs et les mieux maîtrisés sont les saphirs R et C représentés sur la figure 2.8 a). Le saphir C présente une surface vicinale (0001) et le saphir R (10-12). La topographie a été mesurée figure 2.8 b) par AFM sur des substrats sans aucun traitement préalable. Les marches atomiques caractéristiques, hautes de 2 Å, ne sont que rarement observables. Les surfaces sont en général polluées et nécessitent un traitement avant l'étape de croissance.

Les conditions de croissance d'YSZ sur saphir au départ de cette étude sont issues de l'expertise de l'équipe OXIDE au laboratoire C2N.

Procédé de dépôt initial

Le procédé de dépôt initial, avant optimisations, se décrit comme suit :

Le substrat de saphir est tout d'abord collé sur un barreau chauffant avec une

laque d'argent qui permet un excellent contact thermique. Ensuite le barreau est inséré dans le bâti qui est alors plongé dans un vide secondaire de 10^{-6} torr, tout en démarrant la montée en température du substrat à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Une fois la température de dépôt atteinte, 750°C pour l'YSZ, nous procédons au nettoyage de la cible du matériau que nous souhaitons déposer, en l'occurrence ici les cibles d'YSZ 8% ou 15%.

Pour cela, nous devons calibrer la puissance et la taille du faisceau laser pulsé. La puissance du laser est mesurée par un puissance-mètre et modulée si besoin grâce à un système optique d'atténuation. Pour l'YSZ la densité d'énergie du laser est de $3,6 \text{ J}/\text{cm}^2$. La taille du faisceau, qui influence la surface de la cible ablatée et donc la vitesse de dépôt, est fixée par un système de masque sur le chemin optique dont les dimensions rectangulaires peuvent être contrôlées entre $5 \times 12 \text{ mm}^2$ et $6 \times 21 \text{ mm}^2$. Le masque, utilisé lors des phases d'optimisations de la qualité cristalline détaillées dans ce chapitre, est de $6 \times 15 \text{ mm}^2$. Il sera par contre de $6 \times 21 \text{ mm}^2$ dans le chapitre 3 pour les échantillons utilisés pour les étapes de fabrication. Un masque plus grand permet en effet une plus grande surface homogène en épaisseur sur l'échantillon, favorable aux structures photoniques. Nous devons noter qu'aucune influence de la taille du masque sur la croissance n'a été observée.

Lorsque le laser est calibré, le nettoyage de la cible peut commencer. Pour l'YSZ, il est constitué de 3000 tirs laser dans une atmosphère de 30 mtorr d'oxygène sur la cible d'YSZ mise en rotation. Pendant cette étape de nettoyage, le substrat est évidemment tourné à 180° et reculé par rapport à la plume de telle sorte que la croissance ne démarre pas à ce stade. Cette approximation est correcte lorsque la pression est suffisamment grande et que le libre parcours moyen des particules ablatées est petit. Par contre lors du nettoyage à basse pression, il est envisageable qu'une ou plusieurs monocouches se déposent.

Enfin, lorsque la cible est nettoyée, la croissance d'YSZ sur saphir peut démarrer. Un certain nombre d'impulsions, en fonction de l'épaisseur du film désirée, est tiré sur la cible dans une atmosphère de 30 mtorr d'oxygène. Cette fois-ci le substrat est placé face à la plume, le plus centré possible. Nous verrons dans le chapitre 3 que le positionnement du substrat par rapport à la plume est un paramètre important pour la fabrication des structures photoniques puisqu'il détermine les variations d'épaisseur au centre de l'échantillon.

Une fois la croissance terminée, l'échantillon d'YSZ sur saphir est descendu en température à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous une pression d'oxygène de 300 torr. Lorsque l'échantillon est à température ambiante, ce dernier est sorti du bâti puis libéré de la laque d'argent par de délicates incisions au cutter autour du substrat.

La caractérisation par diffraction X des films produits par ce procédé est présentée dans la suite.

Caractérisation XRD des films d'YSZ déposés par le procédé initial

Aucune étude ne semble favoriser une coupe de saphir par rapport à l'autre pour le dépôt d'YSZ. Les deux types de substrats ont donc été utilisés et comparés. D'après les diffractogrammes X figure 2.9, l'YSZ peut présenter deux directions de croissance lorsqu'il est déposé sur saphir. Alors que le saphir R n'autorise que l'orientation (001) d'YSZ, le saphir C permet la croissance de grains orientés (001) ou (111). Les paramètres de maille calculés d'après la position des pics de diffraction

nous indiquent que les grains d'YSZ orientés (111) sont contraints. Leur paramètre de maille est de ($a_{YSZ8\%} = 5,18 \text{ \AA}$) en tension de 0,7 % par rapport au fiche ICCD ($a_{YSZ8\%} = 5,14 \text{ \AA}$).

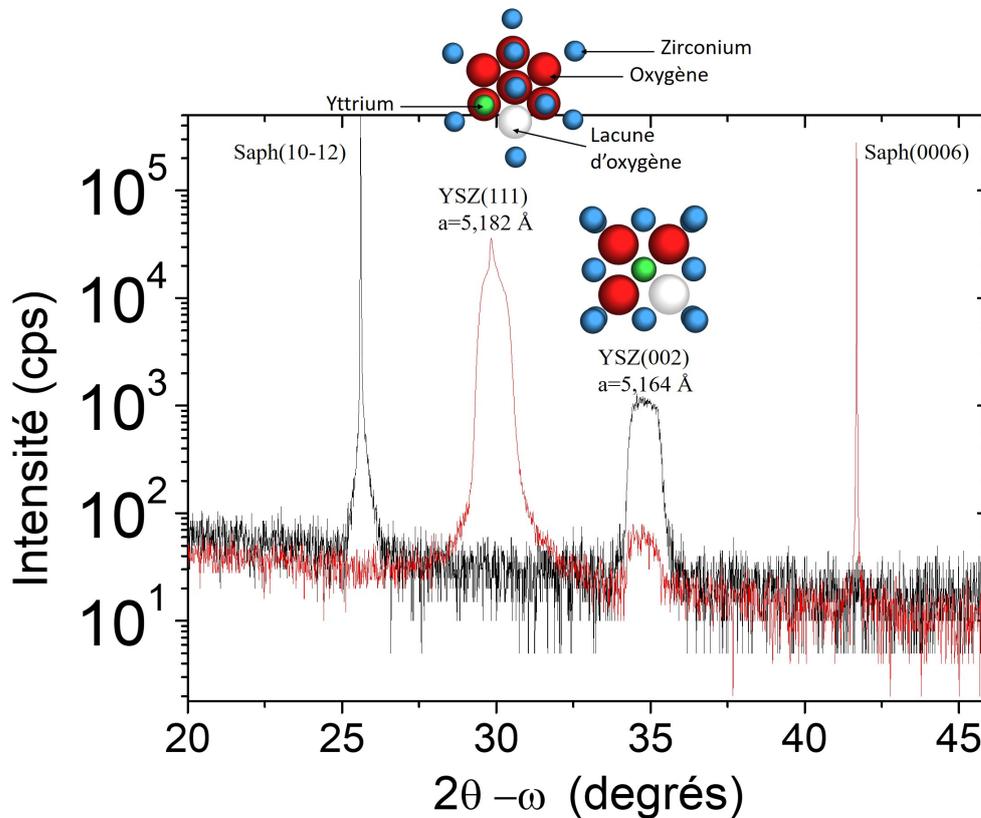


FIGURE 2.9 – Diffractogrammes typiques de films minces (100 nm) d'YSZ déposés en condition standard sur saphir C (rouge) et R (noir) non préparés. Les plans (111) et (002) de l'YSZ sont représentés au-dessus des pics de diffraction correspondants.

Une première optimisation des paramètres de croissance a été faite parallèlement sur les deux substrats. Celui qui conduira à la meilleure qualité cristalline du film d'YSZ sera privilégié dans la suite de l'étude pour la réalisation de structures photoniques.

Nous présentons ci-dessous le travail comparatif qui a permis d'optimiser les trois paramètres suivants : La préparation du substrat avant dépôt, la température de croissance et la densité surfacique de puissance optimale du laser. Les autres paramètres maintenus constants sont la dimension de la zone irradiée par le laser à $1 \times 1,8 \text{ mm}^2$, la cadence de tir à 5 Hz, la pression d'oxygène pendant le dépôt à 30 mtorr et la redescente en température sous 300 torr d'oxygène.

2.3.1 Préparation des substrats de saphir avant dépôt

Pour améliorer la reproductibilité et les comparaisons entre différents dépôts, les substrats avant croissance doivent être dans les mêmes conditions et présenter les mêmes états de surfaces. Dans cet objectif, plusieurs traitements chimiques et thermiques ont été testés tableau 2.2. La topologie des substrats est caractérisée par AFM à la suite de ces traitements (chimiques et/ou thermiques) et présentée figure 2.10.

Trois préparations (#1, #2 et #3) issues de la littérature [2, 20, 21] ont tout d'abord été testées sur saphir C.

Traitement	Dégraissage	Chimie	Recuit à l'air	Recuit sous azote
#1	✓		1200°C	
#2	✓	H_2SO_4/H_3PO_4	1200°C	
#3	✓	$H_2O/H_2O_2/NH_4OH$	1200°C	
#4	✓			1200°C

TABEAU 2.2 – Traitements chimiques et recuits utilisés pour les substrats de saphir.

Toutes commencent par un dégraissage à l'éthanol puis acétone d'environ 10 minutes et finissent par un recuit à 1200°C sous air pendant 4 heures [1] [22]. L'étape après le dégraissage et avant le recuit consiste en un traitement chimique qui dépend de la recette. Il est important de faire le traitement chimique avant le traitement thermique car le contraire pourrait stabiliser à haute température les pollutions de surface dans des phases chimiques plus résistantes qui seraient alors très difficiles à éliminer.

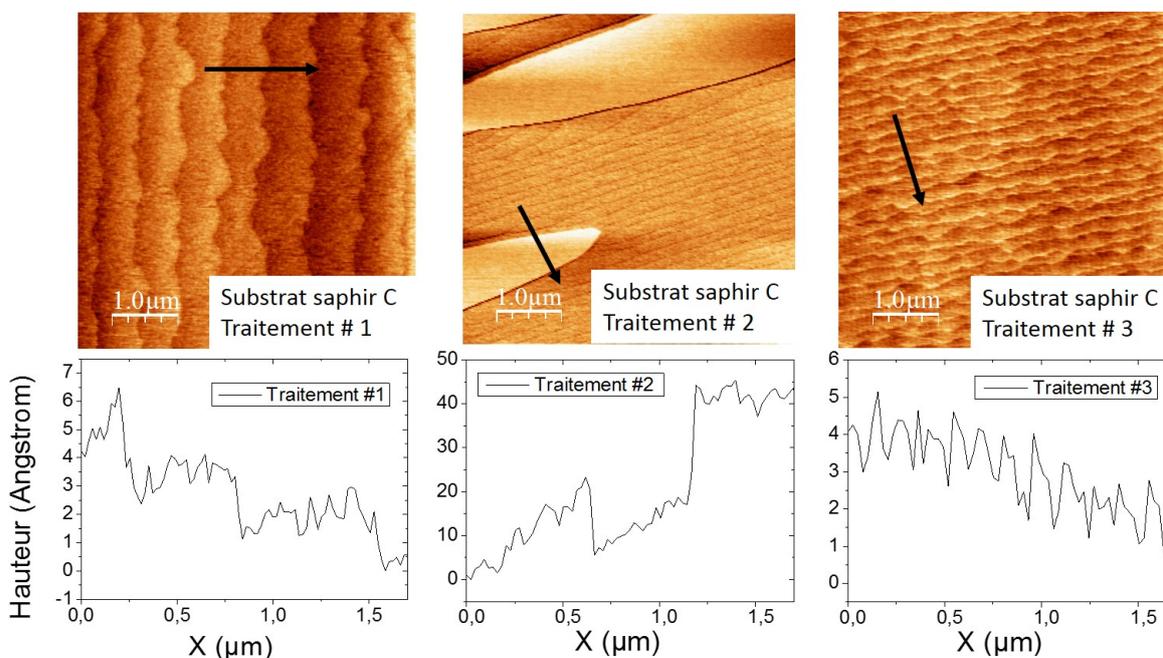


FIGURE 2.10 – Topographie des substrats de saphir C et profil de hauteur (ligne noire) mesurée à l'AFM après trois différentes préparations. Les préparations #3 et #1 révèlent les marches atomiques caractéristiques d'une hauteur de 2 Å. La différence de régularité des bords de marches semblent provenir d'une variation de temps ou de température du recuit. La préparation #2 conduit à la coalescence des marches et à la formation d'îlots haut de plusieurs nanomètres.

La préparation #1 ne comprend aucun traitement chimique intermédiaire, la préparation #2 implique de nettoyer le substrat dans un mélange H_2SO_4/H_3PO_4 (3 : 1) à 80°C pendant 10 minutes. Enfin la préparation #3 utilise une solution $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$ (6 : 1.5 : 1) chauffée à 80°C pour nettoyer les substrats pendant 10 minutes. Nous discuterons plus en détails la préparation #4 qui n'a été utilisée que sur les substrats de saphir C. Cette dernière consiste en un recuit de 4 heures à 1200°C sous atmosphère d'azote.

La préparation #3 a permis d'obtenir une surface vicinale avec des marches facettées d'une hauteur de 2 Å sur le saphir C et R. Cette hauteur très caractéristique correspond à la distance entre deux plans d'oxygène dans la structure cristalline du saphir et permet une vérification rapide de l'état du substrat après traitement. La recette #1 permet également d'obtenir ces marches caractéristiques. La différence de régularité des marches avec la préparation #3 ne semble pas provenir du traitement chimique mais plutôt d'une variation dans le temps ou de la température de recuit. Le traitement #2 induit une coalescence des marches atomiques pour former des îlots plus larges d'une hauteur atteignant 1 à 2 nm.

La topologie de surface du saphir C à l'étape intermédiaire pour la recette #3 (après nettoyage chimique) est présentée figure 2.11 ainsi que le résultat final pour le saphir C et R après préparation complète #3. Nous constatons que le traitement chimique grave légèrement la surface du saphir alors que le traitement thermique permet une reconstruction des marches à la surface des deux types de saphir. Il est cependant à noter qu'un recuit sous oxygène plus long peut conduire à des marches plus hautes (quelques multiples de 2 Å) et à leur facettage. La largeur des terrasses, entre les marches, dépend de l'erreur sur l'angle de découpe du substrat par rapport à la maille cristalline du saphir.

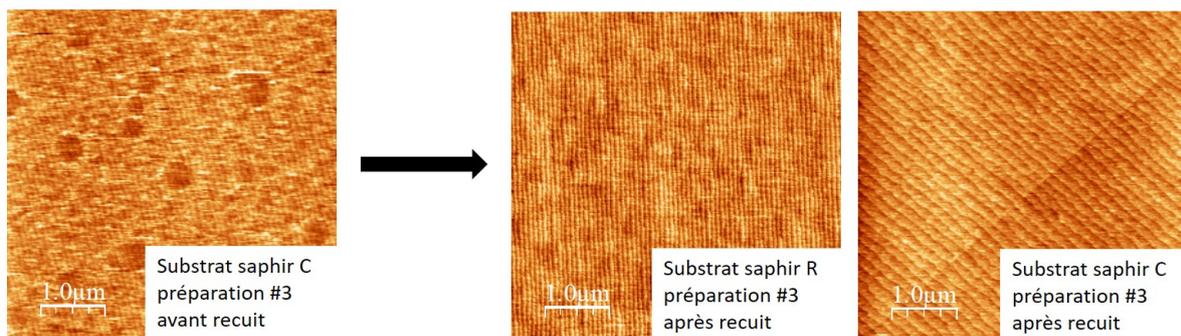


FIGURE 2.11 – Topographie des substrats de saphir C et R préparés selon la recette #3 avant et après recuit. Le traitement chimique grave légèrement le substrat et le recuit permet la reformation des marches atomiques sur les deux types de substrats.

La figure 2.12 nous montre le résultat des scans XRD $\omega - 2\theta$ des couches d'YSZ sur saphir C et R avec différents traitements du substrat avant dépôt. Alors que la préparation du saphir R ne semble pas impacter l'orientation des couches d'YSZ déposées (figure 2.12 e) et f), le cas du saphir C est tout à fait différent. La préparation chimique #3 semble stabiliser l'orientation (111) (figure 2.12 b). Cependant, ce résultat n'est pas reproductible car l'état de corrosion de la surface du substrat après l'attaque basique n'est pas contrôlable. Le recuit à l'air seul (figure 2.12 c) ou précédé du traitement chimique #3 (figure 2.12 d) favorise par contre de manière reproductible l'orientation (001). En effet, le pic de diffraction YSZ (002) apparaît nettement plus fin et intense lorsque le substrat est recuit de cette manière. En se rappelant (cf section 2.2.1) que le pouvoir de diffusion des plans YSZ (002) est quatre fois plus faible que celui des plans YSZ (111) pour le même volume diffractant, nous pouvons conclure que le traitement thermique stabilise majoritairement l'orientation (001). La forme atypique des pics de diffraction prend son origine dans une forte mosaïcité selon ω dont nous avons discuté dans la section consacrée à la diffraction 2.2.1.

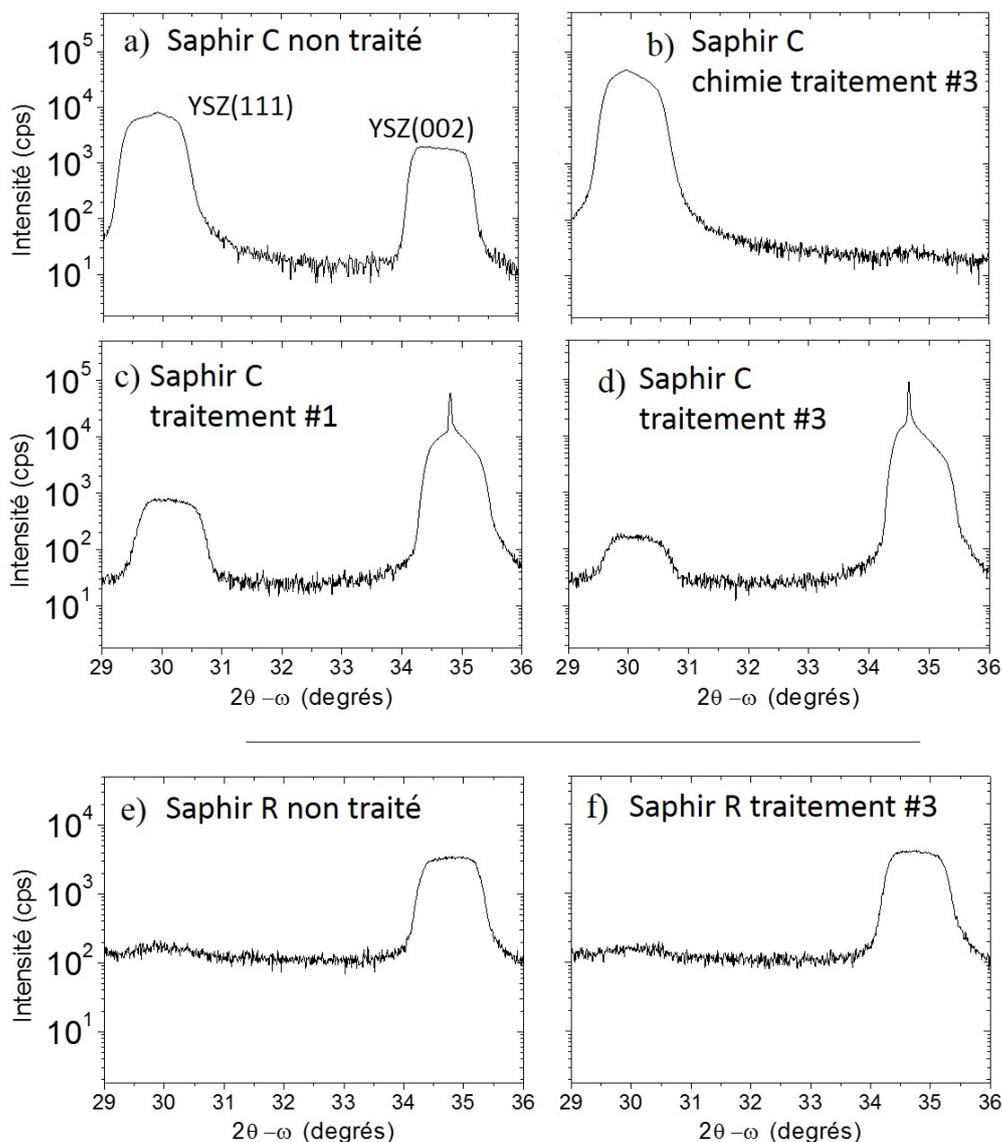


FIGURE 2.12 – a)-d) Orientation des films d'YSZ (150 nm) déposés sur saphir C est largement influencée par le recuit des substrats. b) Même si le traitement chimique #3 semble promouvoir l'orientation (111) du film, ce résultat n'est pas encore maîtrisé. Ce même traitement chimique peut conduire au même résultat qu'en a). Le traitement thermique c) et d) permet par contre de stabiliser l'orientation (001) d'YSZ de manière reproductible. e)-f) La préparation du substrat #3 n'est pas un facteur déterminant dans l'orientation du film d'YSZ sur saphir R.

2.3.2 Température de dépôt

La température de dépôt a aussi un effet sur la qualité et sur l'orientation des films minces. La figure 2.13 présente les scan XRD $\omega - 2\theta$ pour des films déposés à deux différentes températures sur des substrats C ou R préalablement traités. Les films déposés à 750°C (figure 2.13 b) et d) présentent un fort changement d'orientation comparés à ceux déposés à 700°C (figure 2.13 a) et c). Sur les deux substrats, cette différence de seulement 50°C se traduit par la réapparition à basse température des grains d'YSZ orientés selon (111) et par une diminution de l'intensité diffractée. Nous notons également sur saphir C la disparition de la composante fine du pic de diffraction (002).

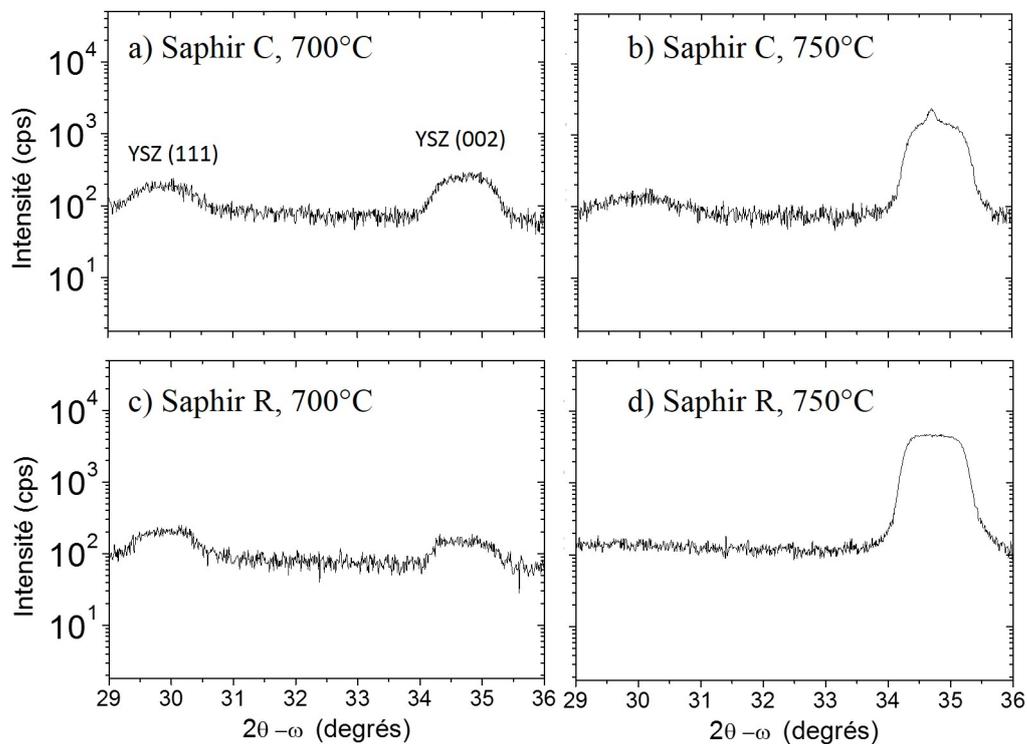


FIGURE 2.13 – Une variation de la température de dépôt de seulement 50°C influence largement l'orientation et la qualité des films d'YSZ sur saphir C et R. Les films d'YSZ (100 nm) déposés à 750°C permettent de stabiliser l'orientation (001) sur saphir R et sur saphir C préalablement traité selon #3.

2.3.3 Effet de la densité surfacique de puissance du laser

L'effet d'une diminution de la densité surfacique de puissance du laser (*Fluence*) sur la qualité et l'orientation du film a également été évalué pour les deux types de substrats. Cela devrait, d'après la théorie discutée dans le premier chapitre, avoir un effet similaire à une diminution de la température pendant le dépôt. Nous nous attendons donc à obtenir les mêmes résultats que dans la section précédente. Pour pouvoir comparer des films d'YSZ de même épaisseur, déposés avec différentes densités surfaciques de puissance laser, il est tout d'abord nécessaire de caractériser les vitesses de croissance. Pour cela 4 dépôts d'YSZ ont été effectués avec 3000 tirs laser et différentes densités surfaciques de puissance : 0,6 ; 1 ; 1,4 et 1,9 J/cm². Les

épaisseurs, mesurées par réflectivité X, ont permis de calculer les vitesses de dépôts respectives : 0,008 ; 0,011 ; 0,016 ; 0,019 nm/tir.

Les vitesses de dépôt étant déterminées, nous pouvons produire une deuxième série d'échantillons à épaisseur d'YSZ constante (150 nm) pour différentes densités surfaciques de puissance laser.

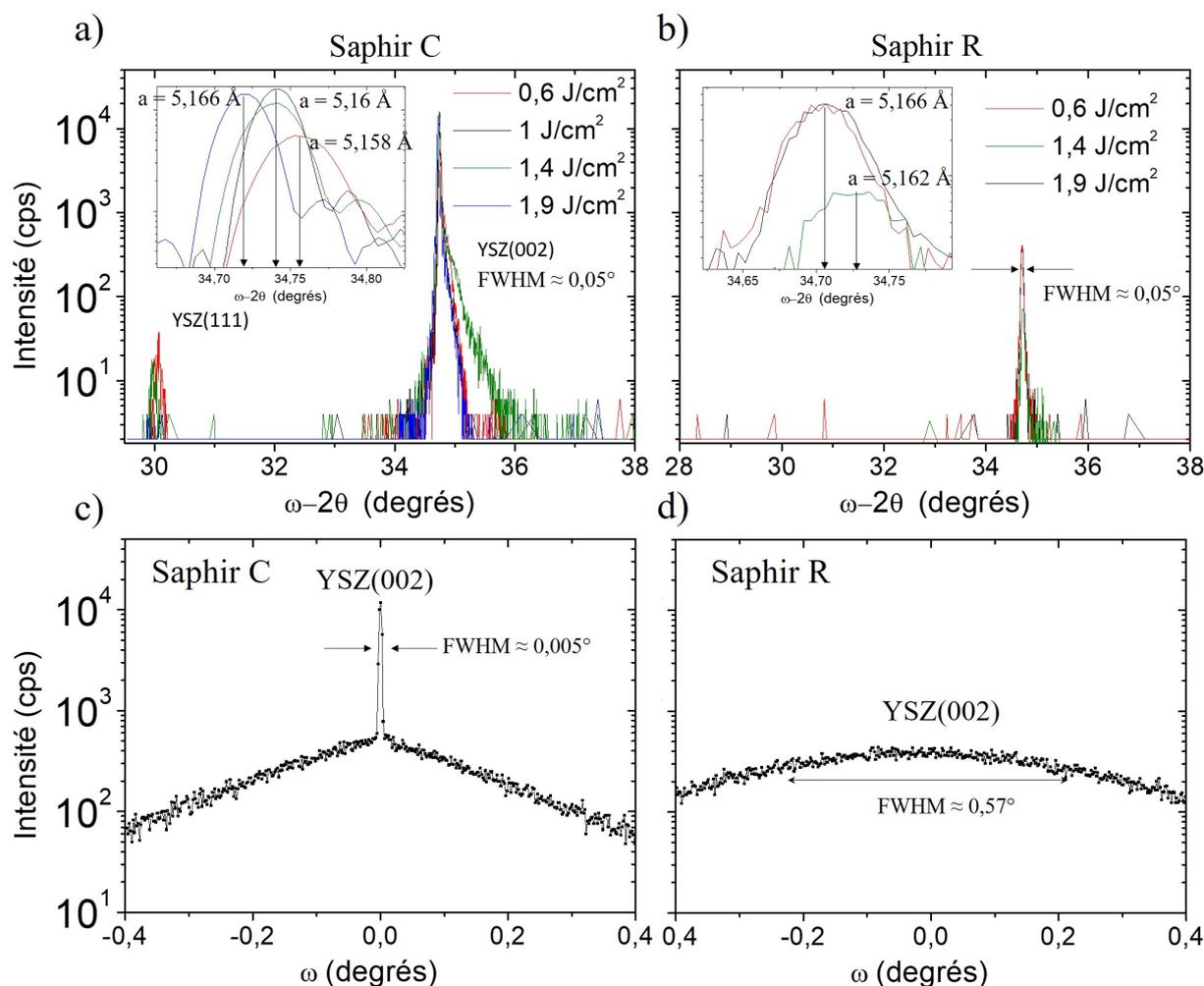


FIGURE 2.14 – Diffraction X en configuration triple axes d'YSZ sur saphir C et R en fonction de la fluence du laser. a)-b) La densité d'énergie du laser ne semble pas impacter au premier ordre la qualité et l'orientation du film sur les deux substrats. c)-d) Une seule rocking curve pour chaque substrat, représentative de l'ensemble, est représentée pour plus de lisibilité. La présence de la composante fine du pic de diffraction sur saphir C, très visible sur les scans ω , conduit à une intensité du pic YSZ (002) 100 fois plus forte et une rocking curve 100 fois plus fine sur saphir C (FWHM=0,005°, $I \simeq 10^4$ cps) que sur saphir R (FWHM=0,57°, $I \simeq 10^2$ cps).

D'après les scans XRD $\omega - 2\theta$ effectués en configuration double axes (non représentés ici), une variation de la densité d'énergie du laser dans la gamme 0,6 à 1,9 J/cm^2 n'influence pas autant l'orientation du film que la préparation du substrat ou la température de dépôt. Une faible densité surfacique de puissance (0,6 J/cm^2 , en rouge), comme une plus faible température de déposition, fait néanmoins réapparaître légèrement l'orientation selon (111) sur saphir C.

Les diffractogrammes enregistrés en configuration triple axes sont présentés figure 2.14. Cette configuration nous permet d'analyser finement la position et largeur

des pics de diffraction. Pour plus de clarté une seule rocking curve d'YSZ(002) représentative de l'ensemble des mesures, est tracée pour chacun des deux substrats (saphir C et R).

Les largeurs à mi-hauteur en $\omega - 2\theta$ restent stables en fonction de la densité surfacique de puissance et sont similaires ($FWHM=0,05^\circ$) pour les deux types de substrats. Seul le dépôt à $1,4 J/cm^2$ se différencie avec une intensité plus faible sur saphir R et un pied de pic plus large sur saphir C. Les variations du paramètre de maille sont plus marquées sur saphir C que sur saphir R, probablement en raison des contraintes d'interfaces sur saphir C. En effet, le paramètre de maille mesuré sur saphir C passe ainsi de $5,158 \text{ \AA}$ pour une densité surfacique de puissance de $0,6 J/cm^2$ à $5,166 \text{ \AA}$ pour $1,9 J/cm^2$, équivalent à une variation de $0,15 \%$.

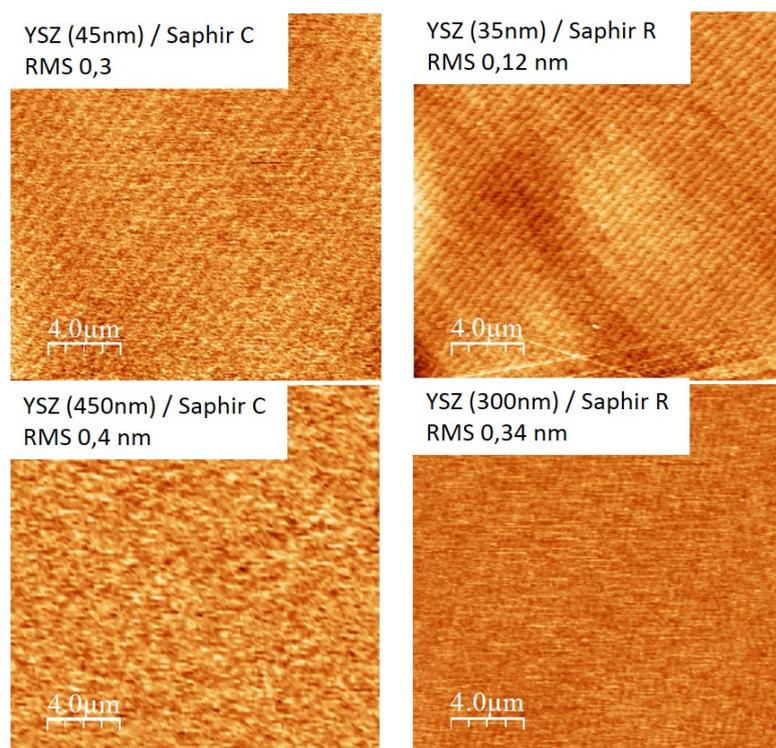


FIGURE 2.15 – Topographie des films d'YSZ sur saphir C et R pour deux épaisseurs différentes. Les marches atomiques du substrat se retrouvent dans les films d'YSZ de faible épaisseur ($<50 \text{ nm}$).

La comparaison des scans ω permet également d'observer que les plans (001) d'YSZ sur saphir C présentent une meilleure homogénéité d'orientation que sur saphir R. En effet, les pics de diffraction YSZ(002) sont 100 fois plus intenses et les largeurs à mi-hauteur 100 fois plus fines sur saphir C ($FWHM=0.005^\circ$) que sur saphir R ($FWHM=0.57^\circ$). Nous remarquons également que les pics de diffraction selon ω sur saphir C présentent deux composantes : un pied de pic large et une composante très fine. Il existe donc dans le film une proportion de grains dont la mosaïcité est très faible (composante fine du pic) et une autre partie du film où les grains semblent plus désalignés (pied de pic).

La caractérisation des films par AFM figure 2.15 révèle que la rugosité des films n'évolue que très faiblement avec l'épaisseur, entre $RMS = 0.2 \text{ nm}$ pour des films de 50 nm , et jusqu'à $1 < RMS < 2 \text{ nm}$ à 300 nm pour les deux types de substrats. Nous remarquons également que les marches atomiques du substrats ont été transférées dans les films de faible épaisseur jusqu'à 50 nm . La croissance semble donc

être bidimensionnelle, du type Frank Van der Merwe (FM) pour les deux substrats.

La caractérisation des films produits dans différentes conditions de croissance (préparation du substrat, température de dépôt, densité surfacique de puissance laser) a permis de mettre en évidence une plus grande qualité cristalline des films déposés sur saphir C. Les films d'YSZ présentent une très faible rugosité sur les deux substrats mais l'orientation des plans du film peut être (dans certaines conditions de croissance) beaucoup plus homogène sur saphir C. Nous avons également remarqué que l'orientation, le paramètre de maille (YSZ (111)) et la qualité du film sur saphir C étaient plus sensibles aux variations des conditions de croissance et préparation du substrat. Il semble donc que l'orientation et la qualité du film sont dans un cas (saphir C), principalement dépendantes de l'interface avec le substrat, et dans l'autre (saphir R) dépendantes des énergies de surfaces ou vitesse de croissance des différents plans.

Les résultats prometteurs de la croissance d'YSZ sur saphir C discutés précédemment nous ont amenés à choisir ce substrat pour poursuivre l'étude des mécanismes de croissance de l'YSZ.

Le tableau 2.3 résume les paramètres optimisés que nous avons utilisés pour la croissance d'YSZ (001) sur saphir C.

Substrat	Préparation	P(O ₂)	Température	Fréquence	Fluence	Surface
Saphir C	#3	30 mtorr	750°C	5 Hz	1.9 J/cm ²	1 x 1,8 mm ²

TABLEAU 2.3 – Sauf mention contraire, les paramètres indiqués ont été utilisés lors de la croissance d'YSZ sur saphir dans la suite de mon travail de thèse.

2.4 Direction de croissance sur saphir C

Nous avons vu dans la partie précédente qu'après optimisation d'un certain nombre de paramètres de croissance, le saphir C s'est révélé comme le meilleur candidat pour la croissance d'YSZ. La partie suivante est consacrée au contrôle de l'orientation et à la caractérisation en épaisseur des films d'YSZ déposés sur saphir C.

2.4.1 Pression de gaz pendant le dépôt

L'effet de la pression de gaz sur l'énergie cinétique et la diffusion des particules pendant le dépôt ont déjà été évoqué dans le chapitre 1. Un grand nombre d'études ont déjà montré de nombreux résultats concernant l'orientation d'YSZ sur saphir C pour différentes pressions d'oxygène dans l'enceinte. Pour vérifier les mécanismes avancés nous avons produit plusieurs couches minces d'YSZ sous différentes atmosphères d'oxygène complétée ou non avec de l'argon. En vue de comparer nos résultats avec la littérature [23, 24], les substrats utilisés ici n'ont pas été préparés selon la recette #3 mais seulement dégraissés avec de l'éthanol et acétone. Ainsi l'orientation n'est plus influencée par le recuit du substrat mais seulement par l'atmosphère pendant le dépôt.

Certains auteurs ont démontré que la croissance des grains d'YSZ (001) ne peut se produire que lorsque la pression d'oxygène est assez élevée. L'interaction du plasma avec l'oxygène permettrait la formation des liaisons Y-O ou Zr-O nécessaires à la nucléation des grains d'YSZ orientés selon (001) [25].

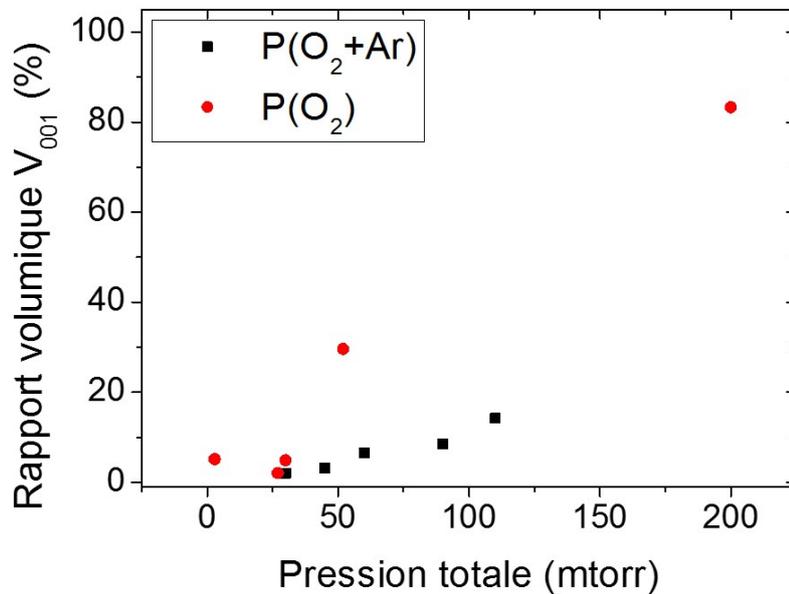


FIGURE 2.16 – Influence de l'atmosphère sur l'orientation d'YSZ sur saphir C. Les points rouges correspondent aux films déposés dans une atmosphère d'oxygène seulement et les carrés noirs dans une atmosphère composée de 30 mtorr d'oxygène et d'argon.

Pour permettre d'interpréter l'effet d'un paramètre sur l'orientation des grains, nous allons tout d'abord définir un rapport volumique entre les deux orientations en tenant compte de leur différent pouvoir de diffusion. Ce rapport volumique V_{001} représentera le volume des grains cristallisés dans la direction de croissance [001] par rapport au volume total cristallisé. Il n'y a que deux orientations de croissance d'YSZ et la diffraction dans la direction [001] est 4 fois moins intense que celle dans la direction [111]. Nous pouvons donc écrire $V_{001} = 4 \int I_{002} / (\int I_{111} + 4 \int I_{002})$, équivalent au facteur de Lotgering, qui permet d'estimer l'orientation préférentielle d'un film [26]. Lorsque $V_{001} = 100\%$ tout le volume d'YSZ cristallisé est orienté selon (001) alors que si $V_{001} = 0\%$ alors tout le volume d'YSZ cristallisé est orienté selon (111). Ce volume sera calculé expérimentalement avec l'aire intégrée sous les pics de diffraction X (111) et (002) d'YSZ après soustraction du fond continu.

La figure 2.16 présente ce rapport volumique en fonction de la pression totale. Pour la première série d'échantillons, le gaz n'est constitué que d'oxygène (points rouges) et pour la deuxième série, l'atmosphère est composée d'un mélange de 30 mtorr d'oxygène avec un gaz inerte, de l'argon. Nous pouvons observer qu'à partir de 30 mtorr de pression de gaz réactif (oxygène), la quantité de grains d'YSZ orientés selon (001) augmente avec la pression d'oxygène. Cette transition n'apparaît pas lorsque la pression d'oxygène est maintenue fixe à 30 mtorr et que la pression totale augmente par l'ajout d'argon dans l'enceinte. C'est donc bien la quantité de gaz réactif dans l'enceinte, en accord avec Dai et al. [25], et non la pression totale, qui permet la croissance des grains d'YSZ selon (001). Même si le rôle de l'oxygène

dans l'orientation des films est claire, il faut néanmoins faire attention dans l'interprétation des évolutions de l'orientation du film en fonction de la pression totale. En effet, lorsque la pression totale dans l'enceinte lors du dépôt augmente, la vitesse de dépôt d'YSZ diminue et les films sont moins épais. L'épaisseur du film pourrait donc être un autre facteur responsable de l'évolution observée.

Il semble également possible de stabiliser l'orientation (111) à faible pression d'oxygène ($P < 30$ mtorr). Cependant une pression d'oxygène trop faible pourrait induire des pertes optiques dues aux lacunes d'oxygène trop importantes. Il est donc nécessaire de trouver un autre paramètre de croissance pour pouvoir stabiliser de manière reproductible l'orientation (111) d'YSZ sur saphir C.

Nous avons déjà discuté de l'importance de l'interface entre l'YSZ et le saphir dans l'orientation du film. Le recuit des saphirs C à l'air avait permis de stabiliser l'orientation (001), c'est donc naturellement que nous nous sommes tournés vers un autre type de recuit pour la stabilisation de l'orientation (111) d'YSZ.

2.4.2 Stabilisation de l'orientation (111)

Dans l'objectif de stabiliser l'orientation (111) d'YSZ, nous avons développé une autre préparation des substrats #4 de saphir C : recuit sous atmosphère d'azote à 1200°C pendant 4 heures. Cette préparation #4, décrite précédemment tableau 2.2, permet une mise en condition des substrats reproductibles mais différentes du recuit sous air (avec oxygène).

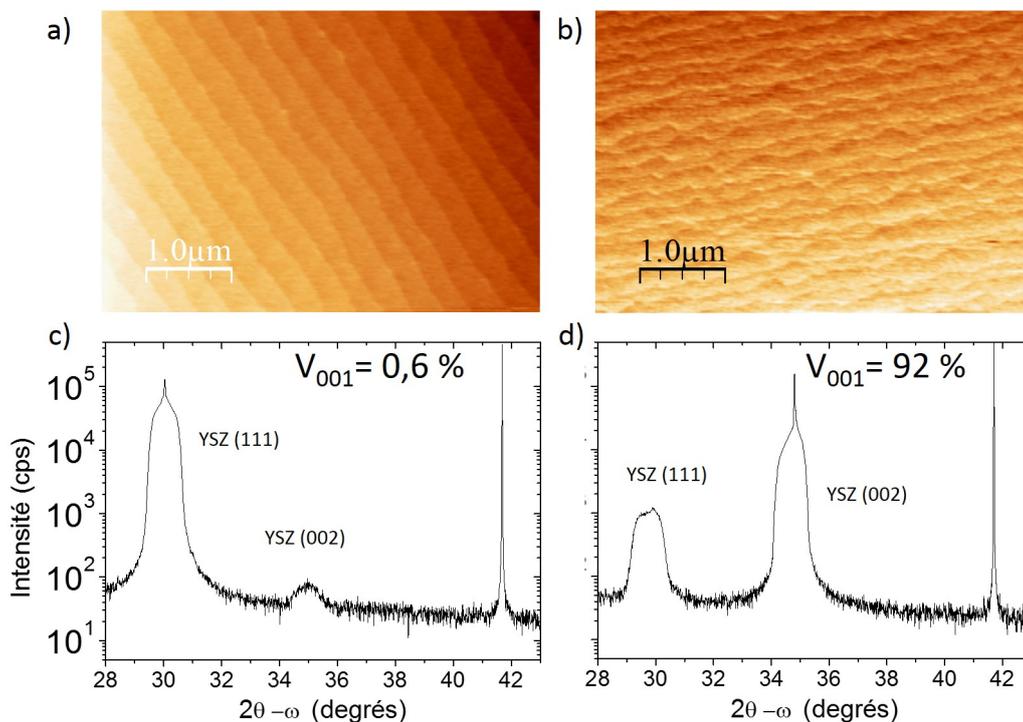


FIGURE 2.17 – Le recuit sous azote a) conduit en général à une surface où les marches sont parallèles et hautes de $0,2$ nm alors que le recuit à l'air b) permet aux marches de facetter. Ces deux types de recuit permettent chacun de stabiliser soit l'orientation (111) d'YSZ pour le recuit sous azote c) soit l'orientation (001) d'YSZ pour le recuit sous air d).

Les images AFM des substrats ainsi traités sont comparées figure 2.17 aux substrats recuit sous air (recette #3). Alors que le recuit sous air b) conduit à une surface

où les marches atomiques facettent, le recuit sous azote a) permet en général l'obtention d'une surface dont les bords de marches restent parallèles d'une hauteur constante de 0.2 nm. Comme déjà discuté précédemment, le facettage des bords de marches pourraient provenir d'une différence de température ou durée de recuit. Les substrats traités par la recette #3 et #4 sont en effet préparés dans deux fours différents.

D'après les scans XRD $\omega - 2\theta$ (figure 2.17 c) et d)) nous remarquons également que l'orientation du film est presque intégralement renversée en passant de $V_{001} = 94\%$ pour le substrat préparé selon #3 à $V_{001} = 0,6\%$ pour celui préparé selon #4. La composante fine du pic de diffraction est néanmoins maintenue d'une orientation à l'autre.

L'origine de la différence de topologie de surface des substrats et son rôle sur l'orientation d'YSZ n'a pas fait l'objet d'une étude poussée car elle sortait du cadre de cette thèse. Cependant au vu de la forte influence du recuit et de la topologie des substrats sur l'orientation, il semblerait que la direction de croissance soit déterminée à l'interface avec le saphir aux premiers stades de croissance. Les différents recuits pourraient modifier les liaisons pendantes et/ou la terminaison chimique de surface des substrats, favorisant l'une ou l'autre des orientations. C'est pour cela que la suite de l'étude est tournée vers la caractérisation des orientations en fonction de l'épaisseur du film puis sur les possibles accords de réseau à l'interface entre l'YSZ et le saphir C.

2.4.3 Orientation et qualité du film d'YSZ avec l'épaisseur

L'épaisseur des films est un paramètre très important qu'il est nécessaire de connaître avec précision pour la conception des structures photoniques. De même, la qualité cristalline du film est également primordiale pour avoir de faibles pertes optiques. Il est donc important de connaître l'évolution de la qualité et de l'orientation des films en fonction de l'épaisseur.

La rapport volumique V_{001} est représenté en fonction de l'épaisseur pour deux jeux d'échantillons selon le type de recuit du substrat avant dépôt figure 2.18.

Le recuit à l'air des substrats permet d'orienter principalement les grains d'YSZ selon (001) avec des rapports volumiques pouvant aller jusqu'à $V_{001} = 99\%$ pour des épaisseurs de film comprises entre 50 et 500 nm. Ce rapport volumique n'atteint cependant jamais 100%, indiquant la présence résiduelle de grains d'YSZ orientés selon (111). Le recuit des substrats sous azote permet au contraire d'orienter majoritairement les grains selon (111). Les rapports volumiques atteignent $V_{001} = 0\%$ pour des films dont l'épaisseur est inférieure à 300 nm. Les films plus épais voient par contre leur rapport volumique augmenté pour atteindre $V_{001} = 50\%$ à 480 nm d'épaisseur. Cette transition autour de 350 nm trouve probablement son origine dans une différence d'énergie de surface entre les deux orientations ou à cause de l'énergie élastique emmagasinée dans le film.

L'étude des largeurs à mi hauteur des pics de diffractions figure 2.19 a permis de confirmer la présence d'une transition autour des épaisseurs de 300-350 nm d'YSZ. La mesure de la largeur des pics de diffraction, acquis en configuration triple axes, a été faite sur les pics principaux : YSZ (002) pour les films déposés sur saphir recuit à l'air et YSZ (111) pour les films déposés sur saphir recuit sous azote.

Même si les largeurs en $2\theta - \omega$ restent globalement stables pour les deux orientations (entre $0,03^\circ$ et $0,2^\circ$), elles trouvent leur minimum autour des épaisseurs de 300

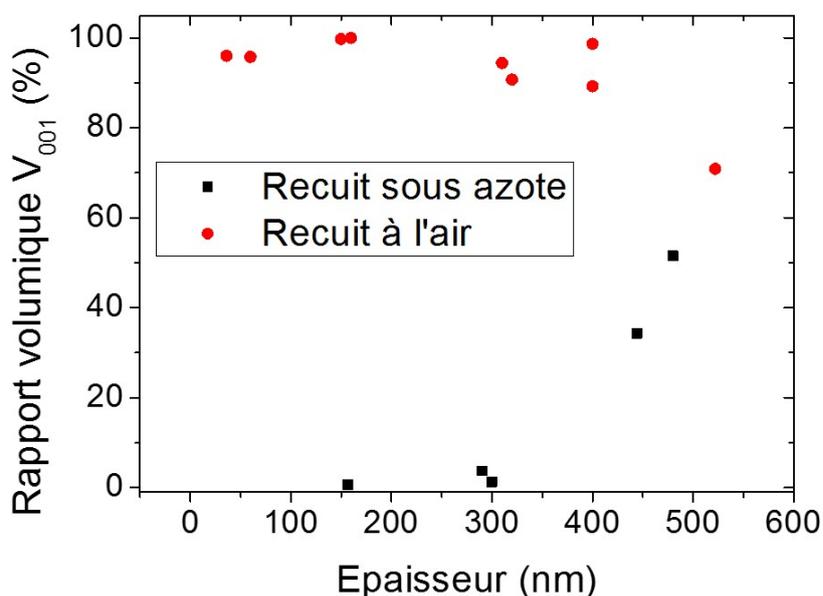


FIGURE 2.18 – Rapport volumique d'YSZ (001) en fonction de l'épaisseur pour deux préparations de substrats différents. Le recuit du saphir à l'air stabilise la direction de croissance d'YSZ [001] et le recuit sous azote la direction [111] pour une épaisseur inférieur à 300 nm.

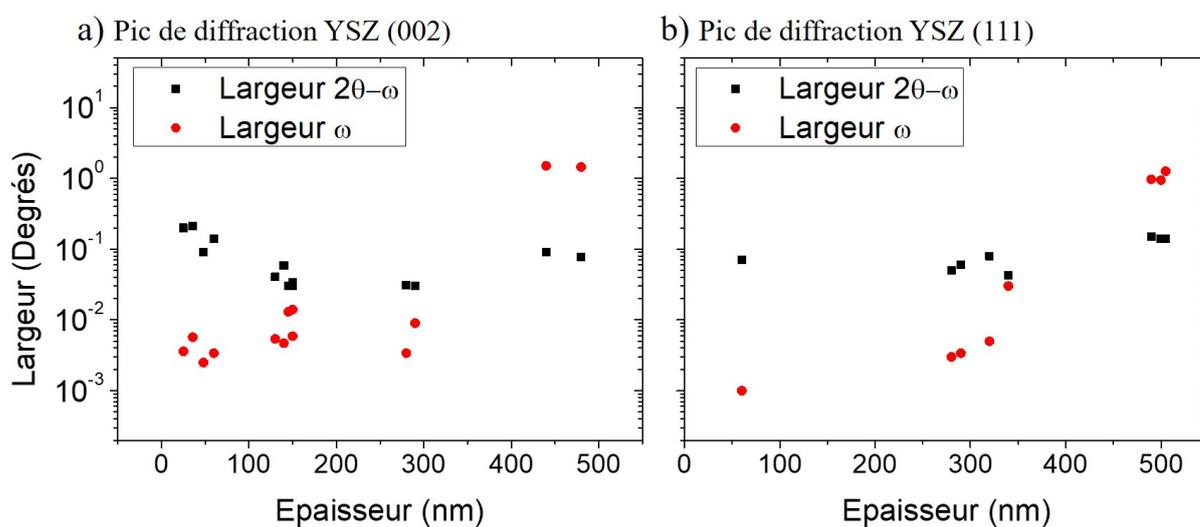


FIGURE 2.19 – Largeur $2\theta - \omega$ (points noirs) et ω (points rouges) du pic de diffraction représentatif de l'orientation principale du film : YSZ (002) pour les dépôts sur saphir recuits à l'air et YSZ (111) pour les dépôts sur saphir recuits sous azote. Dans les deux cas, il apparaît une transition autour des 300 nm d'épaisseur d'YSZ après laquelle la largeur des rocking curves augmente largement.

nm. Les contraintes d'interfaces pour les films fins, en particulier les grains orientés selon (111) pour lesquels le paramètre de maille a été mesuré jusqu'à 5,196 Å (1% de déformation par rapport aux fiche ICCD), et la forte mosaïcité observée pour les films très épais pourraient être responsables de l'élargissement des pics à faibles et grandes épaisseurs. Cette mosaïcité est justement mesurée par les largeurs des pics obtenus au cours des scans ω . Pour les deux orientations la mosaïcité semble augmenter avec l'épaisseur. Ces largeurs sont de l'ordre de 0,002° en dessous de 300 nm et jusqu'à 1° au dessus de 400 nm pour les pics (111) et (002).

Cette transition de la qualité cristalline des films autour de 350 nm est d'une grande importance puisqu'elle pourrait définir également une transition dans les pertes optiques d'absorption.

2.4.4 Taux d'oxyde d'yttrium dans la cible d'YSZ

Nous avons vu que la direction de croissance d'YSZ sur saphir C pouvait être contrôlée par la préparation des substrats avant dépôt. L'orientation (001) est stabilisée par un recuit à l'air des substrats et l'orientation (111) par un recuit sous atmosphère d'azote.

La concentration en yttrium dans les cibles d'YSZ ne semble pas jouer un rôle majeur. Les scans de diffraction X $\omega - 2\theta$ figure 2.20 présentent en effet les mêmes caractéristiques que ce soit pour la cible contenant 8 ou 15 %mol d'oxyde d'yttrium pour les deux préparations #3 et #4 du substrat.

Le paramètre de maille change en accord avec la théorie pour passer de $a_{8\%} = 5,149 \text{ \AA}$ à $a_{15\%} = 5,160 \text{ \AA}$ pour le pic de diffraction principale YSZ (002) (substrat recuit à l'air) et de $a_{8\%} = 5,174 \text{ \AA}$ à $a_{15\%} = 5,196 \text{ \AA}$ pour le pic de diffraction YSZ (111) (substrat recuit sous azote). Nous remarquons encore une fois que les grains d'YSZ (111) sont plus sujets aux contraintes (tension), probablement en raison de leur position dans le film à l'interface.

La caractérisation des relations d'épitaxie des différents types de grains et leur position dans le film fait l'objet de la partie suivante.

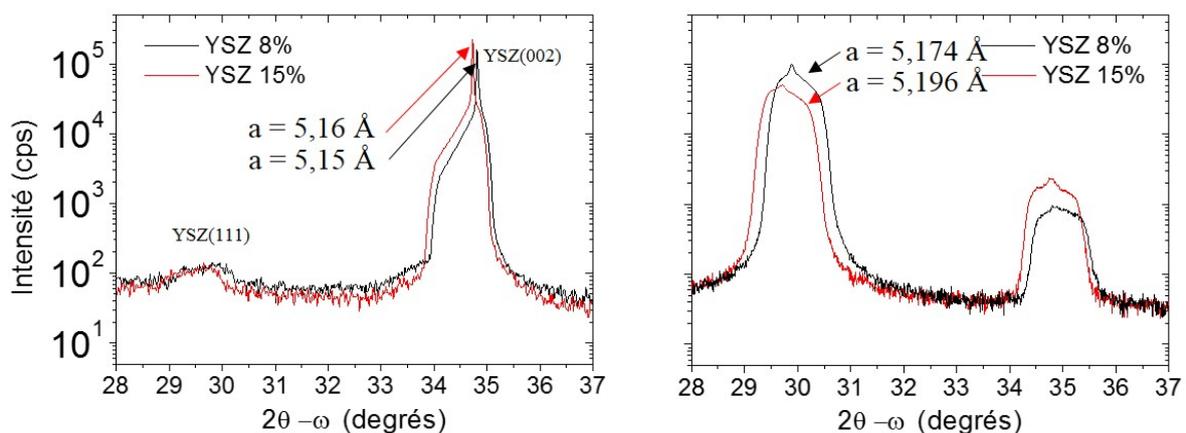


FIGURE 2.20 – Diffraction X d'YSZ 8 et 15% sur saphir C. a) Le substrat est recuit à l'air avant dépôt, b) le substrat est recuit sous azote avant dépôt. L'orientation peut donc être contrôlée par les même méthodes pour les deux concentrations 8 ou 15 % d'oxyde d'yttrium dans la matrice YSZ.

2.5 Relations d'épitaxie

2.5.1 L'orientation des grains dans le plan par diffraction X

L'orientation dans le plan des couches minces d'YSZ par rapport aux substrats de saphir (R et C) a été déterminée par diffraction X sur des plans inclinés en condition symétrique ou asymétrique. Ces relations d'épitaxie ont été confirmées par nos observations en microscopie électronique en transmission et/ou par diffraction X en incidence rasante sur les plans perpendiculaires à la surface.

Saphir R

Nous rappelons que le YSZ déposé sur saphir R présente une seule orientation de croissance normale selon (001). Les premiers scans φ sur des plans inclinés d'YSZ et de saphir ont été effectués en conditions symétriques. Le résultat présenté figure 2.21a) permet une première identification des relations d'épitaxie.

Les azimuts des plans (104) et (006) du saphir sont en coïncidence avec les azimuts des plans (202) d'YSZ et les mesures de diffraction en incidence rasante 2.21b) sur les couches d'YSZ révèlent que l'oxyde ne possède qu'une seule orientation dans le plan. Les plans YSZ (220) perpendiculaires à la surface sont en effet représentés quatre fois en accord avec la symétrie d'orientation A4 de ces plans dans les grains d'YSZ (001).

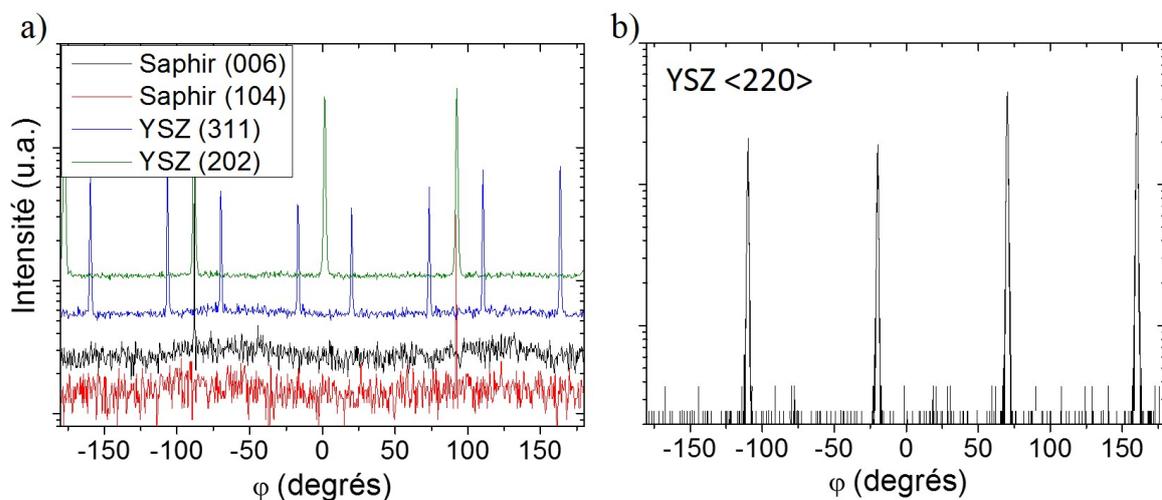


FIGURE 2.21 – a) Scan XRD φ d'YSZ sur saphir R. Les diffractogrammes sont décalés verticalement pour une meilleur lisibilité. b) Scan φ GIXRD des plan (202) du YSZ.

La figure de pôles correspondante figure 2.22 représente les plans sondés dans l'YSZ (rouge) et le saphir (noir). Alors que les plans inclinés utilisés en XRD sont représentés par des points à l'intérieur du cercle, les plans sondés en GIXRD perpendiculaires à la surface se situent sur la circonférence. Cette figure est accompagnée d'une vue orientée de la surface du saphir R et de l'YSZ (001). Nous pouvons remarquer sur cette figure 2.22 que les plans d'YSZ(0-10) et saphir(1-210) représentent l'unique direction commune entre le film et le substrat.

Cette relation d'épitaxie est confirmée par les scans $2\theta - \chi$ en incidence rasante dans les 8 directions du plan <100> et <110> du YSZ. Les scans présentés à gauche de la figure 2.23 ont été acquis selon les 4 azimuts dans le plan <100> d'YSZ. Les

YSZ (001) sur saphir R

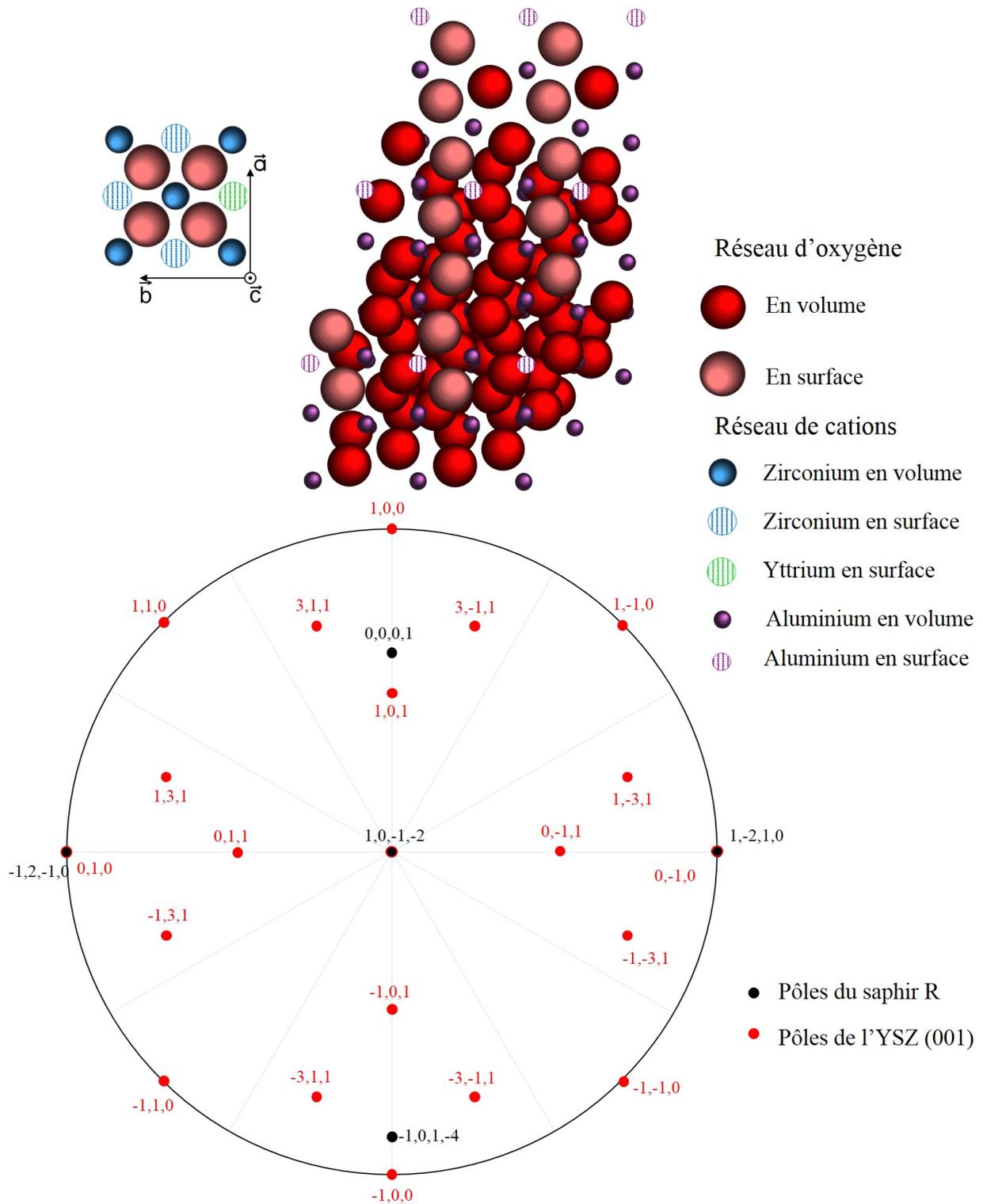


FIGURE 2.22 – Figure de pôles d'YSZ (001) sur saphir R orientées selon les résultats de diffraction X. L'unique coïncidence s'établit dans la direction des plans d'YSZ(0-10) et de saphir(1-210). Les représentations au-dessus correspondent aux surfaces orientées d'YSZ (001) sur saphir R.

scans de droites ont été effectués sur les quatres azimuts dans le plan $\langle 110 \rangle$ du YSZ. L'unique coïncidence en accord avec les mesures précédentes peut s'écrire :

$$\text{YSZ}(0-10) // \text{Saph}(1-210) \quad (2.16)$$

YSZ(001) sur saphir R

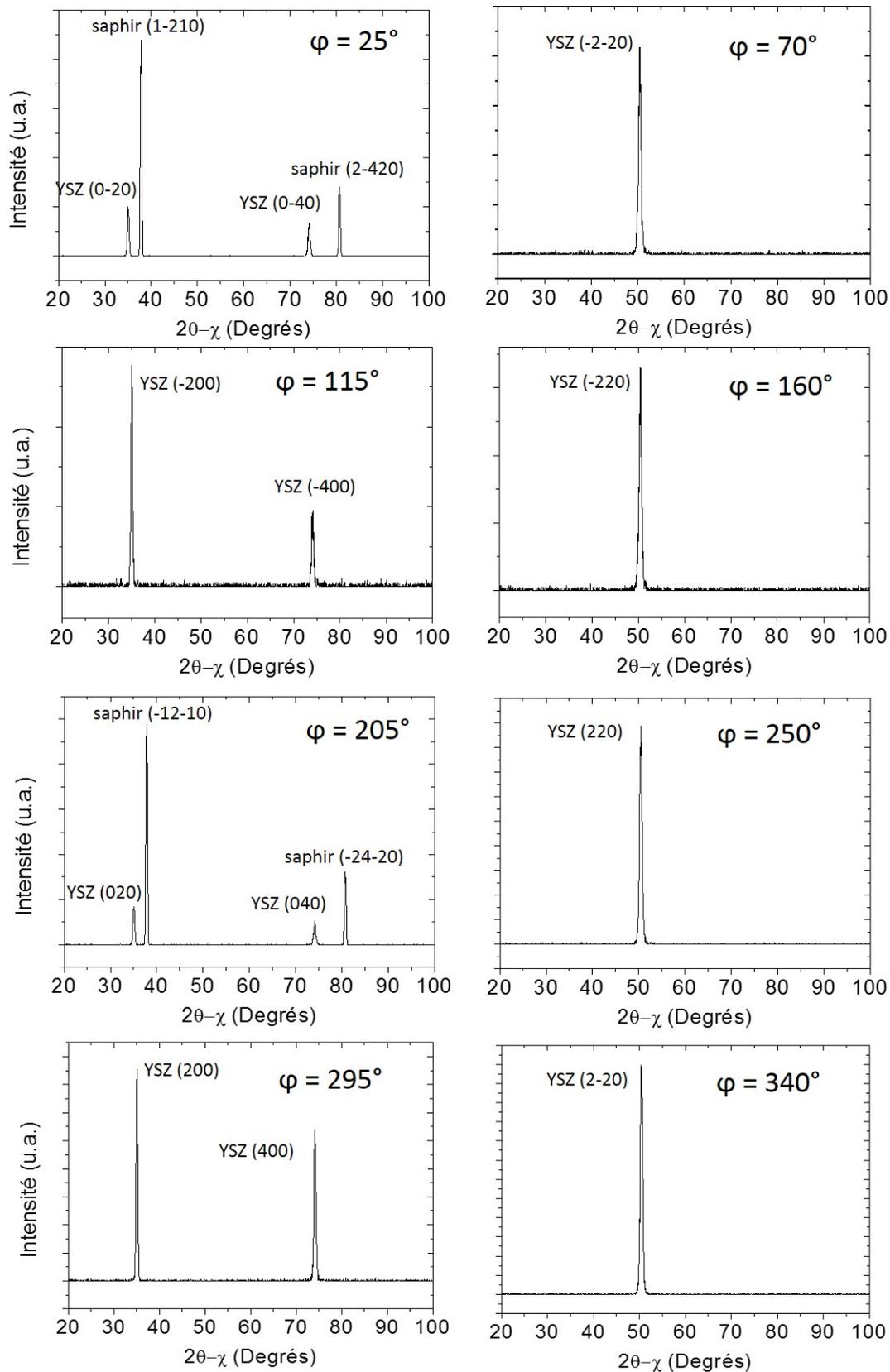


FIGURE 2.23 – Scans GIXRD $2\theta - \chi$ en incidence rasante sur les familles de plan $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ perpendiculaires à la surface d'YSZ (001) sur saphir R en fonction de l'azimut φ .

YSZ (111) et saphir C

Nous avons procédé de la même manière pour déterminer l'orientation dans le plan d'YSZ par rapport au saphir C. Dans ce cas les films d'YSZ présentent deux types de grains selon la direction de croissance (001) ou (111). L'étude de l'orientation des grains d'YSZ (111) a été faite sur plusieurs échantillons dont la couche mince est orientée principalement selon (111) entre 40 et 300 nm d'épaisseur (préparation du substrat #4, cf. 2.3.1).

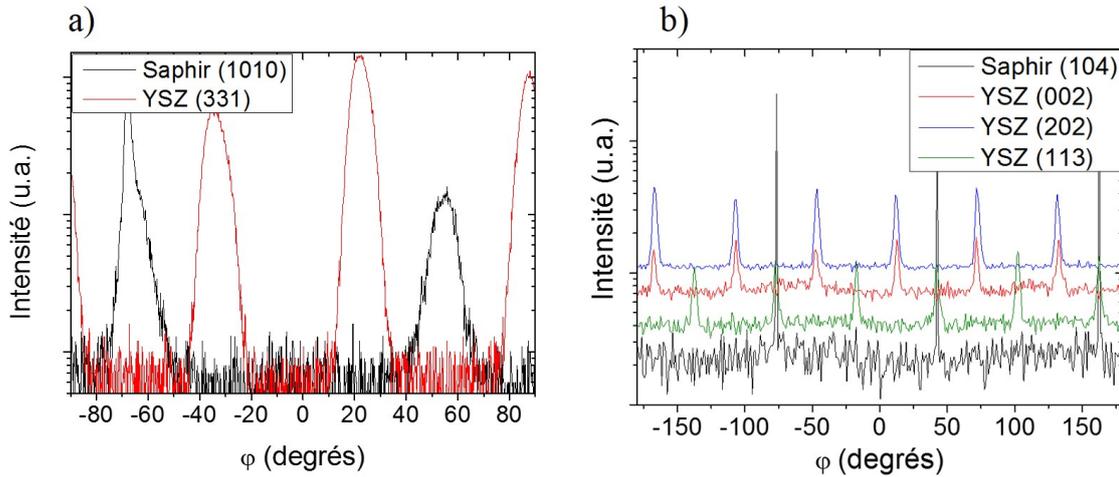


FIGURE 2.24 – Scans ϕ en a) condition asymétrique sur 180° et b) condition symétrique sur 360° d'YSZ (111) sur saphir C.

Les scans ϕ en condition asymétrique et symétrique figure 2.24 présentent respectivement 3 pics d'YSZ (331) sur 180° et 6 pics d'YSZ (202) sur 360° . La symétrie d'orientation de ces plans dans les grains d'YSZ (111) n'est que A_3 , nous ne devrions donc faire diffracter que 3 plans sur 360° or nous en observons 6. Ceci s'explique par la présence de deux orientations dans le plan (deux variants) des grains d'YSZ (111), séparées de 60° .

Les deux figures de pôles correspondantes aux deux variants dans le plan du YSZ sont représentées figure 2.26. Nous avons également reporté sur cette figure les surfaces orientées correspondantes au saphir C et aux deux variants d'YSZ séparés de 60° .

Les scans $2\theta - \chi$ et ϕ réalisés en GIXRD figure 2.25 réalisés aux azimuts des plans (110) et (100) du saphir confirment bien les directions communes entre YSZ (111) et le saphir C. Les relations d'épitaxie entre les grains d'YSZ (111) et le saphir C sont donc :

$$\begin{array}{l|l}
 \text{Variant 1} & \text{YSZ}(10-1)//\text{Saph}(1-100) \\
 & \text{et tourné de } 60^\circ \\
 \text{Variant 2} & \text{YSZ}(01-1)//\text{Saph}(1-100)
 \end{array} \tag{2.17}$$

L'existence de ces deux variants, en accord avec [25], n'est pas surprenante car ils correspondent aux deux manières d'empiler les plans (111) de la structure cubique à face centrée d'YSZ $ABCABCABC\dots$ ou $CBACBACBA\dots$. La différence entre les plans A et C étant justement une rotation de 60° .

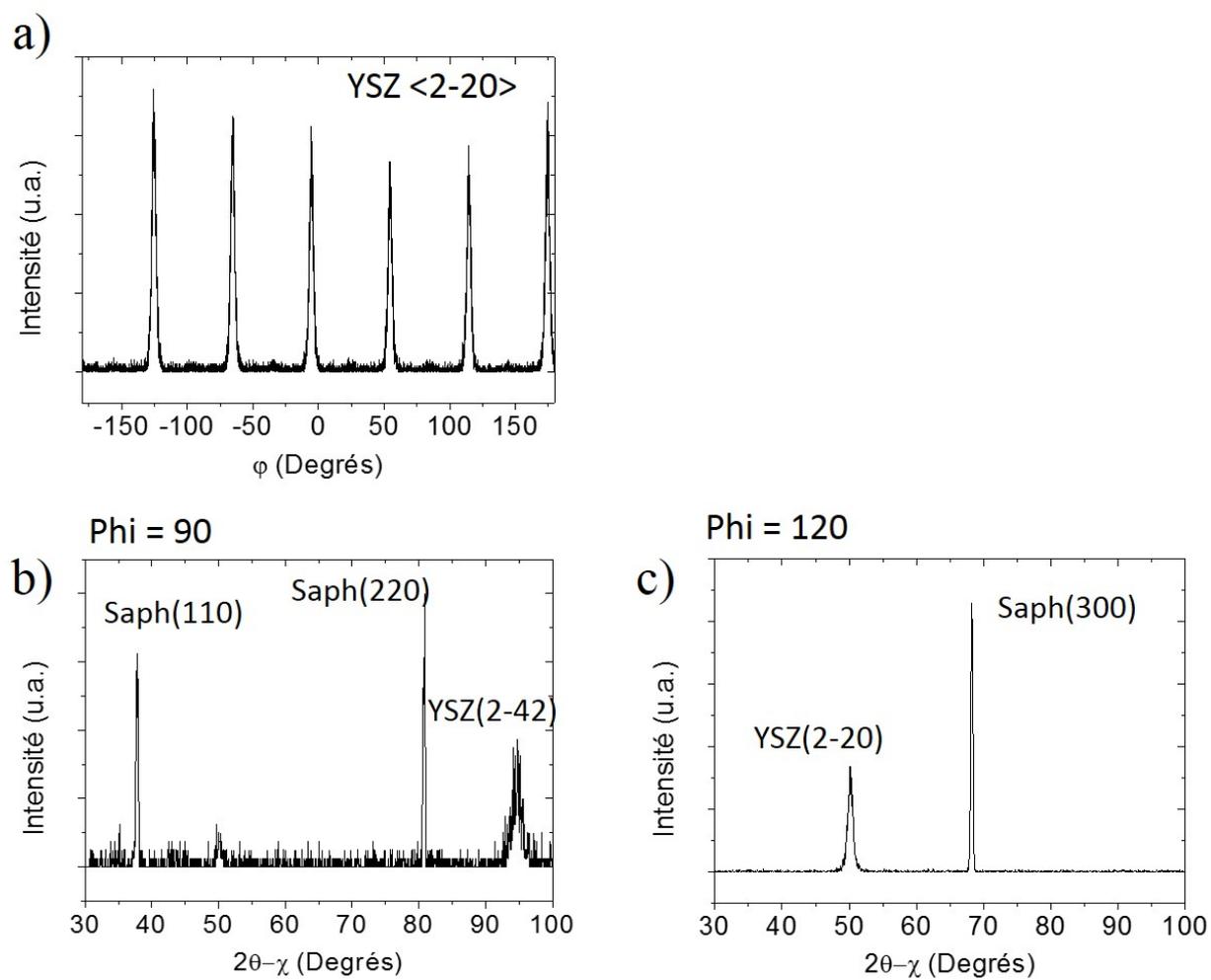


FIGURE 2.25 – GIXRD des grains (111) d'YSZ sur saphir C. a) Scan ϕ sur la famille de plans $\langle 2-20 \rangle$ d'YSZ. b) et c) scans $2\theta - \chi$ aux azimuts des plans (110) et (100) du saphir C.

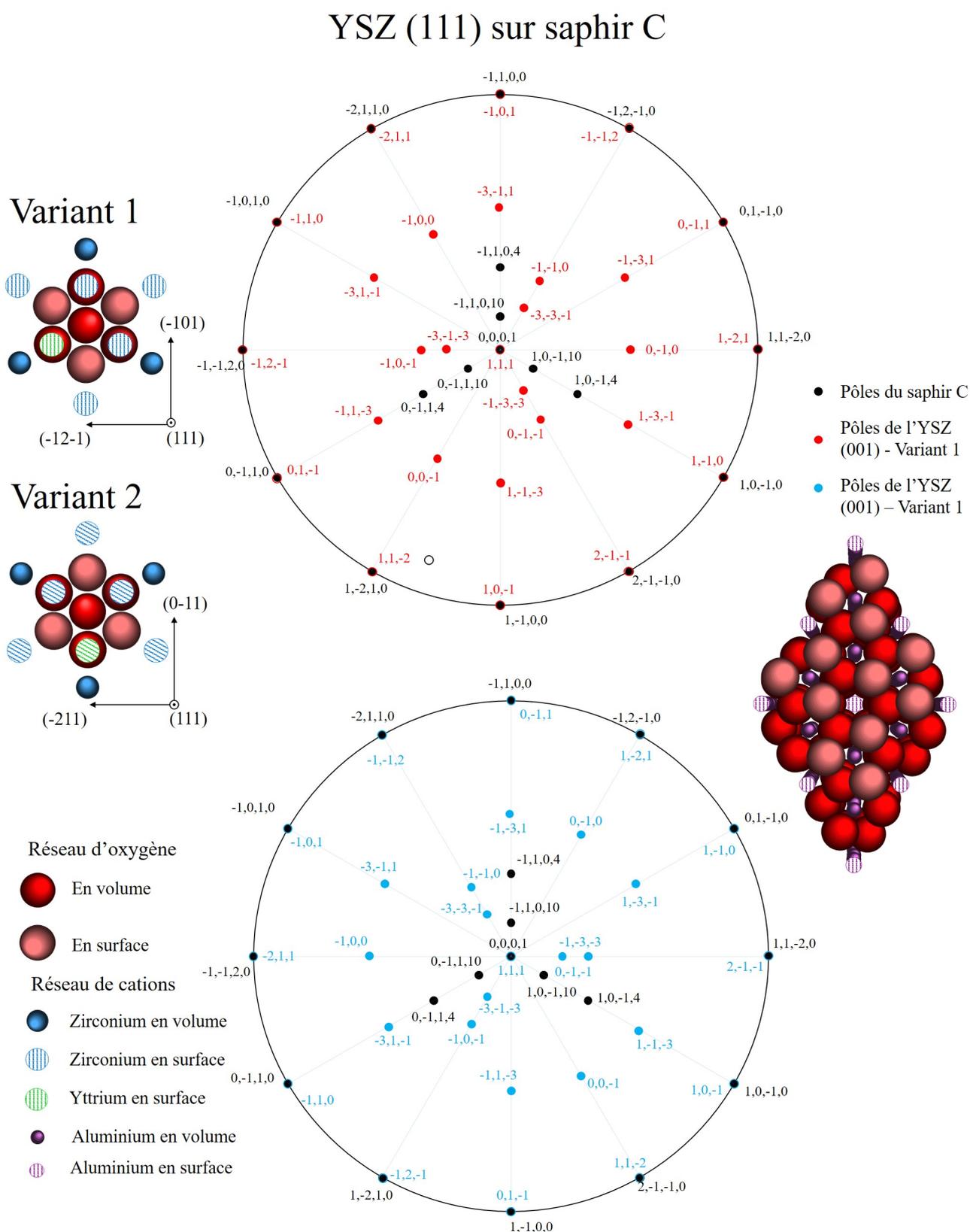


FIGURE 2.26 – Figure de pôles et représentation des deux variants d'YSZ (111) sur saphir C. La présence des deux variants correspond aux différences d'empilements de la structure à faces centrées.

YSZ (001) et saphir C

L'orientation des grains d'YSZ (001) a été étudiée sur plusieurs échantillons dont la couche mince est orientée principalement selon (001) et l'épaisseur comprise entre 100 et 300 nm (préparation du substrat #3, cf 2.4.2).

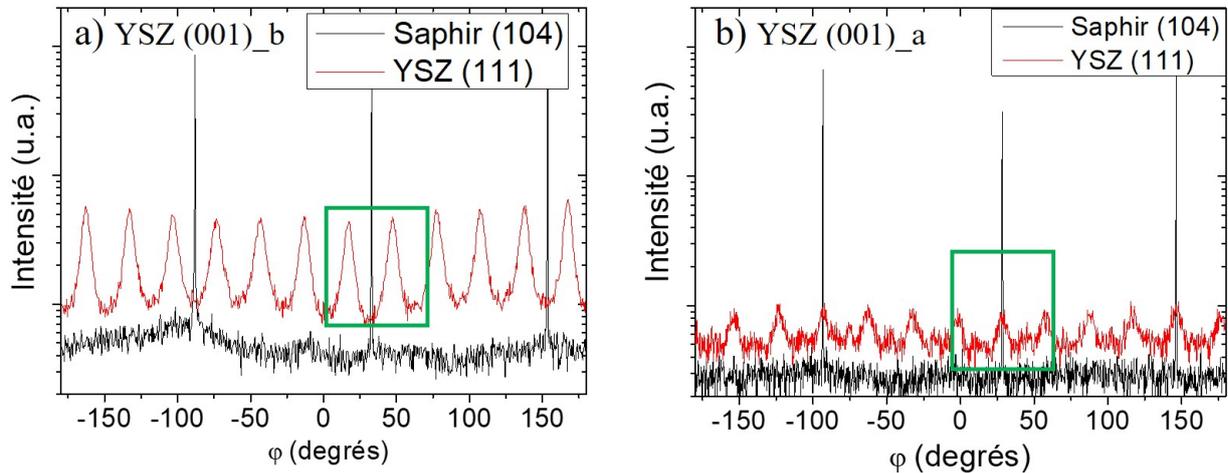


FIGURE 2.27 – Scans φ symétriques des grains YSZ (001) sur saphir C. a) Substrat recuit à l'air et b) substrat recuit sous azote. 12 pics de diffractions au lieu des 4 attendus sont observés. L'intensité de diffraction pour les échantillons dont le substrat est recuit sous azote est faible car les grains d'YSZ (001) sont dans ce cas minoritaire (les grains d'YSZ (111) sont majoritaires).

La diffraction X sur des plans inclinés a permis de mettre en évidence une différence d'orientation dans le plan entre les grains d'YSZ (001) déposés sur saphir recuit à l'air et sous azote (même si sur les substrats recuits sous azote les grains d'YSZ (001) sont minoritaires). Cette différence a ensuite été confirmée par une observation au microscope électronique en transmission présentée à la section 2.5.2.

La figure 2.27 présente les résultats issus des scans φ en condition symétrique sur deux échantillons dont le substrat a été recuit à l'air *a*) et sous azote *b*). Premièrement les 12 pics de diffractions, au lieu des 4 attendus, indique la présence de trois variants séparées de 30° . Deuxièmement, les trois variants ne semblent pas orientés de la même manière selon le recuit du substrat. Comme indiqué par le rectangle vert, dans un cas les plans (111) d'YSZ sont dans le même azimuth que les plans (104) du saphir (2.27 b) alors que dans l'autre cas ils sont séparés de 15° (2.27 a).

Les figures de pôles correspondantes sont représentées figure 2.28. La première figure de pôle (en haut) représente les variants d'YSZ (001)_a observés par XRD sur saphir recuit à l'azote (préparation #4). La figure du bas correspond aux variants d'YSZ (001)_b, favorisés lors du dépôt sur saphir recuit à l'air (préparation #3). Ces figures sont accompagnées d'une représentation des surfaces des trois variants d'YSZ (001) et du saphir C orientées.

Les orientations dans le plan des grains d'YSZ (001), déterminées par diffraction X sont :

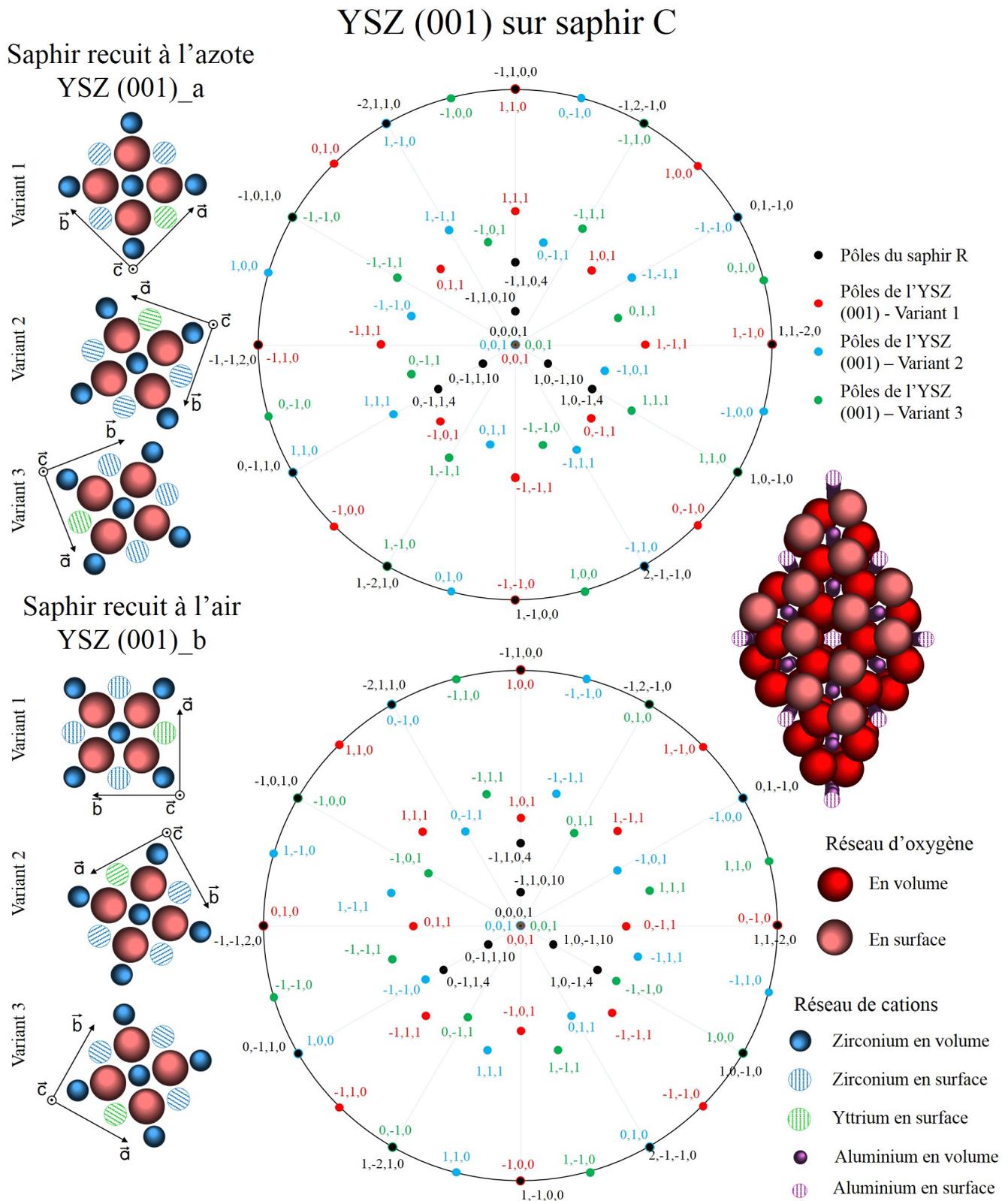
Pour les grains d'YSZ_001_a

YSZ(110)//Saph(-110) YSZ(110)//Saph(10-10) YSZ(110)//Saph(0-110)

et tourné de 45° pour YSZ_001_b

YSZ(100)//Saph(-110) YSZ(100)//Saph(10-10) YSZ(100)//Saph(0-110)

(2.18)



2.5.2 Caractérisation par microscopie électronique en transmission

Nous avons vu grâce à la caractérisation XRD qu'il existait deux types de grains d'YSZ (001) et un type de grain YSZ (111). Leur présence et proportion dans le film sont résumés tableau 2.4. Parmi les deux types de grains d'YSZ (001), le recuit à l'air permet la croissance du type b alors que le recuit sous azote le type a.

Substrat	Préparation	Grains majoritaires	Grains minoritaires
Saphir R	#3	(001)	
Saphir C	#3	(001) _b	(111) > (001) _a
Saphir C	#4	(111)	(001) _a > (001) _b

TABLEAU 2.4 – Résumé des orientations et proportions des grains d'YSZ en fonction des préparations du substrat

Les images de microscopie électronique en transmission, faites par Ludovic Largeau au C2N sur une couche mince d'YSZ déposée sur saphir C recuit à l'air, ont permis de mettre en évidence la coexistence des deux orientations (001)_a et (001)_b dans une même couche.

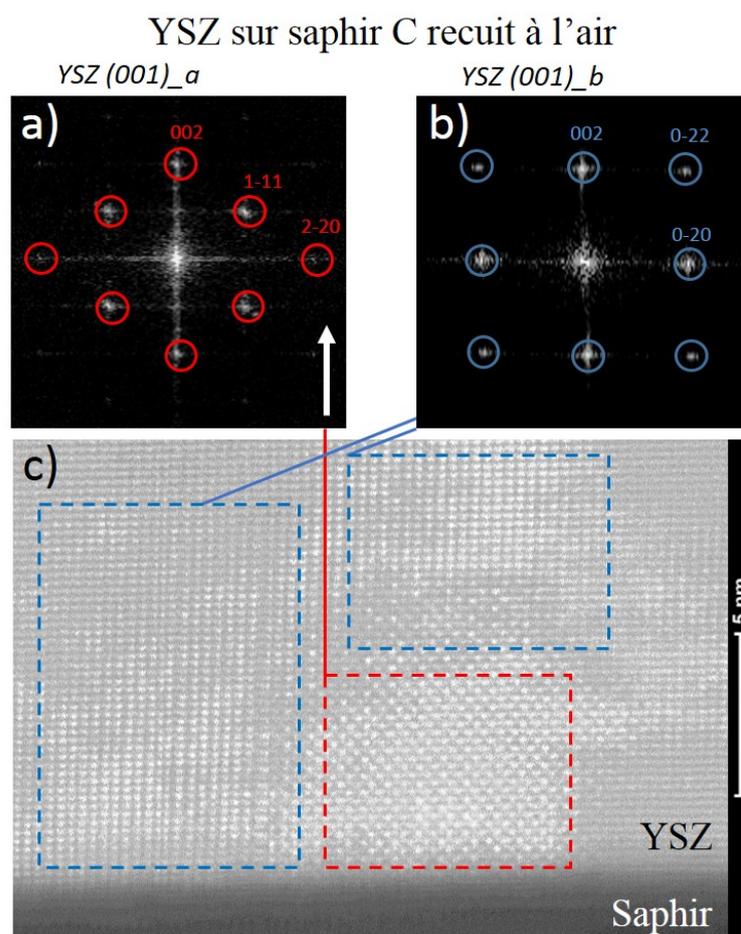


FIGURE 2.29 – Image HRSTEM de l'interface YSZ sur saphir C préparation #3). Les transformées de Fourier a) et b) révèlent deux zones à l'interface sur l'image HRSTEM c) correspondant aux deux types de grains (001) type a et b.

Les transformées de Fourier 2.29, calculées sur des images hautes résolutions HRSTEM (High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy) en mode

HAADF (High Angle Annular Dark Field) proches de l'interface, ont en effet permis d'identifier localement les deux types de grains (001). Sur cette image, le nucleus d'(001)_b s'établit à l'interface puis recouvre après seulement 7 nm le nucleus d'(001)_a.

Même si les images en microscopie électronique révèlent la coexistence des deux types d'YSZ (001) ((001)_a et (001)_b) dans une même couche, l'analyse moyenne par diffraction X nous a montré que l'un des deux est favorisé selon le recuit du substrat. Lorsque le substrat est recuit à l'air ce sont les variants d'YSZ (001)_b qui sont promus alors que dans le cas du recuit sous azote ce sont les variants d'YSZ (001)_a qui sont dominants (par rapport aux grains YSZ (001)_b).

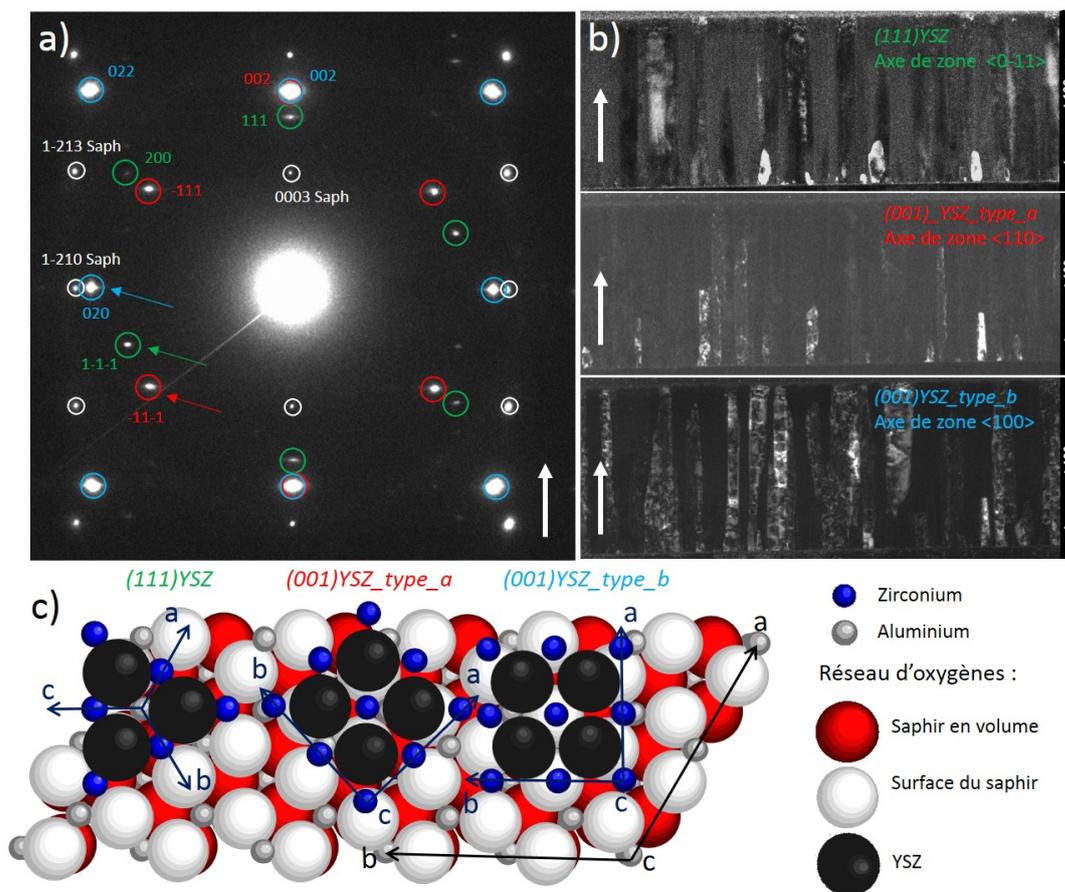


FIGURE 2.30 – a) Diffraction électronique d'un film d'YSZ (250 nm) déposé sur saphir C recuit à l'air (recette #3). b) La technique SAED permet de mettre en lumière sur les images Dark Field (DF) la position des trois types de grains d'YSZ (111) en vert, (001)_a en rouge et (001)_b en bleu. Les tâches de diffraction utilisées sont indiquées par une flèche de la même couleur sur a). c) Représentation schématique de l'un des variants de chaque type de grains orientés sur saphir C. La direction de croissance est indiqué par une flèche blanche.

Les positions dans l'épaisseur de la couche des grains d'YSZ (111), (001)_a et (001)_b ont pu être déterminées grâce à l'analyse de l'intensité de certaines tâches de diffraction électronique par la technique SAED (Selected Area Electron Diffraction). Cette caractérisation a été faite sur un film d'YSZ épais de 250 nm déposé sur un substrat recuit à l'air. Les zones révélées en clair ne représentent qu'un seul variant de chaque type de grains. Il apparaît que les grains orientés (111) commencent leur croissance dès l'interface et continuent jusqu'à 100 nm avant de s'arrêter en formant des pyramides, probablement recouverts par des grains orientés (001). Les grains

d'YSZ (001) se forment dès l'interface ((001)_a) ou à plus haute épaisseur ((001)_b) dans des structures colonnaires.

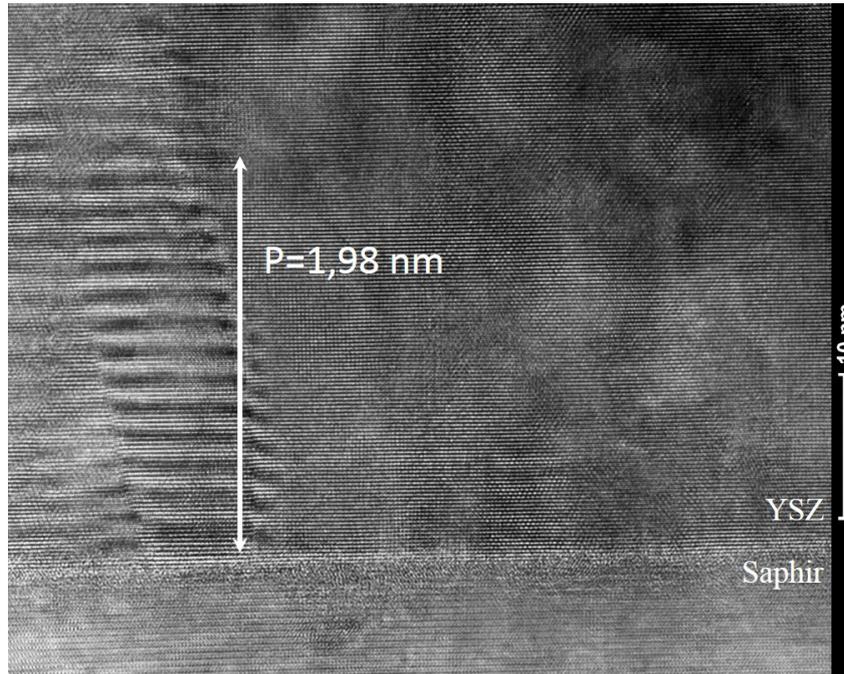


FIGURE 2.31 – Franges de Moiré à l'interface entre la couche d'YSZ et le saphir recuit à l'air. L'analyse de ces franges par le principe du vernier a permis de mettre en évidence la superposition des grains d'YSZ (111) et (001).

L'analyse des franges de Moiré figure 2.31 confirme également la superposition à l'interface des grains (111) et (001). La période de ces franges a été estimée à $P = 1,98 \text{ nm}$. En utilisant le principe du vernier, il est possible de déduire les deux réseaux impliqués dans les franges observées. D'après ce principe, une frange est observée lorsque deux réseaux de périodes d_a et d_b rentrent en coïncidence. La période des coïncidences, en considérant $d_a > d_b$, peut être calculée avec :

$$P = nd_b = (n - 1)d_a \quad (2.19)$$

où n est le rapport de coïncidence. En considérant les distances interréticulaires $d_a = d_{111} = 0,297 \text{ nm}$ et $d_b = d_{002} = 0,258 \text{ nm}$:

$$n = \frac{d_a}{d_a - d_b} = 7,62 \quad (2.20)$$

Ce qui nous permet de calculer une période de :

$$P = nd_{111} = (n - 1)d_{002} = 1,97 \text{ nm} \quad (2.21)$$

La période calculée est en accord avec celle mesurée sur la figure 2.31 confirmant la superposition à l'interface des grains d'YSZ (111) et (001).

La position des grains dans le film a pu en partie être justifiée par un modèle simple basé sur les différentes distances interatomiques (résumé tableau 2.5) entre le réseau d'oxygène de l'YSZ et celui du premier plan du saphir C. Le plus faible écart (0,8%) ainsi calculé se trouve dans la direction commune [11-2] de l'YSZ (111)

et [1-210] du saphir. Cette valeur est en accord avec la différence de paramètre de maille entre la mesure sur les grains d'YSZ (111) et la fiche ICDD (0,7%) (section 2.3). C'est sûrement grâce à ce faible désaccord que les nuclei d'YSZ (111) se forment à la surface, empêchant le rapport volumique V_{001} d'atteindre 100% même dans une condition favorable avec un substrat recuit à l'air. C'est ensuite les grains d'YSZ (001)_a qui possèdent le plus petit décalage avec 1,6% selon [1-10] et [1-210] et finalement les grains d'YSZ (001)_b avec 2,6% dans la direction [100] d'YSZ et [10-10] du saphir. Il n'est donc pas étonnant de voir plus proche de la surface les grains d'YSZ (001)_a que les grains d'YSZ (001)_b.

Grains d'YSZ	différence de réseau	Directions	Position	Préparation
(111)	0,8 %	$[11 - 2]_{YSZ} // [1 - 210]_{saph}$	Interface	#4
*(001) _a	1,6 %	$[110]_{YSZ} // [1 - 210]_{saph}$	Proche interface	#4
(001) _b	2,6 %	$[100]_{YSZ} // [10 - 10]_{saph}$	en épaisseur	#3

TABLEAU 2.5 – Différences de distance inter-atomique entre l'YSZ et le saphir à l'interface pour chaque type de grains.

En résumé, les substrats recuits sous azote conduisent à la croissance d'YSZ (111) depuis l'interface puis l'apparition des grains d'YSZ (001)_a lorsque le film devient plus épais que 300 nm. Sur les substrats recuits à l'air, les grains d'YSZ (111) sont "inhibés" ou rapidement recouverts par (001)_b. Ce dernier mécanisme est en accord avec celui proposé par Dai et al. [25] dans lequel les auteurs expliquent que les deux types de nuclei (001) et (111) se forment à l'interface mais comme les facettes (001) croissent plus vite, elles recouvrent et arrêtent les grains (111) au cours du dépôt.

2.6 Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre a permis de mettre en évidence les mécanismes de croissance d'YSZ (8 et 15 %mol.) par PLD sur saphir.

La première partie a été consacrée à la comparaison des films déposés sur deux types de substrats, saphir C et R. La caractérisation par XRD des films a révélé une qualité cristalline supérieure sur saphir C, ce qui nous a conduit à considérer seulement ce type de substrat dans la suite de l'étude. La deuxième phase d'optimisation des paramètres de croissance a montré qu'il était possible de contrôler la direction principale de croissance par la préparation du substrat avant dépôt. L'orientation et la qualité du film peuvent être dans ce cas maintenues jusqu'à une épaisseur critique de 300-350 nm. Finalement nous avons caractérisé par XRD et TEM les différents types de grains, leurs relations d'épitaxie avec le saphir et leur position dans le film. Ces résultats ont été justifiés par un modèle simple basé sur les différents accords de réseaux à l'interface.

Les couches minces d'YSZ (50<e<400 nm) sur substrats de saphir non préparés présentent deux orientations normales selon YSZ (001) et YSZ (111).

Les films déposés sur saphir R sont très majoritairement orientés selon (001) même si l'orientation (111) a pu être observée à plus basse température (700°C au lieu de 750°C). L'orientation des films sur saphir R reste dans la plupart des cas uniquement selon (001) malgré les variations des conditions de croissance et préparation du substrats avant dépôt.

Les films déposés sur saphir C sont au contraire extrêmement sensibles aux conditions de croissance et préparations du substrat. Les recuits des substrats à l'air ou sous azote avant dépôt induisent par exemple une orientation préférentielle des films selon (001) ou (111) respectivement. Ces recuits n'ont pas seulement pour effet de modifier l'orientation principale du film. Ils permettent également d'améliorer la qualité cristalline générale du film, détectée par la présence d'une composante extrêmement fine et intense du pic de diffraction selon ω (rocking curve). Le possible contrôle de l'orientation et la qualité supérieure des films déposés sur saphir C nous ont conduit à continuer l'optimisation de la croissance seulement sur ce type de substrat.

Le confinement et la propagation de lumière dans les guides d'YSZ sur saphir requièrent une épaisseur minimale. Nous avons donc étudié la qualité et l'orientation des films en fonction de l'épaisseur. Pour les deux orientations d'YSZ (001) et (111), il existe une transition autour d'une épaisseur de film de $H=300-350$ nm après laquelle la mosaïcité augmente fortement. C'est également après cette transition que l'orientation du film commence à ne plus être contrôlée par les recuits du substrat avant dépôt.

Les mesures par diffraction X sur plans inclinés et en incidence rasante (GIXRD) ont permis de déterminer les différentes orientations dans le plan des grains d'YSZ. Trois types de grains ont ainsi été caractérisés, un dont la direction de croissance est selon (111) et deux dont la direction de croissance est selon (001).

L'observation au microscope électronique en transmission a confirmé l'existence des trois types de grains et a permis de les situer dans la couche mince. En accord avec les différences de distances inter-atomiques m entre l'YSZ et le saphir, les grains d'YSZ (111) sont principalement formés à l'interface ($m = 0,8\%$). Les grains d'YSZ (001) de *type_a* sont également présents dès l'interface avec $m = 1,6\%$ mais vite recouverts par ceux du type b $m = 2,6\%$ qui se forment plus haut dans la couche.

Cette étude complète des couches minces d'YSZ déposées par PLD sur saphir pose les bases nécessaires à la fabrication et caractérisation des structures photoniques. Les différentes étapes de fabrication des guides YSZ sur saphir et leurs caractérisations optiques sont présentées dans le chapitre suivant.

Plateforme	Préparation substrat	FWHM XRD ω	FWHM XRD 2θ
Saphir R et YSZ 8% ou 15%	#3	$>0,5^\circ$	$\simeq 0,05^\circ$
Saphir C et YSZ 8%	#3	$\simeq 0,005^\circ$	$\simeq 0,05^\circ$
Saphir C et YSZ 15%	#3	$\simeq 0,005^\circ$	$\simeq 0,05^\circ$
Saphir C et YSZ 8%	#4	$\simeq 0,005^\circ$	$\simeq 0,08^\circ$
Saphir C et YSZ 15%	#4	$\simeq 0,005^\circ$	$\simeq 0,08^\circ$

TABLEAU 2.6 – Résumé des qualités des films d'YSZ, estimée par XRD, pour une épaisseur de film $H = 300$ nm, pour les différentes plateformes : substrat R ou C, YSZ 8% ou 15% utilisé dans la suite de la thèse.

2.7 Références

- [1] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, and V. Pishchik, "Properties of Sapphire," in *Sapphire*, pp. 55–176, Boston, MA : Springer US, 2009. 38, 50, 53

- [2] K. W. Kirby, *Processing of Sapphire Surfaces for Semiconductor Device Applications*. PhD thesis, The Pennsylvania State University, 2008. 38, 53
- [3] N. Nicoloso, A. Löbert, and B. Leibold, "Optical absorption studies of tetragonal and cubic thin-film yttria-stabilized zirconia," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 8, pp. 253–256, June 1992. 38
- [4] S. K. Pandey, O. P. Thakur, R. Raman, A. Goyal, and A. Gupta, "Structural and optical properties of YSZ thin films grown by PLD technique," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 6833–6836, May 2011.
- [5] S. Heiroth, R. Ghisleni, T. Lippert, J. Michler, and A. Wokaun, "Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition," *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 2330–2340, Apr. 2011. 38
- [6] "Base Lab Tools - Sapphire Optical Windows Tutorial." 38
- [7] "Yttria-stabilized Zirconium Oxide for VIS and IR-range." 38
- [8] J. H. Lambert, "I. H. Lambert... Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae," 1760. 38
- [9] I.-W. Feng, W. Zhao, J. Li, J. Lin, H. Jiang, and J. Zavada, "Correlation between the optical loss and crystalline quality in erbium-doped GaN optical waveguides," *Applied Optics*, vol. 52, pp. 5426–5429, Aug. 2013. 39
- [10] H. L. Tuller and S. R. Bishop, "Point Defects in Oxides : Tailoring Materials Through Defect Engineering," *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 369–398, Aug. 2011. 39
- [11] W. H. Bragg and W. L. Bragg, "The Reflection of X-rays by Crystals," *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 88, pp. 428–438, July 1913. 39
- [12] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 65–71, June 1969. 39
- [13] D. E. Evans and J. Katzenstein, "Laser light scattering in laboratory plasmas," *Reports on Progress in Physics*, vol. 32, pp. 207–271, Jan. 1969. 41
- [14] J. Sheffield, *Plasma scattering of electromagnetic radiation*. 1975. 41
- [15] N. Jalili and K. Laxminarayana, "A review of atomic force microscopy imaging systems : application to molecular metrology and biological sciences," *Mechatronics*, vol. 14, pp. 907–945, Oct. 2004. 48
- [16] L. D. C. Iramis, "Microscopie à force atomique," p. 29. 48
- [17] Z. Ye and X. Zhao, "Phase imaging atomic force microscopy in the characterization of biomaterials," *Journal of Microscopy*, vol. 238, pp. 27–35, Apr. 2010. 49

- [18] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, p. 013705, Jan. 2007. [49](#)
- [19] H. M. Manasevit and W. I. Simpson, "Single-Crystal Silicon on a Sapphire Substrate," *Journal of Applied Physics*, vol. 35, pp. 1349–1351, Apr. 1964. [50](#)
- [20] F. Dwikusuma, D. Saulys, and T. F. Kuech, "Study on Chemical Treatment and High Temperature Nitridation of Sapphire for III-Nitride Heteroepitaxial Growth," in *Symposium L – GaN and Related Alloys*, vol. 743 of *MRS Online Proceedings Library Archive*, 2002. [53](#)
- [21] Y. Wang, B. Chu, and Q. He, "Effects of sapphire substrates surface treatment on epitaxial ZnO thin films grown by MOCVD," *Vacuum*, vol. 82, pp. 1229–1232, June 2008. [53](#)
- [22] F. Cuccureddu, S. Murphy, I. V. Shvets, M. Porcu, H. W. Zandbergen, N. S. Sidorov, and S. I. Bozhko, "Surface morphology of c-plane sapphire (alpha-alumina) produced by high temperature anneal," *Surface Science*, vol. 604, pp. 1294–1299, Aug. 2010. [53](#)
- [23] D. K. Fork, D. B. Fenner, G. a. N. Connell, J. M. Phillips, and T. H. Geballe, "Epitaxial yttria stabilized zirconia on hydrogen terminated si by pulsed laser deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 57, pp. 1137–1139, Sept. 1990. [59](#)
- [24] X. D. Wu, R. E. Muenchausen, N. S. Nogar, A. Pique, R. Edwards, B. Wilkens, T. S. Ravi, D. M. Hwang, and C. Y. Chen, "Epitaxial yttria stabilized zirconia on (1102)sapphire for yba2cu3o7 thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 58, pp. 304–306, Jan. 1991. [59](#)
- [25] J. Y. Dai, H. C. Ong, and R. P. H. Chang, "Structural properties of yttria stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition," *Journal of Materials Research*, vol. 14, no. 04, pp. 1329–1336, 1999. [60](#), [69](#), [78](#)
- [26] F. K. Lotgering, "Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 9, pp. 113–123, Feb. 1959. [60](#)

Chapitre 3

Fabrication et caractérisation de structures photoniques en YSZ

« Gravity explains the motions of the planets, but it cannot explain who sets the planets in motion. »

Isaac Newton

Sommaire

3.1 Structures photoniques passives	84
3.1.1 Les guides d'onde et réseaux de couplage	84
3.1.2 Les structures résonnantes	88
3.2 Développement du procédé de fabrication	90
3.2.1 Les étapes de lithographie électronique	91
3.2.2 Gravure par faisceau d'ions IBE	98
3.2.3 Orientation des motifs	102
3.3 Simulations et résultats expérimentaux	103
3.3.1 Caractérisation par ellipsométrie	103
3.3.2 Pertes de propagation dans les guides d'onde YSZ sur saphir	105
3.3.3 Structures résonnantes	113
3.4 Propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre de l'YSZ	119
3.4.1 Introduction à l'optique non-linéaire	119
3.4.2 L'effet Kerr optique	120
3.4.3 La méthode de caractérisation	122
3.4.4 Préparation des échantillons YSZ sur saphir C	125
3.4.5 Non-linéarité optiques de l'YSZ : détermination du n_2^{YSZ}	129
3.5 Conclusion	130
3.6 Références	132

3.1 Structures photoniques passives

Nous avons vu dans le chapitre précédent les étapes de croissance des films d'YSZ sur saphir par ablation laser pulsé (PLD) et l'optimisation de leur qualité cristalline. La deuxième partie de mon travail de thèse a consisté à développer un procédé technologique pour la fabrication de structures photoniques en YSZ. Le développement de ce nouveau procédé ainsi que la caractérisation optique des structures YSZ sur saphir sont détaillés dans ce chapitre.

Le développement d'une nouvelle plateforme photonique passe évidemment par la démonstration de fonctions passives dont la plus élémentaire est le confinement et la propagation d'ondes électromagnétiques. Nous avons donc ciblé en premier lieu la fabrication de guides d'onde dans les films d'YSZ sur saphir. Pour une caractérisation rapide des nombreux échantillons et devant l'impossibilité de cliver ou découper le saphir, nous avons également développé des réseaux de couplage pour injecter la lumière dans les guides d'onde. Une fois les pertes de propagation dans les guides YSZ étudiés, nous avons poursuivi sur la démonstration de composants passifs plus complexes comme les structures résonantes.

3.1.1 Les guides d'onde et réseaux de couplage

Guides d'onde

Le guide optique est la brique de base pour le transport d'informations sur les puces en optique intégrée (PIC). La propagation des ondes électromagnétiques dans un guide d'onde est régit par les équations de Maxwell dont la résolution admet un nombre fini de solutions appelées modes. Lorsque les dimensions transverses des guides d'onde sont suffisamment petites pour une hauteur fixée et que le contraste d'indice de réfraction entre le coeur et l'environnement autour du guide le permet, la résolution des équations n'admet qu'une seule solution et les guides sont dits monomodes.

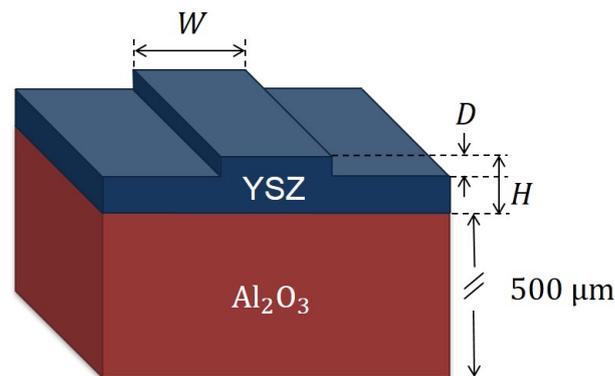


FIGURE 3.1 – Géométrie d'un guide YSZ sur saphir. Le film d'épaisseur H est gravé d'une profondeur D pour former un guide en arête de largeur W .

Les guides étudiés au cours de cette thèse sont des guides en arête, monomodes, faiblement gravés, comme représenté sur la figure 3.1. La capacité d'un guide à transmettre une information dépend des pertes de propagation de l'onde optique. Les pertes de propagation α des guides, exprimées en dB/cm, ont plusieurs origines :

La première source de pertes est l'absorption intrinsèque du matériau utilisé. Lorsque l'énergie de gap E_g est plus petite que l'énergie des photons, alors ces derniers peuvent conduire à la promotion d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi former des porteurs libres qui, à leur tour, participent à l'absorption. L'YSZ et le saphir possèdent respectivement des gaps de l'ordre de $E_g^{YSZ} = 5$ eV et $E_g^{saph} = 10$ eV. Nous ne devrions donc pas être concernés par ce mécanisme d'absorption. Par contre, les défauts dus à la croissance par PLD de l'YSZ conduisent à la formation de nouveaux états énergétiques dans le gap. Selon leur énergie, ces nouveaux états peuvent alors participer à l'absorption de l'onde électromagnétique transmise.

La deuxième source de pertes est la diffraction en volume et aux interfaces du guide. La diffraction en volume est issue des défauts de croissance comme les dislocations ou joints de grains. La diffraction aux interfaces est induite par les défauts de fabrication (i.e. rugosité), en particulier sur les flancs et sur le dessus du guide. A noter que les différences de confinement entre les modes optiques induisent une différence de sensibilité aux défauts. Le mode TM par exemple sera plus sensible aux défauts au dessus et en dessous du guide, alors que le mode TE sera plus sensible aux défauts sur les flancs.

La dernière source qui engendre des pertes de propagation apparaît lorsque le guide change d'orientation dans les virages. Deux mécanismes en sont à l'origine [1, 2] : le premier concerne la conversion non adiabatique entre le mode du guide droit et le mode du virage. Il a en effet été démontré que le mode du virage diffère de celui du guide droit et que la conversion entre les deux induisait une perte d'énergie. Pour les réduire, les courbures doivent être progressivement augmentées ou diminuées dans les virages. D'autre part, lorsque le rayon de courbure du virage est trop petit, une partie du mode devient évanescent et engendre des pertes optiques. Ce type de pertes est directement lié au rayon de courbure du guide et au confinement du mode. Pour limiter ces pertes, le rayon de courbure doit être adapté au confinement du mode optique dans le guide.

Dans le cas des guides fabriqués dans un nouveau matériau déposé par PLD, comme ici pour l'YSZ sur saphir, les pertes de propagation dans les guides droits sont principalement dues à l'absorption et à la diffraction de la lumière par les défauts formés lors de la croissance et lors de la fabrication. Nous verrons également que le mode confiné dans les guides YSZ est grand et qu'il faut donc travailler avec de larges rayons de courbure sous peine de considérablement augmenter les pertes de propagation.

Réseaux de couplage

Pour injecter la lumière d'une fibre optique dans les guides d'onde, et réciproquement, deux solutions principales existent :

La première est le couplage en bout qui consiste à aligner une fibre lentillée à chaque extrémité d'un guide sur le bord d'un échantillon préalablement découpé ou clivé. La proportion de lumière introduite dans le guide est contenue dans le coefficient de transmission des facettes du guide κ_F . Ce dernier dépend du recou-

vrement entre le mode de la fibre et du guide, du coefficient de réflexion, et de la diffraction induite par les défauts des facettes formés lors de la découpe.

La deuxième solution consiste à utiliser des réseaux de couplage [3–6]. Ces dispositifs, dont une représentation schématique est donnée figure 3.2, permettent de diffracter le mode issu d'une fibre dans un guide par l'intermédiaire d'un réseau de diffraction. Réciproquement ils permettent de diffracter le mode issu du guide dans la fibre. Ce type de réseau ne sélectionne qu'une seule composante de la polarisation du mode injecté, TE dans notre cas, et permet de caractériser l'ensemble des dispositifs d'une puce sans la découper ni la cliver. Pour que la diffraction du réseau permette effectivement l'excitation des modes optiques du guide, il faut néanmoins satisfaire le critère d'accord de phase. Pour le premier ordre de diffraction, l'équation d'accord de phase s'établit d'après la relation de Bragg

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n_{eff} - n_c \sin\theta} \quad (3.1)$$

où $\Lambda = L_{dent} + L_{esp}$ est la période du réseau avec L_{dent} la largeur des dents non gravées d'YSZ et L_{esp} la largeur de l'YSZ gravé comme représenté figure 3.2. n_{eff} et n_c sont respectivement les indices effectifs des modes dans le réseau et au dessus du réseau, et θ est l'angle de diffraction défini par rapport à la normale de l'échantillon.

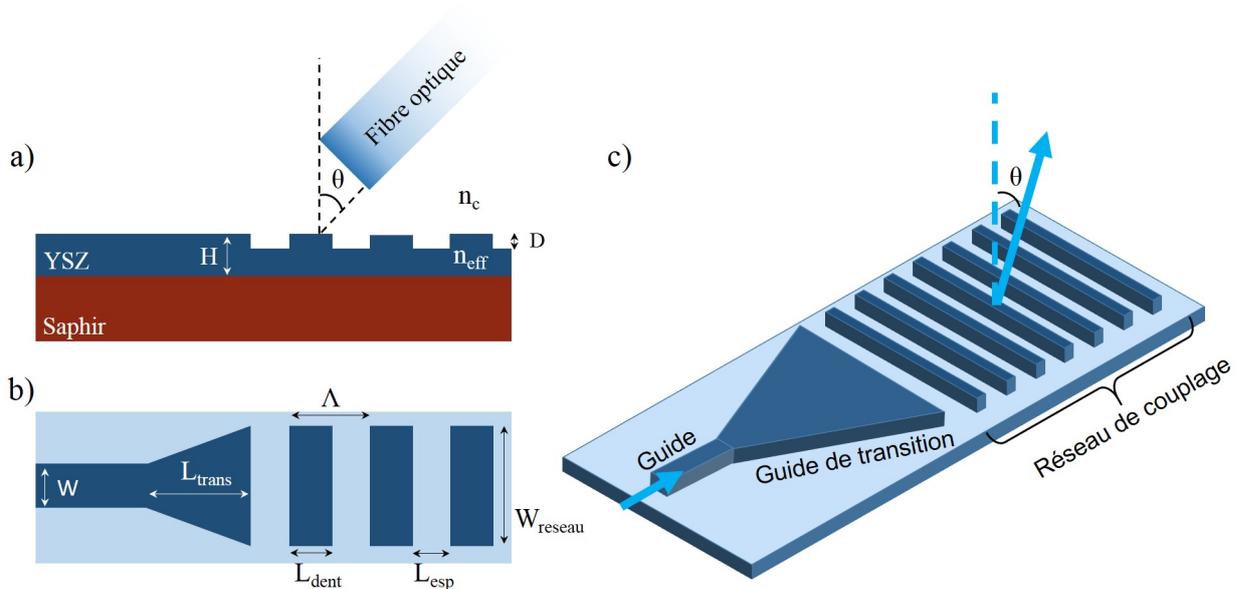


FIGURE 3.2 – Géométrie d'un réseau de couplage. La largeur du réseau W_{reseau} est choisie pour avoir un bon recouvrement avec le mode de la fibre. La longueur du guide de transition L_{trans} permet une adaptation progressive de la largeur entre le mode du réseau de couplage et le mode fondamental du guide. Les paramètres L_{dent} , L_{esp} et D sont choisis pour optimiser le couplage entre la fibre et le guide d'onde.

A la différence de l'injection en bout, l'injection par réseau de couplage souffre d'une bande passante limitée de l'ordre de 50 nm et d'une sensibilité à la polarisation. L'efficacité est de l'ordre de -3 dB (50%) pour les réseaux de couplage standards sur plateforme SOI [3]. Quatre processus se produisent lors de l'interaction entre le mode du guide ou de la fibre et le réseau de couplage comme indiqué figure 3.3. La puissance incidente P_{inc} peut être diffractée vers le haut P_{up} , diffractée vers le bas P_{down} , transmise P_t ou réfléchi P_r par le réseau :

$$P_{inc} = P_{up} + P_{down} + P_r + P_t \quad (3.2)$$

L'une des quantités à maximiser est la puissance diffractée vers le haut P_{up} (équivalent par symétrie à la puissance diffractée du mode de la fibre dans la direction du guide). Cependant, il faut également un bon recouvrement entre le mode diffracté par le réseau et le mode de la fibre. La puissance effectivement couplée P_c peut s'écrire $P_c = \eta P_{up}$ où η est le recouvrement des modes. C'est donc le couple $(P_{up}; \eta)$ qu'il faut maximiser.

L'une des manières d'améliorer la puissance diffractée vers la haut P_{up} , ou directionnalité, est d'insérer un miroir de grande réflectivité en dessous du réseau. Ainsi, la lumière perdue dans le substrat est réfléchiée et interfère constructivement avec la puissance diffractée vers le haut, augmentant la directionnalité du réseau. Cette approche nécessite une technologie plus lourde qui n'a pas de sens dans notre étude.

Le mode de la fibre présente un profil Gaussien alors que le mode diffracté par le réseau est une exponentielle décroissante. Le recouvrement entre ces deux modes s'exprime comme $\eta = \iint |E_{gr} E_{fib}^*| dS$ avec E_{gr} le mode du réseau, E_{fib} le mode de la fibre et S la surface de la facette de la fibre. Le recouvrement η est amélioré dans les réseaux non uniformes par la modulation progressive de la période ou des tailles respectives des parties gravées et non gravées dans la direction de propagation [7–9]. Cette modulation permet en effet d'obtenir une forme quasi-gaussienne du mode diffracté par le réseau, possédant un bon recouvrement avec celui de la fibre.

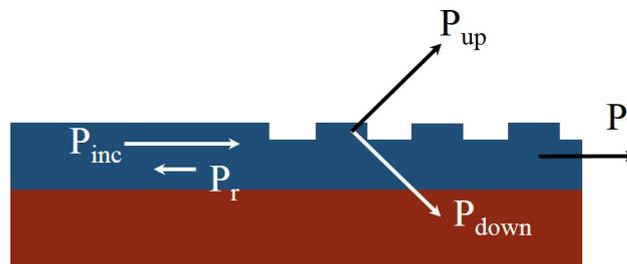


FIGURE 3.3 – L'interaction entre le mode optique du guide d'onde et le réseau se caractérise par quatre processus. Une partie de la puissance incidente P_{inc} est réfléchiée P_r , transmise P_t , diffractée vers le haut P_{up} ou vers le bas P_{down} .

Nous avons vu les deux possibilités d'injecter la lumière dans les guides d'onde. Chacune présente des avantages et inconvénients que nous devons prendre en compte dans notre étude.

Dans notre cas, la structure cristalline du saphir est telle que le clivage des substrats est soit impossible (saphir C) soit très délicat (saphir R) [10]. Le saphir est également résistant aux découpes à la scie rendant l'injection de lumière dans les guides par les facettes quasiment impossible. Nous avons donc opté pour le développement de réseaux de couplage. Ces derniers ont permis une caractérisation rapide, sans étapes de découpes supplémentaires, des différentes structures présentes sur les puces YSZ sur saphir.

Guides de transition

Les fibres monomodes (SMF 28) que nous utilisons ont des diamètres de mode d'environ $10 \mu\text{m}$ de diamètre alors que les modes des guides YSZ sur saphir ont

des dimensions de l'ordre de 3-4 μm^2 . Il existe donc une grande différence entre les tailles des modes de la fibre et du guide, ce qui conduit à de fortes pertes d'injection. Pour y remédier nous avons eu recours à l'utilisation de guide de transition ou *taper*. Le guide de transition a pour objectif de faire varier progressivement l'indice de réfraction le long de l'axe de propagation, en faisant varier sa largeur, pour adapter au mieux les modes de la fibre et du guide. Plusieurs géométries de guides de transition sont possibles, planaires classiques, inversées ou à 3 dimensions. Les structures peuvent être plus ou moins compliquées à fabriquer pour plus ou moins d'efficacité [11–13].

Dans tous les cas, si la variation de l'indice de réfraction est suffisamment douce, alors les pertes dues à la transition peuvent être négligeables. La transition est alors qualifiée d'adiabatique. Par souci de simplicité, et pour une première démonstration des propriétés optiques de l'YSZ déposé sur saphir, nous avons choisi de travailler avec des guides de transition planaires classiques, de longueur $L_{trans} = 300 \mu\text{m}$, comme représenté figure 3.2.

3.1.2 Les structures résonnantes

Résonateurs en anneau et micro-disques

Les résonateurs circulaires, comme les résonateurs en anneau ou micro-disques, sont constitués d'une cavité optique, anneau ou disque, et d'un ou plusieurs guides disposés à proximité. Ces structures, conduisent à des extinctions périodiques (résonances) dans le spectre transmit, qui sont notamment utilisées pour la modulation optique, la détection ou le filtrage optique.

Lorsqu'un guide est suffisamment près du résonateur, une partie de l'onde incidente est transmise dans la cavité par couplage évanescent. Le mode ainsi injecté dans la cavité est à son tour couplé avec le guide et les interférences entre le mode du guide et celui de la cavité conduisent à des interférences destructives appelées résonances. Il peut être démontré que le coefficient de transmission en puissance P_t en sortie du guide dans une résonance est [14]

$$P_t = \frac{(\alpha_r - t)^2}{(1 - \alpha_r t)^2} \quad (3.3)$$

où α_r est le coefficient de perte de l'anneau après un tour dans la cavité incluant les pertes de couplage et les pertes de propagation; $\alpha_r = 1$ signifie qu'il n'y a pas de pertes. Le coefficient κ (figure 3.4) représente la proportion du champ couplée dans la cavité et t la proportion restée dans le guide tel que $\kappa^2 + t^2 = 1$ sans perte de couplage.

D'après les équations 3.3 nous remarquons qu'il existe un cas, lorsque $\alpha_r = t$, où la puissance transmise dans une résonance est nulle. Cette situation qui correspond au cas des interférences destructives est connue sous le nom de couplage critique. La position des résonances dans le spectre est déterminée par la taille de l'anneau ou du disque mais également par les indices de réfraction effectifs du milieu. Ainsi tous les effets qui agissent sur l'indice de réfraction permettent de translater les résonances sur le spectre. Il est donc possible de moduler l'intensité à une longueur d'onde en agissant sur les indices de réfraction. Ce processus est d'ailleurs à la base

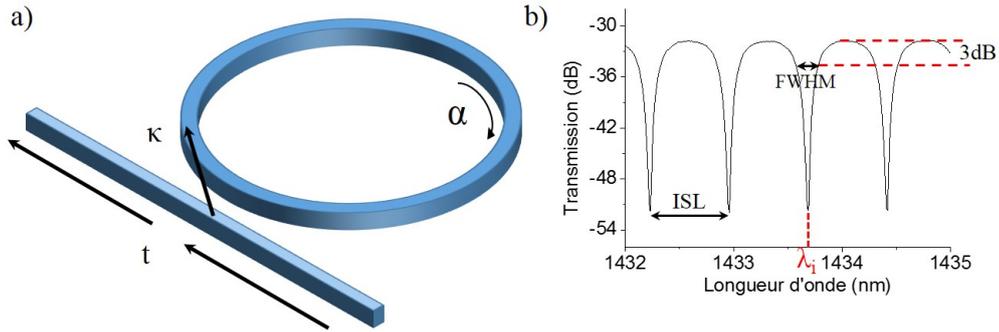


FIGURE 3.4 – a) Représentation schématique d'un résonateur en anneau. Le couplage entre le guide et l'anneau est défini par t et κ tel que $\kappa^2 + t^2 = 1$ sans perte de couplage. Les pertes de propagation dans l'anneau et de couplage sont contenues dans α . b) Résonances typiques d'un résonateur en anneau définies par, une longueur d'onde λ_i , une largeur à mi-hauteur FWHM et un intervalle spectral libre (ISL). Le facteur de qualité Q d'une telle structure est défini par $Q = \frac{\lambda_i}{FWHM}$.

des modulateurs optiques.

Les résonances sont caractérisées par leur largeur à mi-hauteur $FWHM$ (Full Width at Half Maximum) et par leur période $ISL = \lambda^2 / n_g L$ (intervalle spectral libre) où L est le périmètre de l'anneau ou du micro-disque, n_g l'indice de groupe et λ la longueur d'onde. Le facteur de qualité d'une telle structure résonante est défini par $Q = \lambda_i / FWHM$ avec λ_i la position spectrale de la résonance.

Guide à filtre de Bragg

Dans l'étude de l'YSZ en optique intégrée, nous avons également considéré les filtres de Bragg.

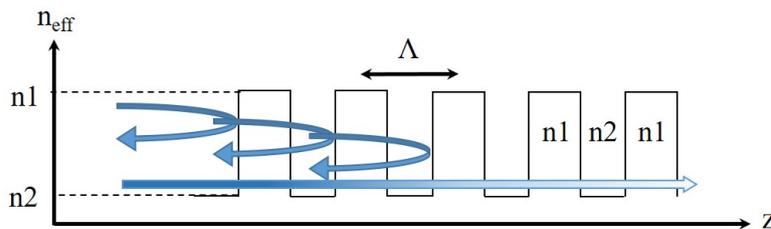


FIGURE 3.5 – Représentation d'un filtre de Bragg intégré. Les réflexions multiples interfèrent constructivement et atténuent le signal transmis à une longueur d'onde λ_{Bragg} .

Dans la configuration la plus simple, un filtre de Bragg intégré est constitué d'une variation périodique d'indice de réfraction n_{eff} dans la direction de propagation du mode optique [15]. Cette modulation peut être effectuée en alternant périodiquement les matériaux ou les dimensions géométriques d'un guide. Cette variation d'indice induit une multitude de réflexions qui interfèrent constructivement à une longueur d'onde bien précise appelée longueur d'onde de Bragg λ_{Bragg} . A cette longueur d'onde, l'onde est fortement réfléchi alors que le reste du spectre est transmis. Cette longueur d'onde de Bragg s'exprime comme

$$\lambda_{Bragg} = 2\Lambda n_{eff} \quad (3.4)$$

où Λ est la période du réseau et n_{eff} est l'indice effectif du mode dans le guide non modulé en indice.

Parmi les différentes manières d'obtenir un filtre de Bragg intégré, la structuration des parois des guides d'onde reste la plus simple à mettre en oeuvre. En effet cette méthode ne nécessite pas d'étapes de fabrication supplémentaires, ce qui est un argument majeur pour une étude de principe sur une nouvelle plateforme comme celle d'YSZ sur saphir.

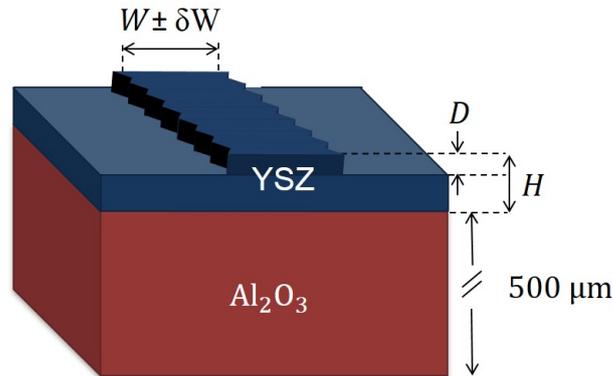


FIGURE 3.6 – Représentation schématique d'un filtre de Bragg intégré. La modulation (corrugation) des parois d'un guide entraîne une variation périodique de l'indice effectif et donc une atténuation du signal à λ_{Bragg} .

Les filtres de Bragg que nous utiliserons dans cette étude seront donc constitués d'un guide d'onde d'YSZ sur saphir comme présenté figure 3.6 dont la largeur W est modulée de δW (corrugation) avec une période Λ .

3.2 Développement du procédé de fabrication

Les structures photoniques passives ciblées au départ de cette étude ont des largeurs comprises entre 400 et 800 nm pour les guides d'onde et réseaux de couplage. Leur fabrication peut donc être faite par lithographie optique classique. Cependant certains composants peuvent présenter des motifs de tailles réduites comme l'espace entre la cavité et le guide pour les résonateurs circulaires et la période de corrugation dans les filtres de Bragg intégrés.

Pour anticiper la fabrication de tels motifs, nous nous sommes donc tournés vers la lithographie électronique comme technique d'impression.

L'extraordinaire résistance chimique de l'YSZ déjà discutée au chapitre 1 rend difficile l'utilisation des techniques de gravure chimique classique comme la RIE (Reactive Ion Etching) ou ICP RIE (Inductively Coupled Plasma RIE) [16].

Nous avons donc opté pour une technique de gravure par bombardement ionique (Ion Beam Etching - IBE) [17] disponible dans notre laboratoire. Cette technique possède une très faible sélectivité permettant la gravure d'une grande variété d'éléments chimiques comme celle contenue dans la famille des oxydes fonctionnels [18, 19].

Ceci rend par exemple possible la gravure de structures photoniques plus complexes composées de multicouches d'oxydes différents. De plus, certains paramètres comme la nature chimique, l'angle d'incidence ou l'énergie et la densité des ions

utilisés permettent un bon contrôle des vitesses de gravure, des profils de structures gravées et de l'état de surface après gravure.

Je présente dans la suite le développement du procédé de fabrication des structures photoniques en YSZ à travers l'optimisation des techniques de lithographie et gravure utilisées pendant la thèse.

3.2.1 Les étapes de lithographie électronique

La lithographie électronique comprend trois étapes essentielles [20] :

La première consiste au recouvrement de l'échantillon par une couche homogène en épaisseur de résine. Cette résine, sensible aux électrons, a la capacité de changer de nature au delà d'une certaine dose d'irradiation lors de l'étape d'insolation [21]. Elle est le support d'impression du motif qui protégera notre film d'YSZ de la gravure. La résine nécessite en général d'être recuite pendant un certain temps avant l'insolation pour évaporer le solvant la constituant.

La deuxième étape est l'insolation. Un faisceau d'électrons est déplacé au dessus de la résine délivrant localement une dose d'électrons selon le motif désiré. Les plus petites dimensions ainsi dessinées peuvent atteindre théoriquement 10 nm dans les conditions optimales de la machine. Ces conditions ne sont toutefois pas atteintes pour des matériaux non standards comme les oxydes. La dose d'électrons nécessaire est un paramètre crucial, elle est fixée par l'utilisateur et dépend de la nature de la résine mais doit être adaptée en fonction des matériaux irradiés. Lorsque ces derniers sont isolants, comme l'YSZ et le saphir, les charges sont mal dissipées et induisent un déplacement, une distorsion et un surdosage du motif par la déflexion du faisceau d'électrons incident. Comme nous allons le voir dans la suite, une résine surdosée conduit à un élargissement des structures pouvant nuire à leur fonctionnalité. Au contraire, une dose trop faible engendre un rétrécissement des structures sousdosées, voire même ne permet pas la transformation de la résine.

La troisième étape est l'étape de développement. La résine insolée a changé de nature lors de l'insolation pour devenir soluble (résine positive) ou insoluble (résine négative) dans une solution dite de développement. L'immersion de l'échantillon dans cette solution permet donc de dissoudre une partie de la résine (insolée ou non), laissant sur l'échantillon les motifs désirés. Le masque de résine ainsi développé permettra de transférer les structures dans l'échantillon lors de la gravure.

Les paragraphes suivant présentent l'optimisation de ces trois étapes lorsqu'elles sont effectuées sur des échantillons non standards comme nos films d'YSZ déposés par PLD sur saphir.

Enrésinement

L'énrésinement des échantillons par la résine XR1541-006 [22] a été effectué à l'aide d'une tournette semi-automatique. Cette résine négative est connue pour sa dureté, intéressante dans le cas de la gravure d'YSZ par faisceau d'ions, mais aussi pour les contraintes qu'elle emmagasine lors du recuit. Ces contraintes nuisent au

bon déroulement du procédé de fabrication puisqu'elles peuvent engendrer un décollement des structures en résine à grand rapport d'aspect. La tournette permet d'étaler quelques gouttes de résine sur l'échantillon de 1 cm^2 par la mise en rotation de ce dernier.

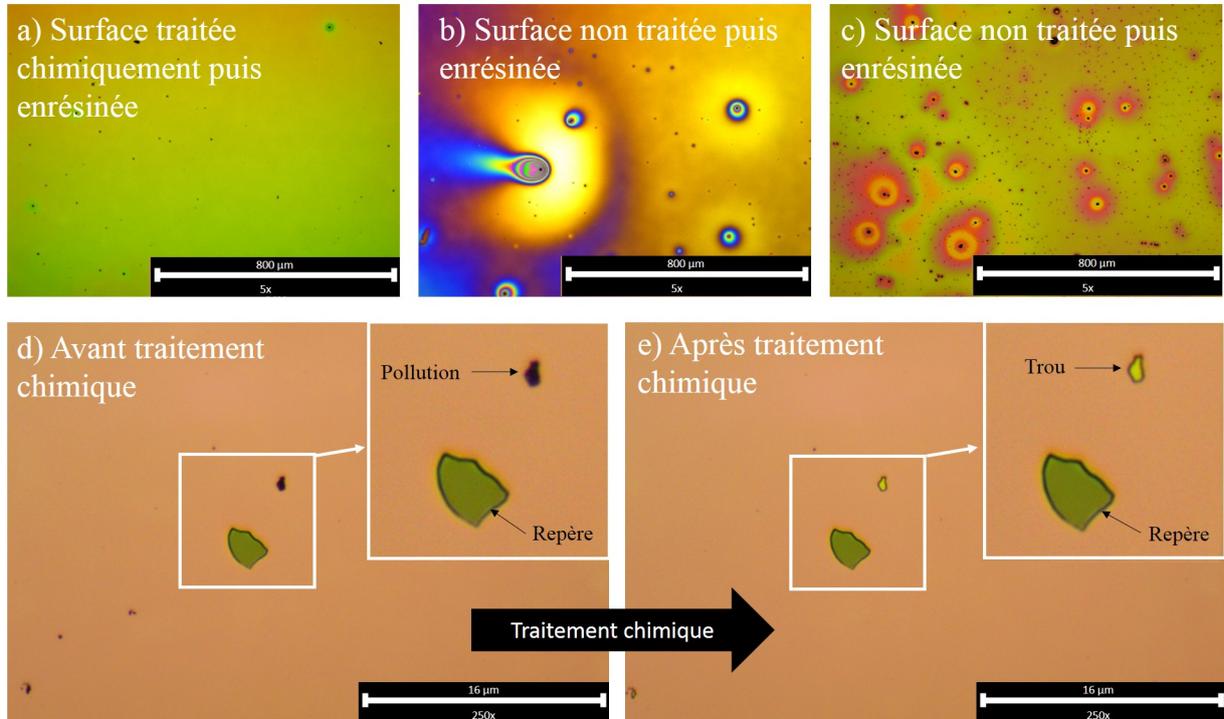


FIGURE 3.7 – a)-c) Le traitement chimique des films d'YSZ avant enrésinement permet de réduire considérablement les pollutions de surface initiales. Certaines pollutions sont toutefois résistantes au traitement chimique. L'observation répétée de la surface des échantillons avant d) et après e) traitement chimique a révélé la présence de trous dans la couche. Ces trous apparaissent après traitement chimique et sont assimilés à des pollutions de surface résistantes à haute température et présentes avant la croissance d'YSZ.

Pour maximiser la profondeur de gravure d'YSZ, l'épaisseur de résine doit être maximale. D'après les spécifications techniques de la résine, l'épaisseur maximale permettant un recouvrement homogène de l'échantillon est de seulement 220 nm pour une vitesse de rotation de 1000 rpm. Une vitesse de rotation plus faible induit une épaisseur de résine plus grande, mais ne permet pas un recouvrement homogène de l'échantillon. Cette résine a donc été étalée avec une vitesse de rotation de 1000 rpm pendant 1 minute après une période de 20 secondes à 300 rpm.

Les premiers essais ont révélé un manque d'adhérence de la résine sur les échantillons lors de l'étape d'enrésinement, conduisant à une épaisseur de résine très faible ($<100\text{ nm}$). Le nettoyage par plasma d'oxygène de la surface de l'échantillon et l'utilisation systématique d'un promoteur d'adhérence ont permis de résoudre ce problème. Cette couche d'accroche [23] est étalée avec les mêmes paramètres que la résine, juste avant cette dernière.

Malgré la très faible rugosité des films d'YSZ ($R_{rms} < 1\text{ nm}$), certaines pollutions de surface semblent induire de larges variations d'épaisseur de résine lors de l'étape de recouvrement (figure 3.7 b et c). Pour enlever ces pollutions de surface, ma première initiative a été de nettoyer les échantillons à l'acide avant un nettoyage plus classique à l'alcool (IPA), tirant ainsi partie de la résistance chimique du saphir et

de l'YSZ. Ce traitement acide consiste en un bain dans une solution piranha ($H_2SO_4 + H_2O_2$; 3 : 1) pendant 1 minute et permet également de retirer la laque d'argent restée collée au dessous de l'échantillon après le dépôt en PLD. Le reste de laque en face arrière doit dans tous les cas être retiré pour pouvoir correctement fixer l'échantillon en lithographie électronique et assurer sa planéité. Cette astuce améliore l'état de surface de l'échantillon et permet un enrésinement de meilleure qualité comme celui présenté figure 3.7a). Certains défauts de surface semblent néanmoins persistants et empêchent un recouvrement parfait.

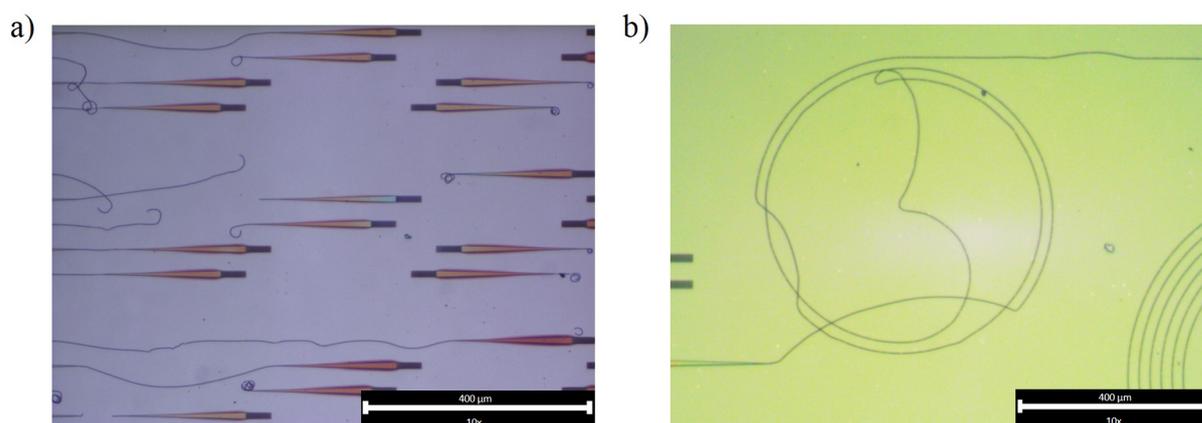


FIGURE 3.8 – a)-b) La contrainte introduite dans la résine lors du recuit provoque l'arrachement et l'enroulement des structures à fort rapport d'aspect.

L'observation répétée des échantillons avant (figure 3.7 d) et après (figure 3.7 e) ce nettoyage acide a permis de conclure sur la nature de ces pollutions. Certaines particules présentes à la surface du substrat avant dépôt sont recouvertes d'YSZ au cours de la croissance à haute température. Ces particules sont par la suite dissoutes lors du nettoyage acide, laissant un trou dans le film comme indiqué par la flèche noire figure 3.7 d) et e). Ce sont donc ces trous, de différentes tailles, qui seraient à l'origine des défauts d'enrésinement visibles même après nettoyage (figure 3.7a).

Lorsque l'échantillon ne comporte pas trop de pollutions de surface et que l'enrésinement est de bonne qualité, la résine est recuite à 150°C pendant 2 minutes et 30 secondes. Cette étape de recuit permet d'évaporer le solvant contenu dans la résine et d'augmenter sa dureté. De tels recuits ont en général conduit à l'arrachement et l'enroulement des structures photoniques imprimées à cause de la contrainte dans la résine. Ce phénomène est observable figure 3.8 sur les images de microscopie optique. J'ai donc réduit la température à 80°C comme le propose certains auteurs [24] pour réduire la contrainte dans la résine. Les recuits à 80°C pendant 4 minutes ont été utilisés dans la suite car ils permettent d'éviter dans la plupart des cas l'arrachement des structures.

Lithographie électronique

Une fois les échantillons proprement enrésinés, ces derniers sont placés sur un support conducteur (platine) qui est lui-même inséré dans une enceinte à vide secondaire. Deux principaux fichiers sont nécessaires au bon fonctionnement de l'étape de lithographie électronique. Le premier possède les informations géométriques des motifs à imprimer et le second les commandes et paramètres d'écriture.

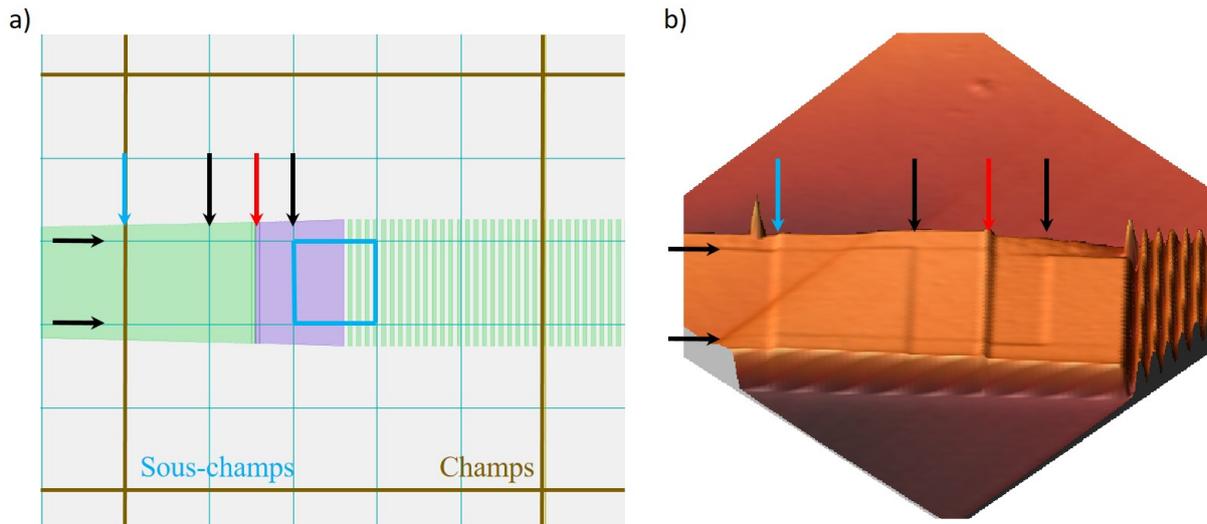


FIGURE 3.9 – a) Positionnement du motif dans la grille d’écriture. La partie sensible du motif est placée au centre du champ et du sous-champ dans le carré bleu plus épais pour une résolution optimale. b) Les mauvais raccords sont visibles à l’AFM entre champs (flèche bleue) et sous-champs (flèches noires). Une différence de dose induit une différence d’épaisseur dans la résine (flèche rouge).

Le fichier de motif, dérivant du fichier GDS, est constitué des informations géométriques des différentes structures (réseaux, guides, spirales...) adroitement positionnées sur une grille constituée de champs et de sous-champs. Cette grille représente les unités de base des déplacements lors de l’écriture. Un champ correspond ainsi à la plus grande surface d’écriture sans déplacement mécanique de la platine et un sous-champ à la plus grande surface d’écriture sans déplacement du faisceau d’électrons par la première série de lentilles électromagnétiques.

Le déplacement de la platine ou du faisceau d’électrons peut induire des erreurs aux interfaces entre champs et entre sous-champs. Il est donc fortement recommandé de placer les motifs particulièrement sensibles au centre des champs et des sous-champs comme l’entrée du réseau de couplage indiqué sur la figure 3.9 a) par le carré bleu plus épais. D’autre part c’est au centre des sous-champs que le faisceau d’électrons est le moins dévié réduisant au maximum l’astigmatisme responsable d’une perte de résolution lors de l’écriture.

Les résines négatives comme celle utilisée dans mon travail sont tellement sensibles à ces erreurs qu’il est possible d’observer sur les images AFM la grille imprimée dans la résine après insolation (figure 3.9 b). Nous pouvons effectivement remarquer des changements d’épaisseur aux interfaces entre sous champs (flèches noires), entre champs (flèche bleue) et évidemment lorsque la dose d’écriture change (flèche rouge).

Les paramètres d’écriture comme la position de l’échantillon sur la platine (x , y , z), la position du motif sur l’échantillon, la dose d’électrons requis et l’appel des fichiers de motifs sont placés dans un second fichier de commandes. Le détecteur d’électrons secondaires présent dans la machine de lithographie permet d’observer les échantillons sur la platine comme avec un SEM (Scanning Electron Microscopy) classique et d’enregistrer précisément les coordonnées x et y . La mise au point précise de l’image SEM à différents endroits de l’échantillon permet de connaître sa position en z et de corriger son éventuelle inclinaison.

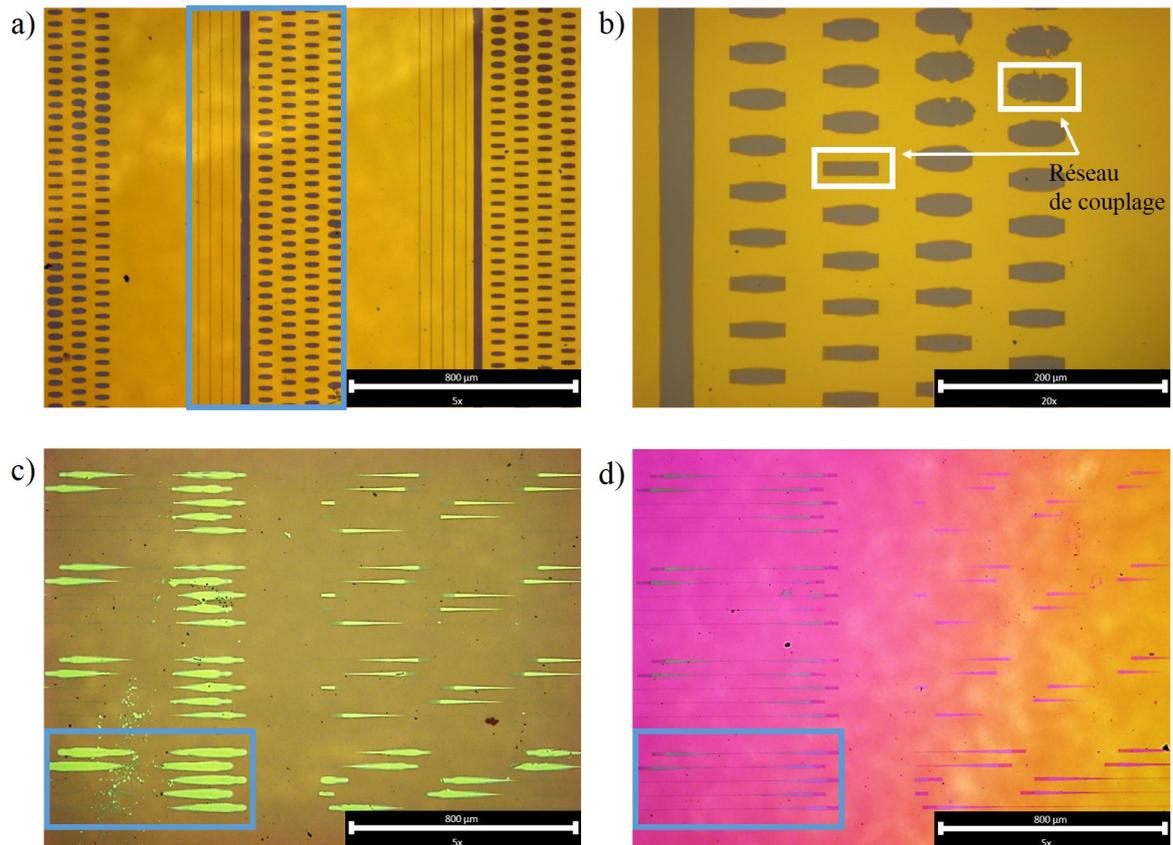


FIGURE 3.10 – Exemple de calibration de doses et influence des effets de charges. Le motif encadré en bleu est écrit plusieurs fois à des doses différentes sur l'échantillon alors que les motifs inclus dans l'encadré bleu sont écrits avec la même dose. a) et b) La dose optimale de fabrication des réseaux change localement sur un même échantillon. c) et d) La dose optimale de fabrication change d'un échantillon à l'autre. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Xavier Le Roux du C2N.

Pour déterminer la dose d'électrons nécessaire à l'insolation de la résine, il est usuel de procéder à une calibration de dose. La calibration consiste en l'écriture répétée d'un motif à différentes doses. L'observation des motifs ainsi insolés permet de conclure sur la dose optimale.

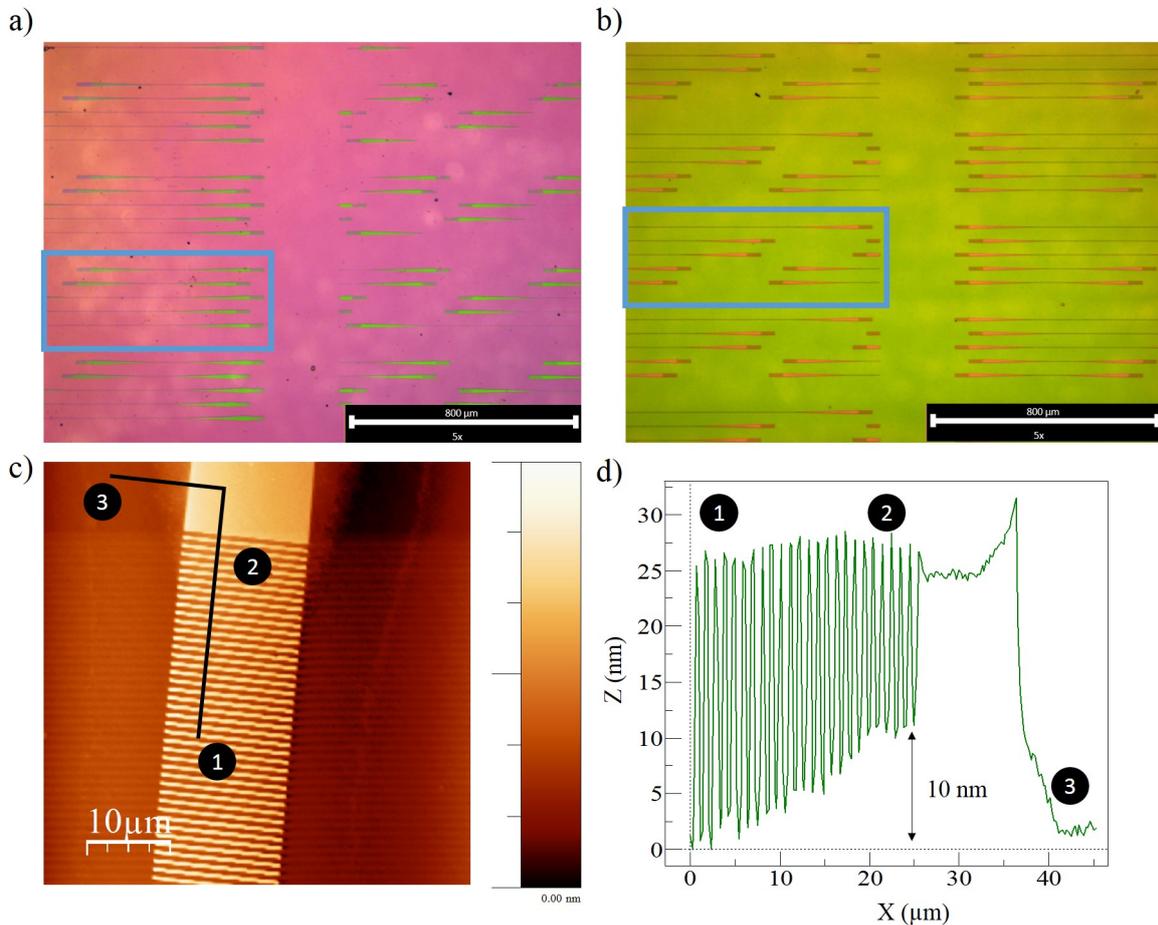


FIGURE 3.11 – a)-b) L'utilisation d'une couche d'or de 20 nm a permis d'éviter les effets de charge lors de l'écriture. c) et d) Les images AFM révèlent un léger surdosage du guide de transition à l'interface avec le réseau. Ce surdosage conduit à une profondeur plus faible de gravure à l'entrée du réseau symbolisé par le numéro 2.

L'insolation de résine sur des matériaux non standards comme les oxydes requiert la personnalisation du procédé d'écriture. Dans le cas de l'YSZ et du saphir, tous les deux isolants, nous avons recouvert l'échantillon d'une deuxième résine conductrice capable d'évacuer le surplus de charges et donc d'éviter les surdoses lors de l'écriture. Nous pouvons observer le résultat de cette première calibration sur les images de microscopie optique figure 3.10. Le motif encadré en bleu figure 3.10 a), c) ou d) est écrit plusieurs fois à des doses différentes sur l'échantillon.

Nous remarquons qu'une même dose lors de l'écriture conduit à la fabrication de réseaux de couplage soit très élargis, soit d'aspect normal sur un même échantillon (rectangle blanc figure 3.10 b). La dose optimale pour la fabrication d'un réseau varie donc d'une zone à l'autre séparées de 800 μm (fig. 3.10 a) ou plus localement entre deux motifs séparés d'environ 100 μm (fig. 3.10 b). Nous observons également que cette dose change d'un échantillon à l'autre, probablement à cause d'une variation d'épaisseur ou de qualité du film d'YSZ. Les guides sont en effet, pour la même dose d'écriture, surdosés sur l'échantillon figure 3.10 c) ou correctement dosés sur

le deuxième échantillon figure 3.10 d). Ces variations aléatoires d'insolation sont sûrement dues à une mauvaise dissipation des charges malgré la résine conductrice utilisée.

Cette première calibration de doses ne nous a donc pas permis de déterminer la dose optimale pour la fabrication de structures en YSZ sur saphir. La résine utilisée pour dissiper les effets de charge lors de l'écriture ne semble pas suffisamment efficace. Pour s'affranchir totalement de ces effets de charge, nous avons opté pour le dépôt d'une fine couche d'or après enrésinement. Ce métal assure une très bonne évacuation des charges et peut se retirer après l'étape de lithographie très facilement dans une solution basique KI (Iodure de potassium) sans dissoudre la résine insolée ni corroder l'échantillon.

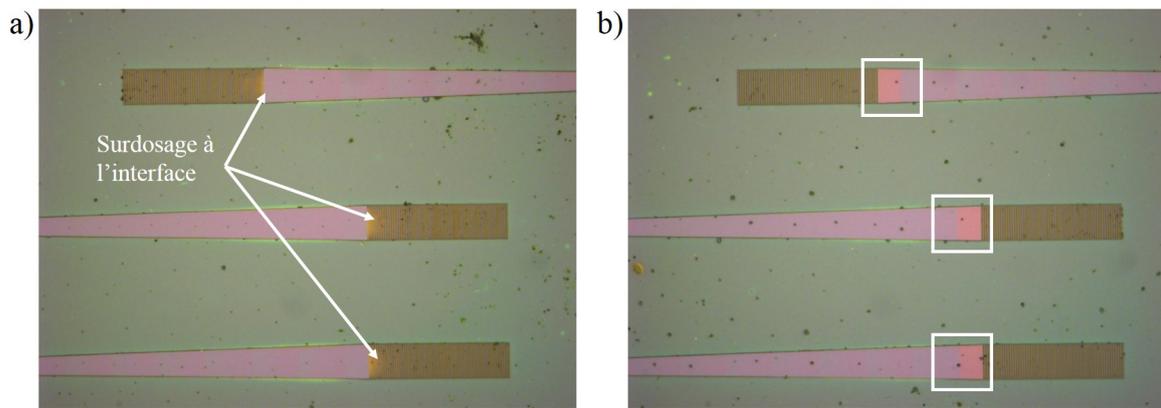


FIGURE 3.12 – a) et b) Le surdosage à l'interface entre le réseau et le guide de transition, indiqué par des flèches blanches, est corrigé par une zone de 10 μm écrite à plus faible dose dans les encadrés blancs.

La calibration des doses effectuées sur les échantillons couverts de résine et de 20 nm d'or a par la suite permis de déterminer la dose optimale (figure 3.11 a et b). La caractérisation fine des réseaux de couplage par AFM figure 3.11 c) et d) a cependant permis de mettre en évidence un léger surdosage à l'interface entre le réseau et le guide de transition. En effet la dose nécessaire à l'insolation des guides droits de largeur $W = 800$ nm et des réseaux est trop importante pour les guides plus larges de transition. Ce léger surdosage induit l'insolation d'une zone plus grande autour de la structure. A l'interface avec le réseau cela se traduit par de la résine insolée entre les dents du réseau, conduisant à une profondeur de gravure moins importante. La profondeur de gravure varie par exemple de 10 nm entre les premières dents du réseau (point numéro 1) et celles plus loin (point numéro 2) de la figure 3.11 c) et d), ce qui correspond dans ce cas à une variation de 40 % de la hauteur totale gravée. L'élargissement de la structure est également visible de part et d'autre du guide de transition au point numéro 3.

Nous verrons dans la partie consacrée aux résultats de simulations que c'est justement au niveau des premières dents du réseau que la puissance diffractée vers le haut est maximale. Il est donc important de corriger ce surdosage. Pour cela, nous avons défini une zone de 10 μm entre le réseau et le guide de transition dans laquelle la dose est plus faible (visible figure 3.9). Une dose plus faible à l'interface a permis, figure 3.12 b) (encadrés blancs), d'éviter ce surdosage à l'interface figure 3.12 a) (flèches blanches).

Finalement les doses utilisées en lithographie électronique ont été fixées à 26,5

C/m² pour toutes les structures et à 15 C/m² dans les zones à doses réduites comme celle entre le réseau de couplage et le guide de transition.

Développement

Le développement de la résine constitue la dernière étape de lithographie. Dans notre cas il faut tout d'abord retirer les 20 nm d'or qui avait été déposés sur la résine et pour cela l'échantillon est immergé dans une solution KI qui dissout quasi-instantanément l'or. La solution KI est préparée par dissolution de 30 g de KI, 7,5 g de I₂ dans 600 mL d'eau dé-ionisée. Cette étape s'est avérée très délicate à réaliser. En effet lorsque l'échantillon entre dans la solution, la couche d'or peut se délaminer complètement sans être dissoute et entrainer avec elle une partie ou toute la couche de résine. Il en résulte un échantillon sans ou presque plus de résine à sa surface comme observé figure 3.13. Pour empêcher cela, il est donc impératif de diluer la solution KI (1 :5 dans de l'eau dé-ionisée) et d'éviter toute agitation de l'échantillon dans la solution lors de la dissolution.

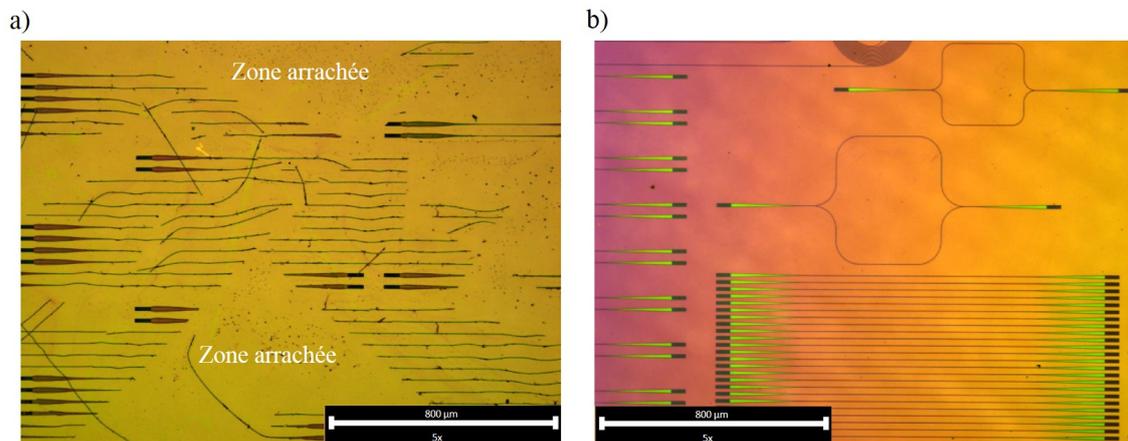


FIGURE 3.13 – a) L'utilisation d'une solution KI trop concentrée peut conduire au délaminage de la couche d'or conduisant à l'arrachement d'une partie de la résine. b) L'utilisation d'une solution diluée à 1 :5 dans de l'eau dé-ionisée et en évitant d'agiter l'échantillon pendant la dissolution de la couche d'or permet d'éviter l'arrachement des structures.

Une fois l'or intégralement retiré, le développement de la résine peut être effectué. Cette étape s'effectue en plongeant l'échantillon dans une solution d'AZ developer [25] pendant 4 minutes puis dans un bain d'eau DI (eau déionisée) et enfin dans un bain d'alcool (IPA). Le temps dans le bain d'AZ developer peut cependant varier entre 2 et 6 minutes selon les conditions d'humidité et de température en salle blanche. Après le développement les structures en résine sont révélées à la surface de l'échantillon.

3.2.2 Gravure par faisceau d'ions IBE

Une fois les étapes de lithographie et développement réussies, les motifs en résine sont transférés dans l'YSZ par gravure par faisceau d'ions (IBE). Le reste de résine après gravure est ensuite enlevé par voie chimique (acide fluorhydrique HF dilué 4%, 5 minutes) laissant les structures photoniques fabriquées dans la couche

d'YSZ. L'YSZ et le saphir sont des oxydes connus pour leur résistance mécanique et chimique [26–30]. Ces qualités font de la gravure de structures photoniques dans ces matériaux un vrai challenge.

L'optimisation de l'étape de gravure a néanmoins permis d'améliorer les profondeurs de gravure accessibles. Pour cela, la hauteur des structures après l'étape de lithographie h_1 , après la gravure h_2 puis après nettoyage final h_3 sont mesurées par AFM comme le montre l'exemple de la figure 3.14. Ces différentes valeurs permettent de calculer le rapport des vitesses de gravure Γ tel que

$$\Gamma = \frac{v_{resine}}{v_{YSZ}} = \frac{h_1 - (h_2 - h_3)}{h_3} \quad (3.5)$$

Pour une épaisseur de résine constante et égale à $h_1 = 220$ nm, plus le paramètre Γ est grand plus la profondeur de gravure maximale atteignable dans l'YSZ est petite. En effet, si Γ est grand, alors la vitesse de gravure de la résine est grande devant celle de l'YSZ. Ainsi, lorsque les 220 nm de résine sont entièrement gravés, seule une petite portion h_3 d'YSZ a été gravée. Nous devons donc autant que possible diminuer ce paramètre pour avoir accès à une plus grande profondeur de gravure des structures photoniques.

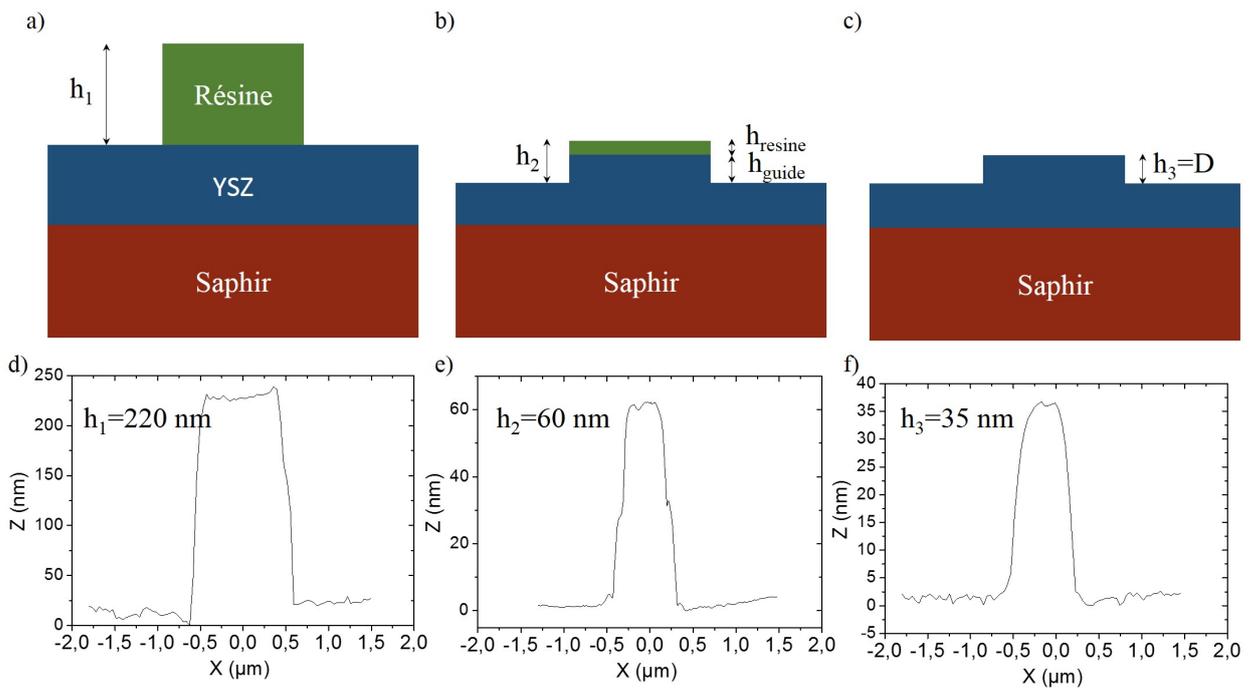


FIGURE 3.14 – Représentation schématique des étapes de gravure. a) Structure en résine d'une hauteur h_1 obtenue après l'étape de lithographie électronique. b) Structure après gravure d'une hauteur h_2 et c) structure finale de hauteur h_3 après nettoyage dans une solution HF diluée. d)-f) Exemples de profils AFM d'un guide d'onde au cours de ces trois étapes.

Le bâti de gravure par faisceau d'ions utilisé au cours de ma thèse est représenté schématiquement figure 3.15. Les ions d'argon ou d'oxygène issus de la source sont accélérés par une différence de potentiel V_{accel} en direction du porte échantillon mis en rotation, dans une enceinte à atmosphère contrôlée. L'énergie des ions incidents permet la pulvérisation des matériaux constituant l'échantillon. Le suivi de gravure, essentiel pour les systèmes multi-couches, est permis grâce au spectromètre de masse présent sur le bâti.

La composition, l'angle d'incidence α et la tension d'accélération V_{accel} des ions sont des paramètres qui influencent la vitesse de gravure [18, 19, 31]. Ils ont donc été optimisés à travers une série de tests reportés tableau 3.1. Pour chaque condition de gravure, les hauteurs h_1 avant gravure, h_2 après gravure et h_3 après nettoyage final sont mesurées par AFM. Les paramètres Γ et la vitesse de gravure de l'YSZ v_{YSZ} sont enfin calculés puis comparés pour déterminer la configuration optimale de gravure. Le paramètre Γ est calculé pour deux géométries différentes : Γ_{guide} , le rapport de vitesses de gravure pour un guide et Γ_{reseau} le rapport pour les dents du réseau de couplage. Nous verrons que ces valeurs peuvent être tout à fait différentes. Ce phénomène est expliqué dans la suite. Les paramètres au départ de cette optimisation sont un angle de $\alpha = 45^\circ$ de l'échantillon, un faisceau d'ions composé d'oxygène et d'argon et une tension d'accélération de 400 V.

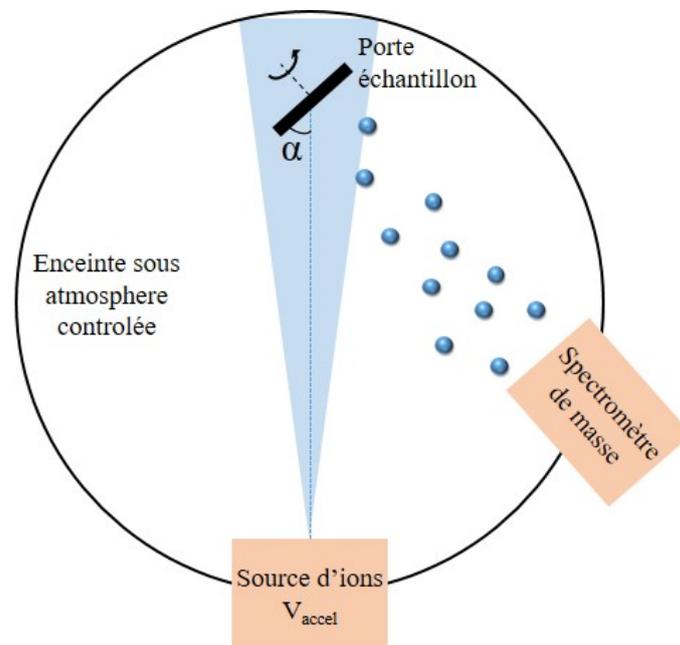


FIGURE 3.15 – Représentation schématique du bâti de gravure IBE utilisé. L'échantillon forme un angle α avec le faisceau d'ions, dont la composition peut être contrôlée. Les ions accélérés par la tension d'accélération V_{accel} pulvérisent les matériaux de l'échantillon dans l'enceinte à atmosphère contrôlée. Le spectromètre de masse permet un suivi de gravure, essentiel pour la gravure de système multi-couches.

- L'utilisation d'ions argon uniquement lors du **test 1** (tableau 3.1) a permis de diminuer considérablement Γ de $\Gamma_{guide} = 10$ à $\Gamma_{guide} = 5,6$ pour le guide et de $\Gamma_{reseau} = 5$ à $\Gamma_{reseau} = 3,5$ pour le réseau. La résine XR1541 est en effet particulièrement sensible aux ions oxygène ce qui augmente sa vitesse de gravure. L'angle d'incidence α a également été diminué à 20° pour éviter d'éventuels redépôts de matière à la surface de l'échantillon au cours de la gravure [32].

- Les **tests 2 et 3** nous montrent que Γ n'évolue que très peu avec la tension d'accélération V_{accel} . L'YSZ et la résine sont donc affectés de la même manière par ce paramètre. Les vitesses de gravure de l'YSZ suivent par contre les évolutions de la tension d'accélération pour passer de $v_{YSZ} = 0,025$ nm/s pour $V_{accel} = 250$ V à $v_{YSZ} = 0,3$ nm/s pour $V_{accel} = 800$ V. La gravure est plus lente et peut donc être plus précisément contrôlée à faible tension d'accélération $V_{accel} = 250$ V. Nous avons

donc choisi cette valeur dans la suite.

Depuis le premier test de gravure avec les paramètres de départ jusqu'au test 3, nous avons observé une large différence entre les paramètres Γ_{guide} et Γ_{reseau} . Avec une différence d'un facteur deux entre ces deux quantités, la profondeur de gravure dans le réseau est deux fois plus faible que pour le guide. Cette différence s'explique par un phénomène d'ombrage causé par la géométrie des réseaux de couplage et par l'angle d'incidence du faisceau d'ions. En effet, comme représenté figure 3.16, le faisceau d'ions incident qui forme un angle α avec l'échantillon n'accède pas aux zones protégées par les dents du réseau. La mise en rotation de l'échantillon permet de réduire cet effet mais produit une deuxième zone moins gravée symétriquement opposée. Finalement, deux zones représentées en rouge sur la figure 3.16, sont plus faiblement gravées. Pour les tests 1,2 et 3 l'angle était de 20° . En considérant avant la gravure une hauteur des dents du réseau de $h_1 = 220$ nm, les zones moins gravées sont larges de 600 nm chacune. L'espace entre chaque dent étant d'environ 500 nm, le réseau n'est quasiment pas transféré dans l'YSZ avec un angle de $\alpha = 20^\circ$.

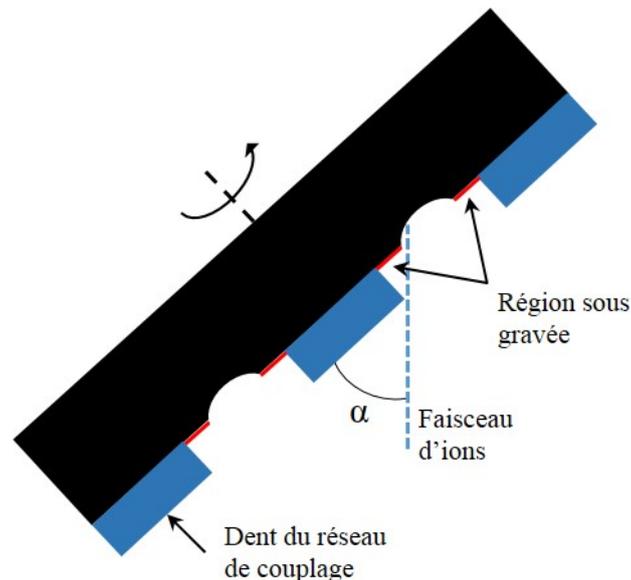


FIGURE 3.16 – Phénomène d'ombrage lors de la gravure par IBE des réseaux de couplage. La géométrie particulière des réseaux de couplage, constitués avant gravure d'une série de dents en résine hautes de 220 nm et larges de 400 nm environ induit une zone moins gravée représentée en rouge par un phénomène d'ombrage. La largeur de la zone moins gravée dépend de l'angle α entre l'échantillon et le faisceau d'ions. Pour $\alpha = 20^\circ$ les zones moins gravées font 600 nm de large chacune alors qu'à $\alpha = 70^\circ$ elle ne font plus que 80 nm.

- Pour réduire ce phénomène d'ombrage, l'angle α est fixé à 70° pour le **test 4**. Ainsi, le faisceau d'ions pénètre mieux à l'intérieur du réseau entre les dents. Les zones moins gravées ne sont larges que de 80 nm ce qui a permis de diviser par deux le paramètre Γ_{reseau} , maintenant plus proche de Γ_{guide} . Nous remarquons également que Γ_{guide} a diminué ce qui permet une plus grande profondeur de gravure du guide. Nous n'avons pas observé de redépôt de la matière gravée à la surface de l'échantillon pour un angle $\alpha = 70^\circ$ comme il pourrait pourtant être attendu. La valeur de l'angle $\alpha = 70^\circ$ a donc été conservée dans la suite.

De nombreux échantillons ont été utilisés pour optimiser toutes les étapes tech-

	Composition	Angle d'incidence α	$V_{accél}$	Γ_{guide}	$\Gamma_{réseau}$	v_{YSZ}
Paramètre de départ	O ₂ + Ar	45°	400 V	5	10	0,1 nm/s
Test 1	Ar	20°	400 V	3,5	5,6	0,1 nm/s
Test 2	Ar	20°	800 V	3,3	6,0	0,3 nm/s
Test 3	Ar	20°	250 V	3,5	6,2	0,025 nm/s
Test 4 - optimisé	Ar	70°	250 V	2,16	3,0	0,052 nm/s

TABLEAU 3.1 – Optimisation du procédé de gravure en fonction de la composition, de l'angle d'incidence α et de la tension d'accélération $V_{accél}$ des ions. Le rapport des vitesses de gravure Γ est calculé pour un réseau de couplage et pour un guide droit ainsi que la vitesse de gravure de l'YSZ.

nologiques discutées précédemment. Au final, le développement du procédé de fabrication a permis la fabrication de structures passives plus ou moins complexes dans les films d'YSZ déposés par ablation laser pulsé sur saphir. L'optimisation de l'étape de gravure a permis d'atteindre des profondeurs gravées de $D = 70 - 100$ nm avec une hauteur initiale de résine d'environ 220 nm. L'optimisation géométrique de ces structures par simulation FDTD et leur caractérisation optique sont décrites dans la partie suivante. Cependant, avant de présenter les résultats de caractérisations, il me semble important de faire un point sur les particularités des films d'YSZ déposés en PLD et les contraintes qu'elles engendrent dans le procédé de fabrication.

3.2.3 Orientation des motifs

Les échantillons d'YSZ sur saphir possèdent quelques particularités dues à l'étape de croissance par PLD. Ces spécificités doivent être prises en compte pour les étapes de fabrication.

Nous avons déjà discuté précédemment de la nécessité d'enlever la laque d'argent, utilisée lors de la croissance par PLD, pour l'étape de lithographie. Le reste de laque d'argent en face arrière du substrat empêche en effet le bon positionnement et la planéité des échantillons sur le support de lithographie électronique. Nous avons pu la retirer par un traitement chimique constitué d'un bain dans une solution piranha. La laque d'argent n'est pas la seule contrainte pour la fabrication des échantillons issus de la croissance par PLD.

Les mesures par ellipsométrie, dont les détails sont donnés section 3.3.1, ont été effectuées à différents endroits de l'échantillon et révèlent l'inhomogénéité des films d'YSZ. Ces variations d'épaisseur peuvent atteindre 50 nm dans le cas où l'échantillon est mal positionné pendant la croissance comme figure 3.17. Pour limiter ces variations il est préférable d'agrandir la surface d'interaction entre le faisceau laser et la cible d'YSZ en PLD, par exemple en utilisant un masque en entrée plus grand (cf chapitre 1). Ce masque d'entrée permet de définir la géométrie et la quantité de matière ablatée par pulse lors de la croissance. La forme rectangulaire des masques que nous utilisons induit également une anisotropie dans la variation de l'épaisseur du film. L'épaisseur de la couche varie en effet plus vite dans une direction que dans une autre perpendiculaire comme représenté figure 3.17.

Pour la future fabrication de structures photoniques, il faut donc :

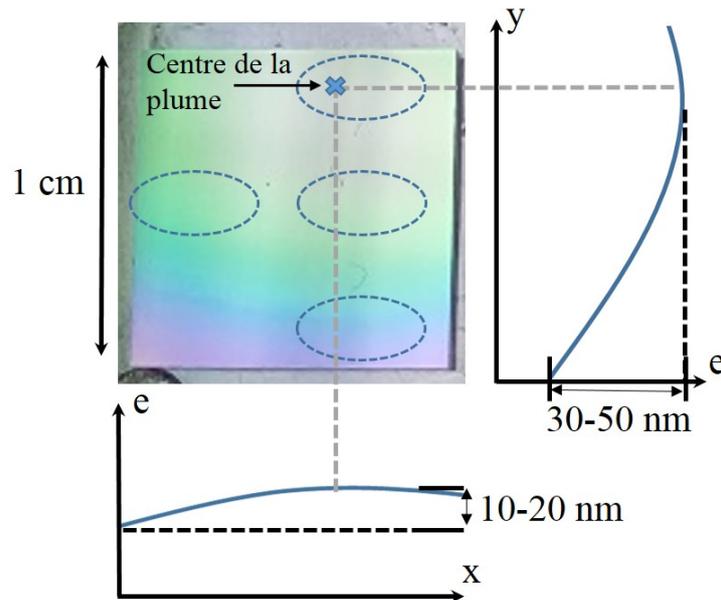


FIGURE 3.17 – Variation d'épaisseur du film d'YSZ sur saphir déterminée par ellipsométrie aux quatre emplacements indiqués en pointillés bleus sur l'image. La position de la plume indiquée par une croix n'est pas centrée sur l'échantillon, conduisant à de forts gradients d'épaisseur au centre de l'échantillon. La forme rectangulaire du masque d'entrée conduit à une anisotropie des variations d'épaisseur. Ces variations atteignent 30 à 50 nm selon l'axe y et de 10 à 20 nm selon l'axe x .

- 1) Veiller à ce que l'échantillon soit bien centré par rapport à la plume lors de la croissance pour limiter les gradients d'épaisseurs.
- 2) Agrandir si possible la taille du masque en entrée pour augmenter la surface du dépôt homogène en épaisseur.
- 3) Positionner les guides et structures longues dans la direction de faible variation, c'est à dire selon la direction x sur la figure 3.17.

Nous avons détaillé le procédé technologique développé pour la fabrication des structures photoniques passives et mis en évidence les contraintes liées à la plateforme d'YSZ sur saphir. La partie suivante présente les résultats de simulations et caractérisations optiques de ces structures.

3.3 Simulations et résultats expérimentaux

Nous avons vu au chapitre 2 que les films d'YSZ sont de meilleure qualité lorsque déposés sur substrat de saphir C. C'est donc naturellement vers cette plateforme que nous nous sommes tournés pour la démonstration des premières fonctions passives dont nous avons discutées au début de ce chapitre. Sauf s'il est précisé le contraire, les résultats présentés ici sont donc issus de la plateforme YSZ sur saphir C.

3.3.1 Caractérisation par ellipsométrie

La technique d'ellipsométrie mesure les changements de polarisation de la lumière réfléchie par l'échantillon. Le résultat de cette mesure dépend de l'indice de

réfraction complexe $n' = n + ik$ et de l'épaisseur e de chaque couche de l'échantillon à caractériser. La simulation des résultats expérimentaux permet de déterminer ces paramètres. Cette technique est largement utilisée car elle est relativement simple à mettre en place et surtout elle est non destructive. Son principe de fonctionnement est le suivant.

Une source laser, polarisée rectilignement, est dirigée vers l'échantillon. Lors des multiples réflexions de l'onde par les différentes interfaces de l'échantillon, les deux composantes de polarisation dans le plan d'incidence E_p et normale au plan d'incidence E_s sont modifiées, conduisant à une polarisation réfléchie elliptique.

Cette ellipse de polarisation peut être définie par deux angles ψ et Δ tel que $r_p/r_s = \tan(\psi)e^{j\Delta}$ où r_p et r_s sont les coefficients de réflexion complexes des deux composantes de la polarisation avec $\tan(\psi) = |r_p|/|r_s|$ et Δ le déphasage entre les deux composantes de polarisation.

La caractérisation de la polarisation réfléchie, par un détecteur couplé à un polariseur mis en rotation donne accès aux angles ψ et Δ et donc au rapport r_p/r_s .

D'autre part ces angles peuvent être calculés grâce aux équations de propagation et relations de Fresnel aux interfaces en prenant en compte les réflexions multiples. Les quantités ψ et Δ dépendent de la longueur d'onde λ , de l'indice complexe du substrat n'_s et de l'indice n'_i et épaisseur e_i des i couches de l'échantillon. La simulation des résultats expérimentaux par les calculs permet de retrouver ces différents paramètres.

Une mesure à une longueur d'onde et un angle d'incidence donne accès à deux paramètres parmi l'indice de réfraction réel n , l'absorption k et l'épaisseur e de l'une des couches composant l'échantillon. L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde et de plusieurs angles d'incidence permet d'accéder à un plus grand nombre de paramètres et d'améliorer la précision de mesure.

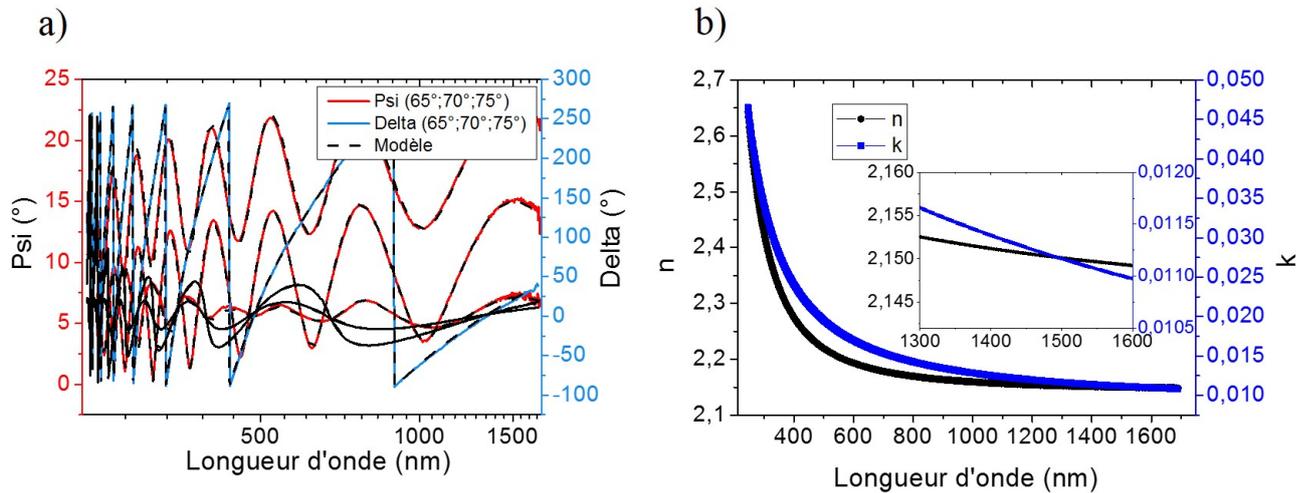


FIGURE 3.18 – a) Résultats expérimentaux et modélisation de la caractérisation par ellipsométrie des films d'YSZ sur saphir. b) Constantes optiques n et k de l'YSZ extraits de la modélisation selon un modèle de Cauchy.

Les films d'YSZ sur saphir ont été caractérisés par ellipsométrie (ellipsomètre Woolam) pour 3 angles d'incidences $\phi = 65, 70$ et 75° et sur une plage de longueurs d'onde s'étalant de $\lambda = 250$ nm à $\lambda = 1700$ nm. Les résultats expérimentaux et leurs simulations sont présentés figure 3.18a). Dans le cas des échantillons d'YSZ sur saphir, les deux matériaux étant transparents dans cette gamme de longueurs d'onde,

nous pouvons utiliser le modèle de Cauchy sur l'indice optique pour simuler nos résultats expérimentaux :

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 + \dots \quad (3.6)$$

Le résultat est en parfait accord avec les valeurs expérimentales des angles ψ et Δ . Nous pouvons alors extraire les valeurs de l'épaisseur du film e et des indices de réfraction réel n et imaginaire k de l'YSZ comme représenté en fonction de la longueur d'onde figure 3.18b).

D'après les mesures par ellipsométrie effectuées sur plusieurs échantillons, entre $\lambda = 1300$ et $\lambda = 1600$ nm, l'indice optique de l'YSZ 8% est de $n'_{8\%} = (2,15 \pm 0,036) + i(0,03 \pm 0,02)$. Pour l'YSZ 15% l'indice est légèrement différent avec $n'_{15\%} = (2,11 \pm 0,036) + i(0,03 \pm 0,02)$.

3.3.2 Pertes de propagation dans les guides d'onde YSZ sur saphir

Dans l'objectif de fabriquer des réseaux de couplage fonctionnels et des guides d'onde monomodes sur la plateforme YSZ sur saphir, nous avons procédé à des simulations préliminaires. Les constantes optiques utilisées proviennent des mesures par ellipsométrie détaillées à la section précédente. Les valeurs que nous avons utilisées sont $n_{YSZ} = 2,15$ et $n_{saph} = 1,74$.

Les simulations sont effectuées avec les logiciels commerciaux Comsol multiphysics et Lumerical et permettent de dimensionner les structures photoniques pour l'étape de fabrication. Les résultats de simulation, de fabrication et caractérisation optique sont présentés dans la suite.

Les guides d'onde YSZ sur saphir

L'étude de la croissance d'YSZ sur saphir C au chapitre 2 a révélé une transition dans la qualité de l'YSZ aux environs de $H = 300 - 350$ nm d'épaisseur du film. Nous avons également vu dans la partie dédiée au procédé de fabrication que la profondeur maximale de gravure était comprise entre $D = 70$ et $D = 100$ nm. Nous sommes donc contraints de se tourner vers des guides en arête faiblement gravés [33, 34].

D'autre part, plus aucun mode ne peut être confiné dans le guide en YSZ sur saphir lorsque l'épaisseur du film est inférieure à $H = 250$ nm. Ainsi, devant les contraintes de qualité du film à $H > 300 - 350$ nm et les contraintes de confinement à $H < 250$ nm, nous avons fixé la valeur de l'épaisseur du film à $H = 300$ nm.

Avec des indices optiques $n_{YSZ} = 2,15$ et $n_{saph} = 1,74$, et une épaisseur de film de $H = 300$ nm, les simulations de mode ont permis de définir la largeur maximale W_{max} des guides pour une propagation monomode en polarisation TE.

Une telle simulation est présentée figure 3.19. À $\lambda = 1550$ nm et pour une profondeur de gravure de $D = 75$ nm, nous pouvons voir que la propagation monomode TE n'est possible que pour des largeurs de guides inférieures $W_{max} = 1,9$ μm . D'autre part il n'est pas possible avec une telle épaisseur de film H et profondeur de gravure D d'assurer une propagation monomode TM.

Cette simulation est répétée pour plusieurs profondeurs de gravure $D = 50, 75$ ou 100 nm et deux longueurs d'onde $\lambda = 1550$ nm et $\lambda = 1310$ nm. Les largeurs

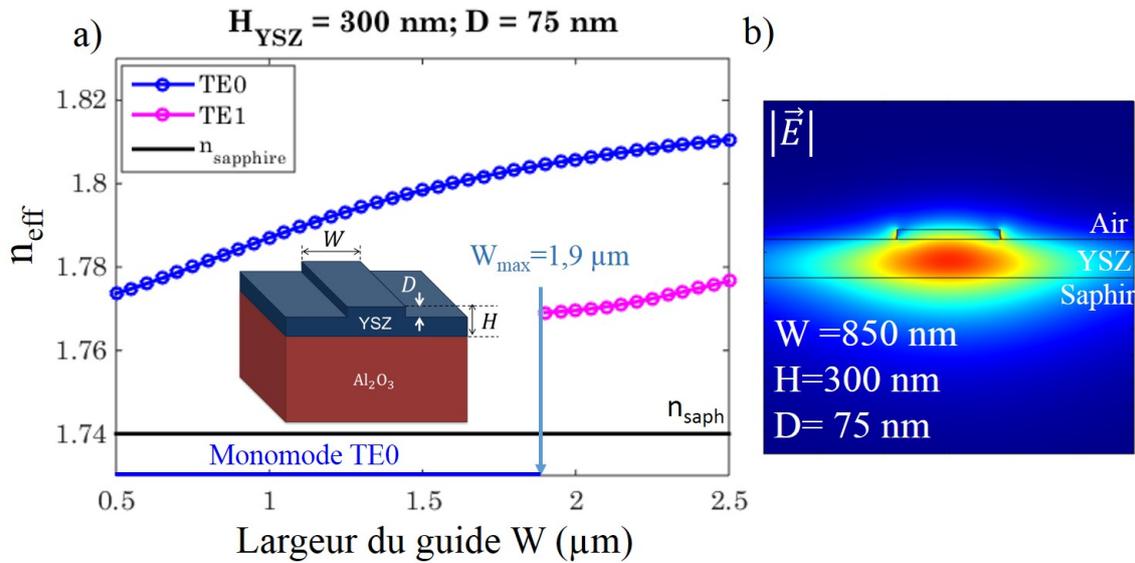


FIGURE 3.19 – Résultats de simulation, pour le confinement des modes dans les guides YSZ sur saphir. a) Indice effectif des modes en fonction de la largeur du guide pour une épaisseur totale du film de $H = 300 \text{ nm}$ et une profondeur de gravure $D = 75 \text{ nm}$. b) Confinement du mode TE dans un guide YSZ de largeur $W = 850 \text{ nm}$. Simulation effectuée par Daniel Benedikovic du C2N.

maximales W_{max} , supportant la propagation monomode TE, sont reportées dans le tableau 3.2.

Les largeurs des guides présentées tableau 3.2 sont grandes et acceptent donc une bonne tolérance aux erreurs de fabrication. Nous remarquons d'ailleurs qu'il est possible de fabriquer de tels guides en lithographie optique classique [35]. Le faible contraste d'indice $\Delta n = 0.41$ entre l'YSZ et le saphir conduit à un mode TE large de plusieurs microns visible figure 3.19b) pour une géométrie typique, $W = 850 \text{ nm}$ et $D = 75 \text{ nm}$.

	W_{max}
$\lambda = 1310 \text{ nm}$	
$D = 50 \text{ nm}$	$1,9 \mu\text{m}$
$D = 75 \text{ nm}$	$1,4 \mu\text{m}$
$D = 100 \text{ nm}$	$1,2 \mu\text{m}$
$\lambda = 1550 \text{ nm}$	
$D = 50 \text{ nm}$	$2,4 \mu\text{m}$
$D = 75 \text{ nm}$	$1,9 \mu\text{m}$
$D = 100 \text{ nm}$	$1,7 \mu\text{m}$

TABEAU 3.2 – Résultats de simulations : Largeurs de guide avec une épaisseur de film $H = 300 \text{ nm}$ pour assurer une propagation monomode TE aux deux longueurs d'onde $\lambda = 1310 \text{ nm}$, $\lambda = 1550 \text{ nm}$ et pour trois profondeurs de gravure $D = 50, 75$ et 100 nm . Pour $W > W_{\text{max}}$ la propagation n'est plus monomode.

Nous avons défini, grâce aux résultats de simulations, les dimensions nécessaires à la propagation monomode TE dans les guides YSZ sur saphir pour plusieurs longueurs d'onde λ et profondeurs de gravure D . Parmi ces valeurs et d'après les profondeurs de gravure atteignables avec le procédé technologique que nous avons dé-

veloppé, nous avons choisi de fixer la largeur du guide à $W = 850$ nm et ciblé une profondeur de $D = 90$ nm. De cette manière nous assurons une propagation monomode TE dans n'importe quelle configuration de gravure et de longueurs d'onde tout en assurant un confinement optimal. En effet nous avons également observé avec les simulations de mode que plus le guide est gravé, plus le mode est confiné. Le confinement est un paramètre important puisque c'est lui qui détermine la compacité des structures, les pertes dans les virages et l'efficacité non-linéaire du guide γ dont nous reparlerons en détails à la fin de ce chapitre.

Ces guides dont la largeur ciblée est $W = 850$ nm seront utilisés dans un premier temps comme une base pour déterminer les pertes de propagation dans différents films d'YSZ. Il faut cependant pouvoir injecter de la lumière dans les guides et pour cela nous avons étudié les réseaux de couplage.

Les réseaux de couplage YSZ sur saphir

Comme nous l'avons vu en début de chapitre, plusieurs paramètres doivent être considérés dans la fabrication d'un réseau de couplage.

L'épaisseur du film $H = 300$ nm et la profondeur de gravure $D = 70$ -100 nm sont fixées par les étapes de croissance et les limitations de fabrication comme discuté dans la section précédente.

D'autre part, la largeur du réseau $W_{\text{reseau}} = 15$ μm est déterminée par la dimension du mode des fibres optiques utilisées (SMF 28) [36]. La longueur du guide de transition est de $L_{\text{trans}} = 300$ μm pour permettre une transition adiabatique entre le mode de la fibre et le mode TE du guide [37].

En tenant compte de ces différentes contraintes, il est alors possible d'accéder, par des simulations FDTD 2D, le comportement d'un réseau lors de l'interaction avec le mode du guide comme représenté figure 3.20 a). Sur cette vue transverse du guide, comme représenté schématiquement, nous observons trois des quatre mécanismes énoncés en début de chapitre : La puissance diffractée vers le haut P_{up} , la puissance diffractée vers le bas P_{down} et la puissance transmise après le réseau P_t . A noter que ces paramètres sont normalisés par la puissance incidente P_{inc} . Les deux paramètres libres pour optimiser la puissance diffractée vers le haut P_{up} sont L_{dent} et L_{esp} . Le cercle noir sur la vue schématique permet de mieux les identifier. Nous constatons également grâce au profile P_{up} de la figure 3.20 a), que l'intensité diffusée vers le haut est maximale à l'entrée du réseau à l'interface avec le guide.

Pour déterminer la condition optimale sur L_{dent} et L_{esp} pour une puissance P_{up} maximale, nous avons effectué plusieurs séries de simulations. Pour deux longueurs d'onde $\lambda = 1310$ nm et $\lambda = 1550$ nm et pour trois profondeurs de gravure $D = 50$, 75 et 100 nm, les paramètres L_{dent} et L_{esp} varie de 0,3 à 1,1 μm et donne une valeur de la puissance diffractée vers le haut P_{up} normalisée par la puissance incidente P_{inc} .

Le résultat de cette série de simulations est présenté figure 3.20 b). De manière générale nous remarquons que plus la gravure est profonde et la longueur d'onde petite, plus le réseau est efficace. Les maxima passent ainsi de $P_{up} = 11\%$ à $\lambda = 1550$ nm et $T = 50$ nm à $P_{up} = 35\%$ à $\lambda = 1310$ et $T = 100$ nm. D'autre part, le meilleur compromis entre les états de gravure pour les deux longueurs d'onde se situe à l'intersection $L_{dent} = 450$ nm et $L_{esp} = 550$ nm. Ces paramètres permettent une puissance diffusée vers le haut comprise entre $11\% < P_{up} < 30\%$ selon la profondeur de gravure et la longueur d'onde. Pour ces valeurs de $L_{dent} = 450$ nm et $L_{esp} = 550$ nm,

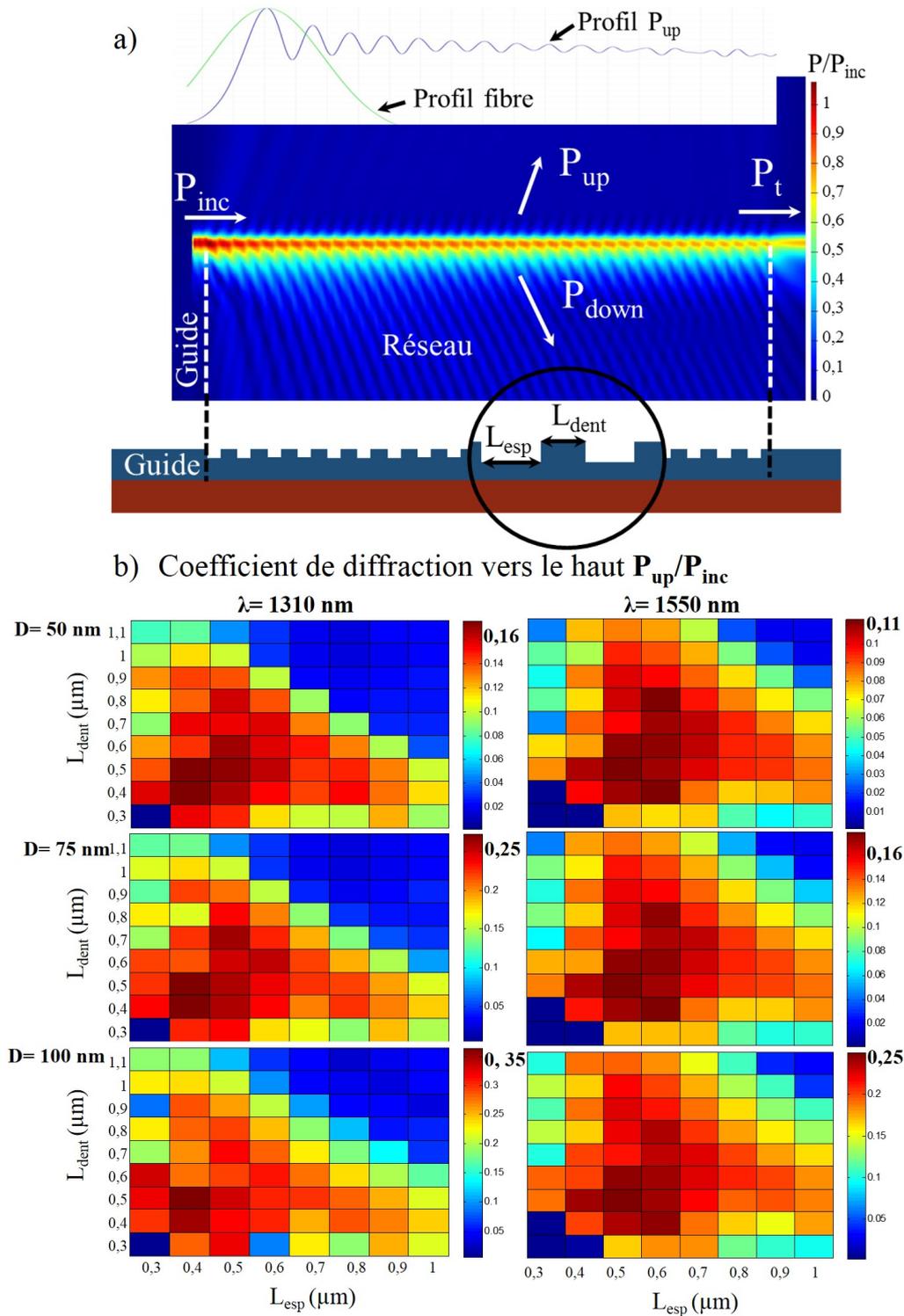


FIGURE 3.20 – a) Simulation FDTD 2D de l’interaction entre le mode guidé dans l’YSZ et le réseau de couplage. La puissance incidente P_{inc} est diffractée vers le haut P_{up} , diffractée vers le bas P_{down} ou transmise P_t . Le profil P_{up} révèle qu’un maximum de puissance est diffractée vers le haut à l’entrée du réseau. La faible décroissance du profil indique également qu’une grande partie de la lumière est transmise à travers le réseau. b) Résultats de simulations P_{up} pour deux longueurs d’onde $\lambda = 1310 \text{ nm}$, $\lambda = 1550 \text{ nm}$, trois profondeurs de gravure $D = 50, 75$ et 100 nm , en fonction des paramètres L_{esp} et L_{dent} . Les paramètres retenus pour la fabrication sont $L_{dent} = 450 \text{ nm}$ et $L_{esp} = 550 \text{ nm}$ avec des puissances diffusées vers le haut comprises entre $11\% < P_{up} < 30\%$ selon la profondeur de gravure. Simulations effectuées par Carlos Alonso-Ramos du C2N.

nous avons également déterminé l'angle θ de diffraction. Ce dernier est de $\theta = 15^\circ$ à $\lambda = 1550$ et $\theta = 20^\circ$ à $\lambda = 1350$ nm.

Une fois les dimensions des réseaux fixées, le motif est enregistré dans un fichier GDS par l'intermédiaire du logiciel spider [38] dans lequel les informations sont écrites en langage python. Ce fichier est alors utilisé pour l'étape de lithographie électronique discutée précédemment.

Après la fabrication suivant le procédé optimisé décrit précédemment, la structure est caractérisée par AFM figure 3.21 a), b) et c). La profondeur de gravure est de 90 nm et les flancs sont droits. Les dimensions du réseau sont $L_{dent} = 375$ nm et $L_{esp} = 625$ nm. Par rapport au motif inscrit dans le fichier GDS de fabrication, L_{dent} est 75 nm plus petit et L_{esp} 75 nm plus grand ce qui nous amène, d'après les simulations figure 3.20 b), à une puissance diffractée vers le haut de $P_{up} \simeq 25\%$.

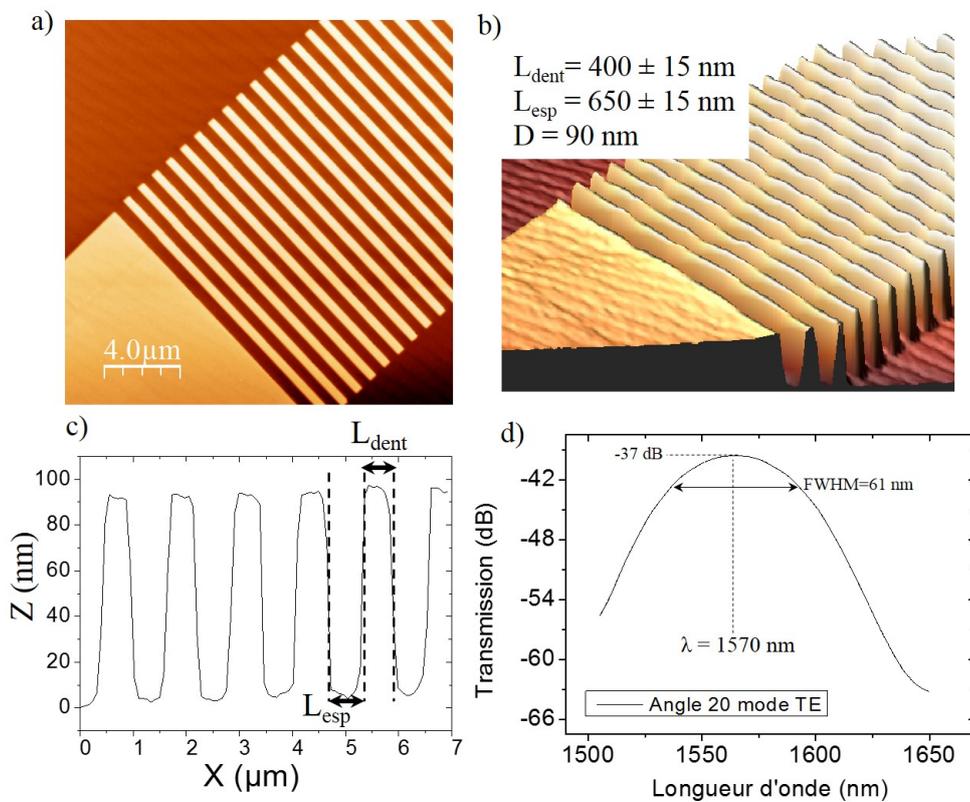


FIGURE 3.21 – a), b) Images AFM d'un réseau de couplage YSZ sur saphir. c) Profil AFM du réseau, $D = 90$ nm, $L_{dent} = 375$ nm et $L_{esp} = 625$ nm. d) Spectre de transmission d'un guide droit incluant la réponse en entrée et en sortie des réseaux de couplage YSZ. La longueur d'onde centrale dans cet exemple est $\lambda = 1570$ nm pour le mode TE avec un angle de fibre de $\theta = 20^\circ$. La largeur à mi-hauteur de la réponse est de 61 nm et l'efficacité de couplage estimée à -18 dB.

La figure 3.21 c) présente la transmission à travers un guide droit convoluée à la réponse des deux réseaux de couplage en entrée et en sortie du guide. Lorsque les fibres forment un angle de $\theta = 20^\circ$ avec la normale de l'échantillon, les réseaux permettent d'injecter et collecter le mode TE à une longueur d'onde centrale de $\lambda = 1570$ nm avec une largeur à mi-hauteur de 61 nm. Le niveau de transmission est de -37 dB à travers deux réseaux de couplage et un guide court d'une longueur $L = 1$ mm. Comme nous le verrons dans la suite, le guide utilisé ici n'induit pas plus de 1 dB de perte ce qui permet de conclure que les pertes de couplage sont d'environ

18 dB par réseau (1,8%). La différence avec les résultats de simulation ($P_{up} \simeq 25\%$) s'explique par un couplage faible entre la puissance diffractée vers le haut et la fibre optique. En effet, les simulations nous ont permis de calculer la puissance totale diffractée vers le haut sans tenir compte du recouvrement η avec le mode optique de la fibre (cf section 3.1.1). Le profil P_{up} figure 3.21 a) admet une décroissance très faible dans la direction de propagation, ce qui ne permet pas un bon recouvrement avec le mode optique de la fibre. La puissance effectivement injectée est donc plus basse, de l'ordre de 1,8%.

Ces efficacités de couplage ne sont pas du même niveau que celles obtenues dans le silicium mais sont largement suffisantes pour la caractérisation des composants.

Grâce aux simulations FDTD de l'interaction entre le mode d'un guide et le réseau de couplage YSZ, et en tenant compte des différentes contraintes de la plateforme, nous avons pu dimensionner les paramètres L_{dent} et L_{esp} pour une diffraction vers le haut optimale à $\lambda = 1310$ nm et $\lambda = 1550$ nm. Le succès de la fabrication et de la réponse optique de ces réseaux nous permet dans la suite de caractériser une grande quantité de composants dont les pertes optiques des guides YSZ sur saphir.

Pertes de propagation dans les guides d'onde YSZ sur saphir

Plusieurs guides d'onde ont été fabriqués pour caractériser les pertes de propagation dans l'YSZ. Leur longueur n'excède pas 7 mm pour limiter les variations d'épaisseur le long du guide comme nous l'avons vu section 3.2.3. Suite au développement du procédé de fabrication et aux simulations de mode, nous avons ciblé une profondeur de gravure de $D = 75$ nm et une largeur de guide $W = 850$ nm. Le profil AFM figure 3.22 permet de vérifier les dimensions géométriques des guides en YSZ après fabrication. Nous remarquons que les guides ont une hauteur de $D = 75 \pm 15$ nm et une largeur de $W = 775 \pm 25$ nm. De la même façon que pour les réseaux nous observons donc des parties non gravées plus fines. Ceci est sûrement dû aux variations de courant et imprécisions d'écritures lors de l'étape de lithographie, particulièrement sensible dans les résines négatives comme celle utilisée dans cette étude.

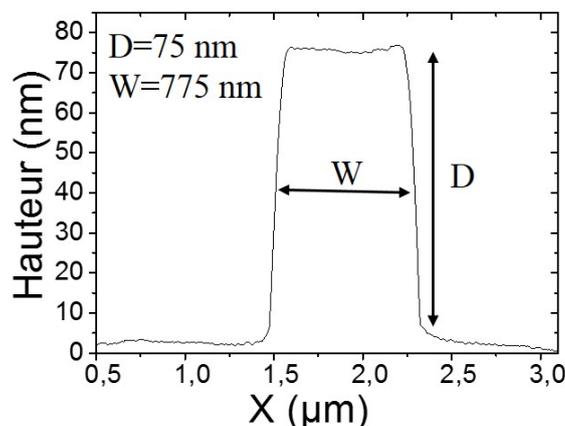


FIGURE 3.22 – Profil AFM d'un guide YSZ sur saphir de largeur $W = 775 \pm 25$ nm et de hauteur $D = 75 \pm 15$ nm.

La bonne qualité et reproductibilité de fabrication des réseaux de couplage (fi-

gure 3.21) permet également de considérer une injection et collection similaire entre guides. Les pertes de propagation sont ainsi mesurées en comparant les niveaux de transmissions des guides de différentes longueurs.

Les pertes de propagation du mode TE ont été mesurées de cette façon dans des guides fabriqués en YSZ 8% selon l'orientation et la qualité du film. Il peut être utile de rappeler qu'au chapitre 2, nous avons vu que la largeur des pics de diffraction FWHM selon ω est l'un des indicateurs de la qualité du film d'YSZ. C'est de cette largeur qu'il est question sur l'axe des ordonnées de la figure 3.23 a). La figure 3.23 permet donc de résumer les valeurs des pertes de propagation mesurées dans les films en fonction de leur épaisseur et de leur qualité cristalline. Plusieurs remarques peuvent être faites concernant les résultats reportés figure 3.23.

Tout d'abord les guides fabriqués dans les films d'YSZ de bonne qualité (d'épaisseur $H < 350$ nm) n'induisent que très peu de pertes, autour de $\alpha = 2$ dB/cm à $\lambda = 1380$ nm pour les deux orientations d'YSZ (111) ou (001) figure 3.23 b). L'orientation du film n'influence donc pas les pertes de propagation tant que le film présente une bonne qualité cristalline, estimée par les mesures de diffraction X. Les premières mesures de l'absorption α n'ont été effectuées qu'à $\lambda = 1380$ nm à cause des difficultés de fabrication et de contrôle de l'épaisseur du film H qui empêchait une propagation à $\lambda = 1550$ nm. Néanmoins les échantillons fabriqués par la suite ont démontré des pertes de propagation équivalentes $1 < \alpha < 3$ dB/cm à $\lambda = 1550$ nm, figure 3.23 c).

Les guides fabriqués dans les films plus épais (figure 3.23 d), de moins bonne qualité cristalline, possèdent par contre des pertes estimées à 11 dB/cm à $\lambda = 1550$ nm, environ 9 dB/cm de plus que les films de meilleure qualité. La cristallinité du film influence donc directement les pertes de propagation.

Les guides fabriqués par le même procédé sur deux plateformes différentes ont également été caractérisés figure 3.24 : YSZ 15% sur saphir C et YSZ 8% sur saphir R. L'YSZ 15% déposé sur saphir C possède une orientation (001) et une excellente qualité cristalline comparable aux films d'YSZ 8% d'épaisseur inférieure à 350 nm. Les guides fabriqués sur cette plateforme possèdent des pertes de propagation estimées à 1.6 dB/cm comparables avec celles présentées précédemment pour les guides fabriqués en YSZ 8%. La quantité d'yttrium dans le matériau n'influence donc pas, dans la gamme 8%-15%, les pertes de propagation dans les guides d'onde.

Les films d'YSZ déposés sur saphir R n'ont jamais révélé une très bonne qualité cristalline. Ils possèdent des pertes de propagation estimées à 12 dB/cm. En accord avec les résultats précédents, la qualité cristalline des films est donc la principale source des pertes de propagation mesurées.

Le succès de la fabrication des guides et des réseaux a permis de mettre en évidence de faibles pertes de propagation $1 < \alpha < 3$ dB/cm dans les guides YSZ sur saphir. Ce niveau de perte dépend néanmoins de la qualité cristalline du film et peut atteindre $\alpha = 10 - 15$ dB/cm dans les films de moins bonne qualité comme ceux caractérisés au chapitre 2 avec une épaisseur supérieure à $H = 350$ nm. La suite de l'étude porte sur des structures plus complexes comme les résonateurs en anneau, micro-disques ou filtres de Bragg introduits en début de chapitre.

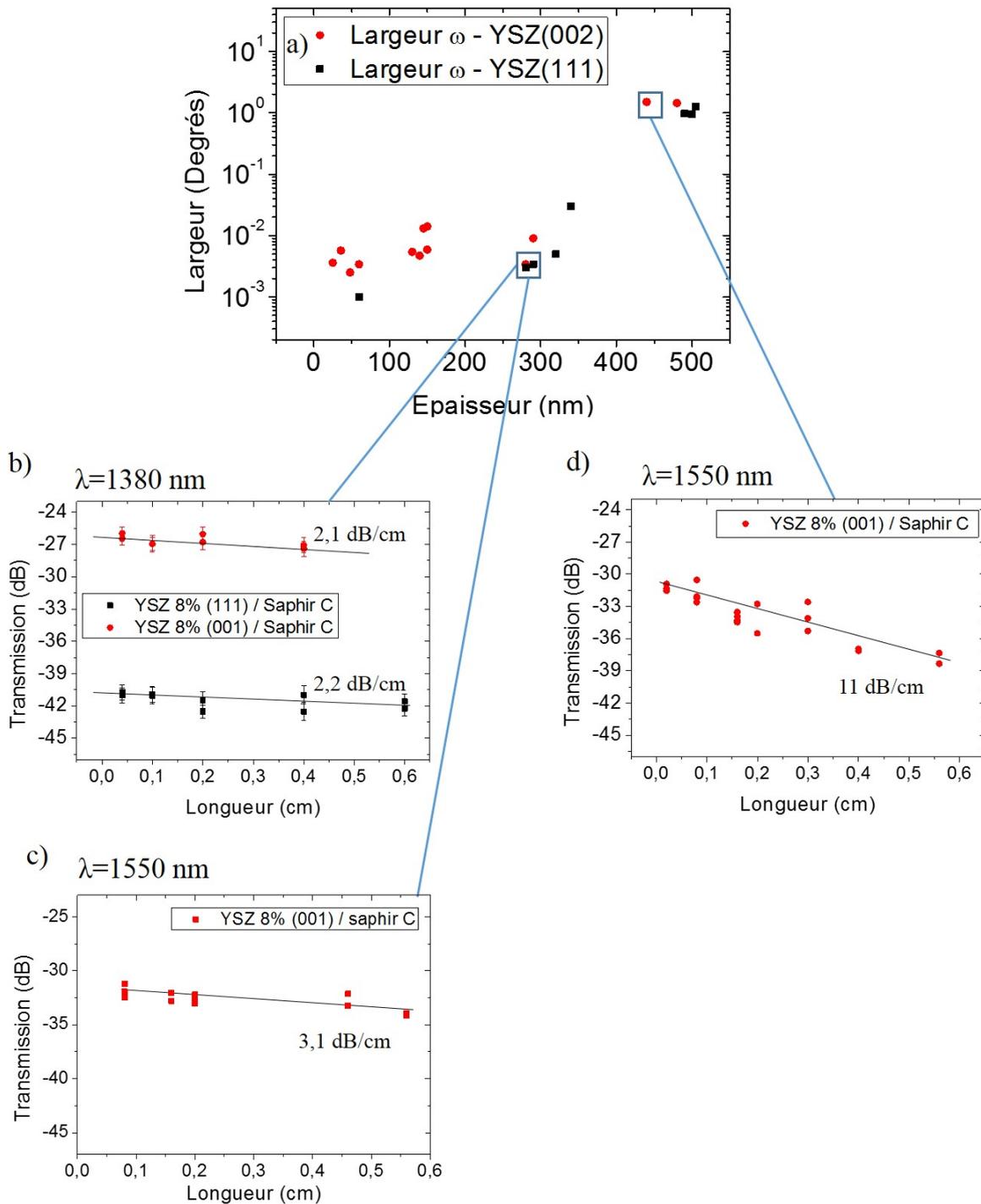


FIGURE 3.23 – Pertes de propagation des guides YSZ 8% sur saphir C en fonction de l’orientation et de la qualité cristalline des films. a) Issu du chapitre 2 : Qualité du film estimée par la largeur du pic XRD selon ω en fonction de l’épaisseur H et de l’orientation du film. b) Pertes de propagation, à $\lambda = 1380$ nm, des guides YSZ 8% sur saphir C fabriqués dans des films de haute qualité pour deux orientations du film (001) et (111). c) Pertes de propagation, à $\lambda = 1550$ nm, des guides YSZ 8% sur saphir C fabriqués dans un film de haute qualité ($H < 350$ nm). d) Pertes de propagation des guides YSZ sur saphir C fabriqués dans un film de moins bonne qualité cristalline ($H > 350$ nm).

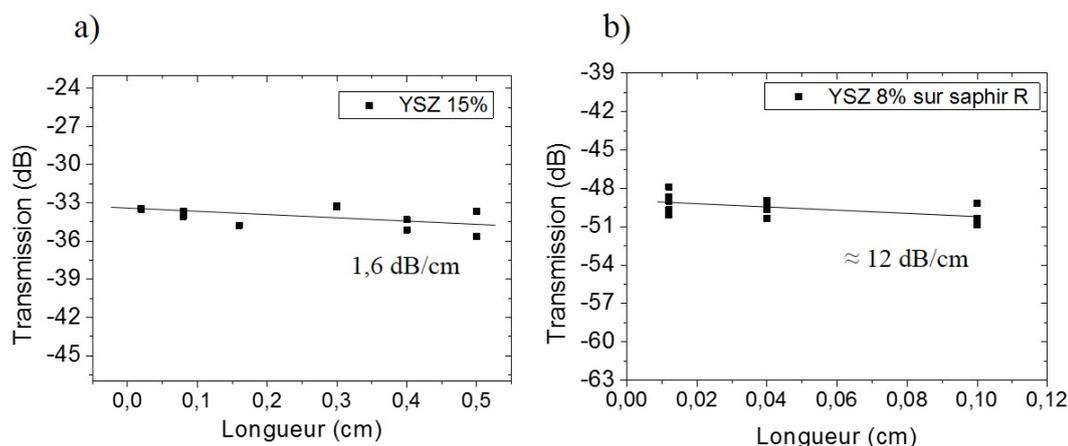


FIGURE 3.24 – Pertes de propagation des guides fabriqués dans des films a) d'YSZ 15% orientés (001) sur saphir C et b) d'YSZ 8% orientés (001) sur saphir R. Les pertes de propagation sont de 1,6 dB/cm pour l'YSZ 15% sur saphir C et d'environ 12 dB/cm pour l'YSZ 8% sur saphir R. La mesure pour l'YSZ 8% sur saphir R n'a pu être faite qu'avec 3 longueurs différentes de guide, toutes de moins d'un millimètre.

3.3.3 Structures résonnantes

Le procédé de fabrication développé a également été testé pour la fabrication de structures plus complexes comme les résonateurs en anneaux, micro-disques et filtres de Bragg [14]. Nous présentons ici les résultats de fabrication de ces structures ainsi que leurs caractérisations optiques.

Résonateurs en anneau et micro-disques

La plateforme YSZ sur saphir présente d'intéressants résultats mais ne bénéficie pas d'une longue expérience ni d'une grande stabilité technologique comme les substrats SOI. Il est donc difficile de prévoir le comportement des structures résonnantes, plus sensibles aux variations d'épaisseur du film. Au lieu de cibler des dimensions particulières comme cela avait été le cas jusqu'à présent avec les guides d'onde, la stratégie ici a été de fabriquer chaque composant en série en faisant varier progressivement certains paramètres. Les structures présentées dans la suite sont fabriquées dans les films d'YSZ 8% sur saphir C et présentant une excellente qualité cristalline.

Dans le cas des résonateurs en anneau et micro-disques, le facteur de qualité dépend des coefficients de couplage entre le guide et l'anneau/disque mais aussi des pertes dans la cavité. Pour se rapprocher du couplage critique, où l'extinction est maximum, nous avons fait varier la largeur du guide droit et du guide dans l'anneau W , le rayon de courbure du résonateur r et l'espace entre le guide et l'anneau/disque (gap) noté g .

Après fabrication, les structures sont imagées par AFM comme représenté figure 3.25. Nous remarquons que la profondeur de gravure est de $D = 100$ nm pour le résonateur en anneau, même dans la zone de couplage entre le guide et l'anneau. Pour le micro-disque la profondeur de gravure est de $D = 90$ nm sauf dans la zone de couplage, entre le disque et le guide, où la profondeur est réduite à $D = 30$ nm. Le procédé technologique semble donc adapté aux résonateurs en anneau mais rencontre quelques difficultés pour les micro-disques. En effet la dose d'électrons utilisée pour l'écriture du disque est trop importante et engendre un surdosage de

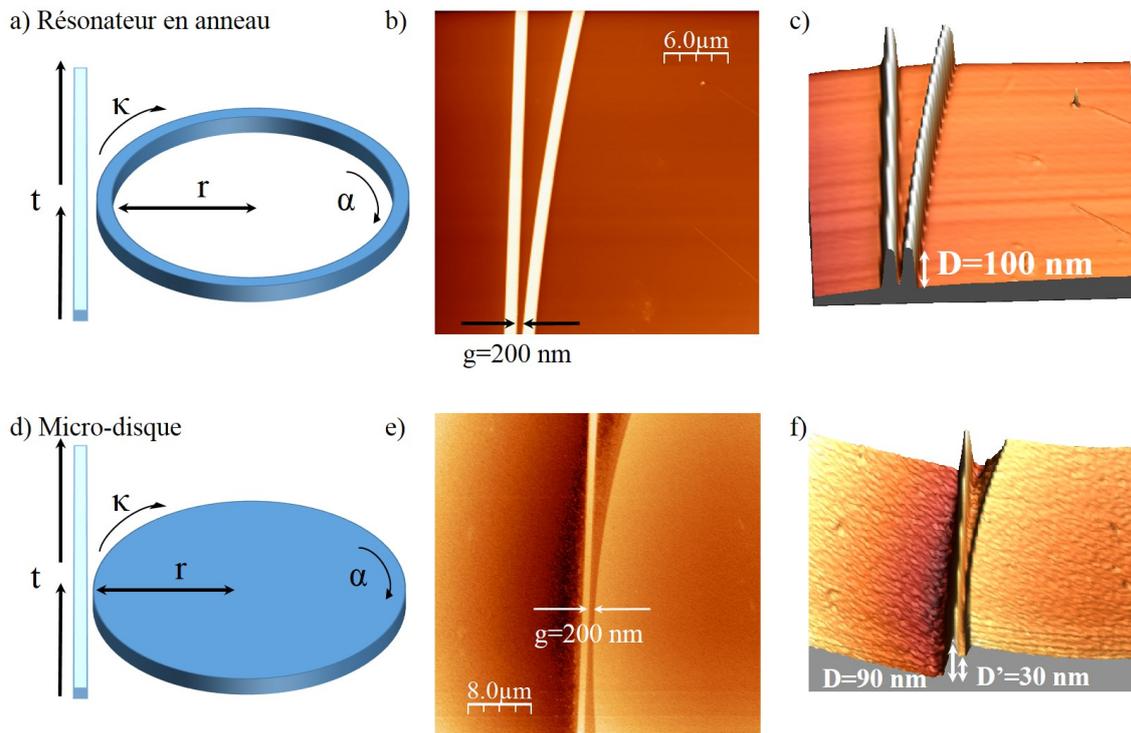


FIGURE 3.25 – a), b) et c) Schéma et images AFM d'un résonateur en anneau, de rayon de courbure $r=250 \mu\text{m}$, fabriqué dans un film d'YSZ sur saphir C. La profondeur de gravure $D = 100 \text{ nm}$ est homogène même dans le gap entre le guide et la résonateur. d), e) et f) Schéma et images AFM d'un micro-disque, de rayon de courbure $r=250 \mu\text{m}$, fabriqué dans un film d'YSZ sur saphir C. La profondeur de gravure $D = 90 \text{ nm}$ est considérablement réduite dans le gap entre le guide et le résonateur $D' = 30 \text{ nm}$.

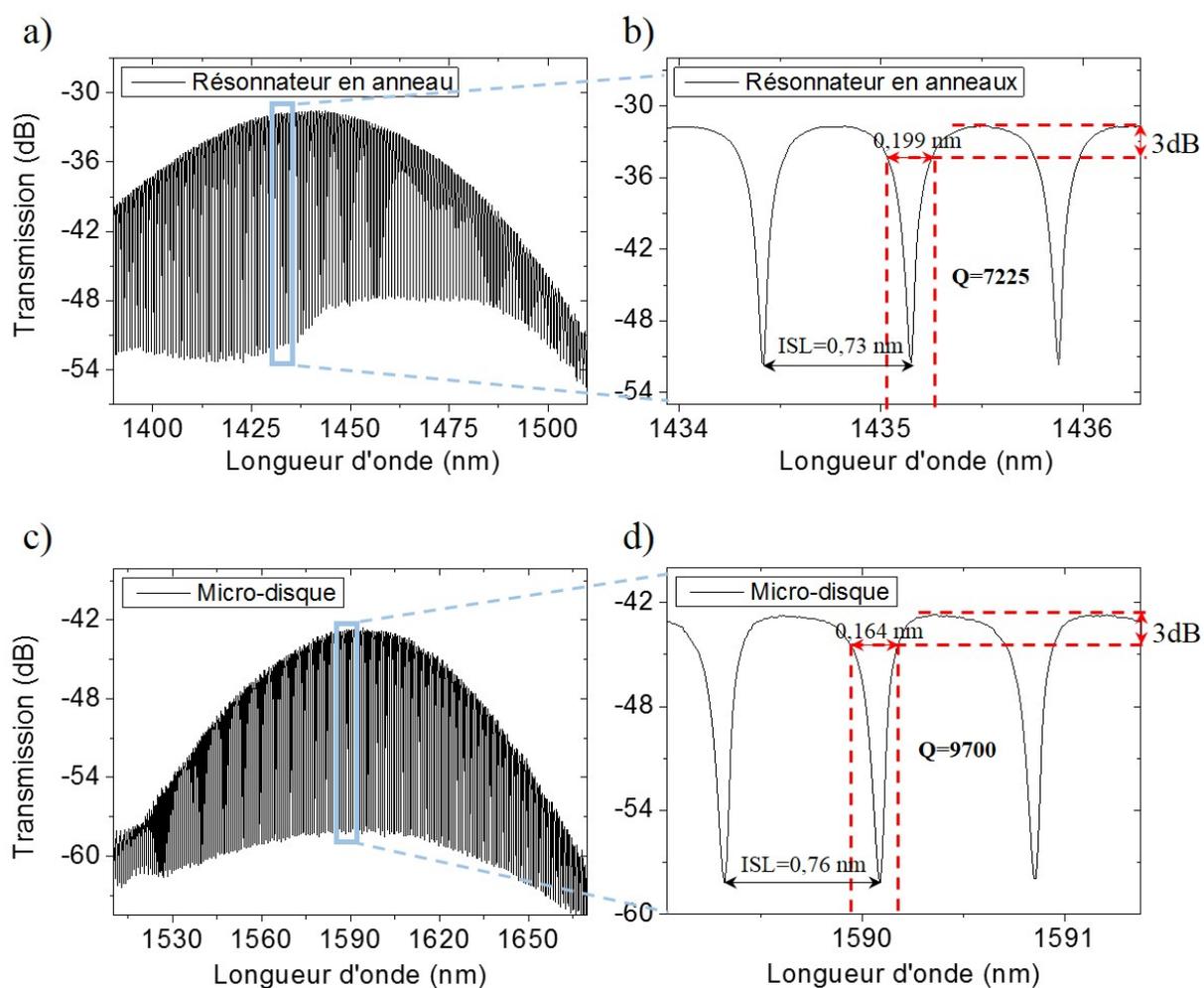


FIGURE 3.26 – a), b) Réponse d'un résonateur en anneau fabriqué dans les films d'YSZ sur saphir C. c), d) Réponse d'un micro-disque fabriqué dans un film d'YSZ sur saphir C. Les deux résonateurs présentent un comportement monomode avec des facteurs de qualité $Q=7225$ et $Q=9700$, et des intervalles spectral libre $ISL=0,73$ et $ISL=0,76$ pour le résonateur en anneau et micro-disque, respectivement.

la zone autour. Cela induit, de la même manière que décrit figure 3.12 section 3.2, une diminution de la profondeur gravée entre le disque et le guide droit.

Plusieurs résonateurs ont ainsi été fabriqués, pour différents rayons de courbure r , largeur de guide W et gap g . La première remarque concerne le rayon de courbure. Parmi les rayons de courbure testés, à savoir $r = 50, 100, 200, 250$ et $300 \mu\text{m}$, seules les résonateurs possédant un rayon de courbure $r \geq 200 \mu\text{m}$ ont présenté des résonances. Ceci s'explique par le faible contraste d'indice $\Delta n = 0,41$ entre l'YSZ et le saphir et la géométrie faiblement gravée des guides YSZ sur saphir. Dans ces conditions la taille du mode est relativement grande et donc le rayon de courbure minimal pour assurer une propagation sans pertes aussi. Lorsque $r < 200 \mu\text{m}$, la propagation dans le résonateur souffre de pertes α trop élevées, il en résulte une réponse plate sans résonances.

Les séries de structures résonantes fabriquées, présentant des gaps de différentes tailles entre $g = 200$ et $g = 1100 \text{ nm}$, et des largeurs de guides entre $W = 750$ et $W = 1050 \text{ nm}$ et des rayons de courbures $r > 200 \mu\text{m}$ ont été caractérisées à différentes longueurs d'onde entre $\lambda = 1300$ et $\lambda = 1600 \text{ nm}$.

Les meilleurs résultats sont présentés figure 3.26. La caractérisation présentée ici a été faite autour de $\lambda = 1590 \text{ nm}$ pour le micro-disque et autour de $\lambda = 1440 \text{ nm}$ pour le résonateur en anneau. Le profil spectral, ne contenant qu'un seul type de résonances, semble indiquer dans les deux cas un comportement monomode.

Concernant le résonateur en anneau, l'intervalle spectral libre (*ISL*) et le facteur de qualité Q sont de $ISL = 0.73 \text{ nm}$ et $Q = 7\,225$. Ces résultats sont obtenus avec un guide (guide droit et guide formant l'anneau) de largeur $W = 1050 \text{ nm}$, un gap de $g = 650 \text{ nm}$ et un rayon de courbure de $r = 250 \mu\text{m}$.

Pour le micro-disque, l'intervalle spectral libre (*ISL*) et le facteur de qualité Q sont de $ISL = 0.76 \text{ nm}$ et $Q = 9\,700$. Les dimensions du composant à l'origine de ces résultats sont un guide droit de largeur $W = 950 \text{ nm}$, un gap de $g = 850 \text{ nm}$ et un rayon de courbure de $r = 250 \mu\text{m}$.

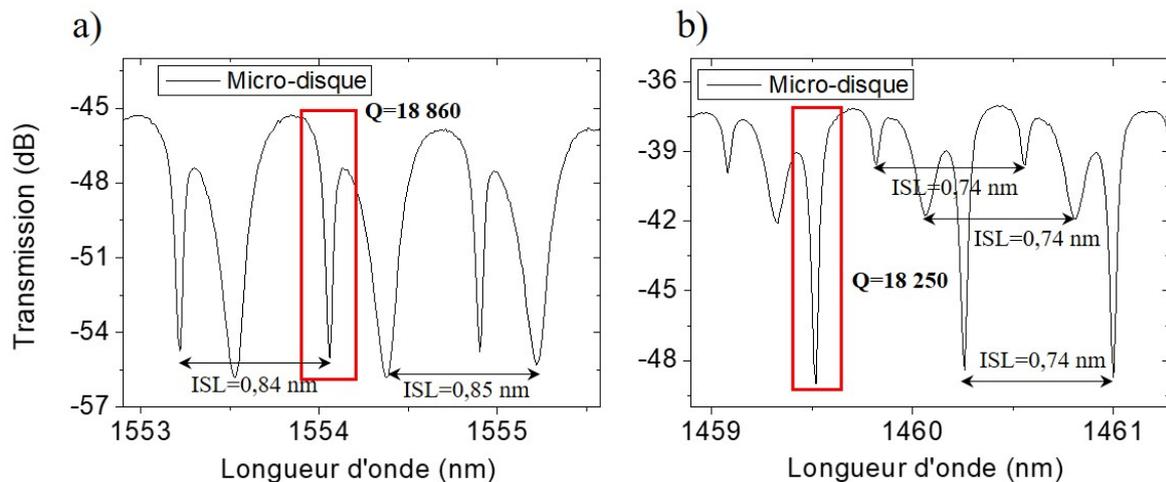


FIGURE 3.27 – Comportement multimode dans les micro-disques YSZ sur saphir C. a) Deux modes résonants et b) trois modes résonants avec des facteurs de qualité de l'ordre de 18 500.

Certains micro-disques présentent néanmoins un comportement multimode aux mêmes longueurs d'onde $\lambda = 1550 \text{ nm}$ et pour les mêmes géométries, probablement du à une différence d'épaisseur du film d'YSZ ou de profondeur de gravure. Jusqu'à

trois modes résonants ont été observés dans certains micro-disques avec des facteurs de qualité atteignant $Q = 19\ 000$. Les ISL sont égaux pour chaque mode du même résonateur, en accord avec les dimensions géométriques des structures [14].

Pour mesurer le comportement sur une plus grande plage de longueurs d'onde, nous avons développé un procédé de découpe qui est décrit en détails section 3.4. Les guides ainsi découpés ont permis de caractériser des micro-disques sur une plus grande gamme de longueurs d'onde entre $\lambda = 1250$ nm et $\lambda = 1650$ nm en s'affranchissant de la bande passante limitée des réseaux de couplage. Le micro-disque ainsi caractérisé est composé d'un guide de largeur $W = 950$ nm, un gap $g = 700$ nm et un rayon de courbure de $r = 300$ μm . Les résonances observées ont révélé un facteur de qualité plus élevé $Q = 24\ 600$ et un ISL=0,67 nm.

D'autre part, l'injection par les facettes a également permis de mettre en évidence une transmission plate du guide droit, sans raie d'absorption, sur cette même plage de longueurs d'onde, en accord avec la théorie [39, 40].

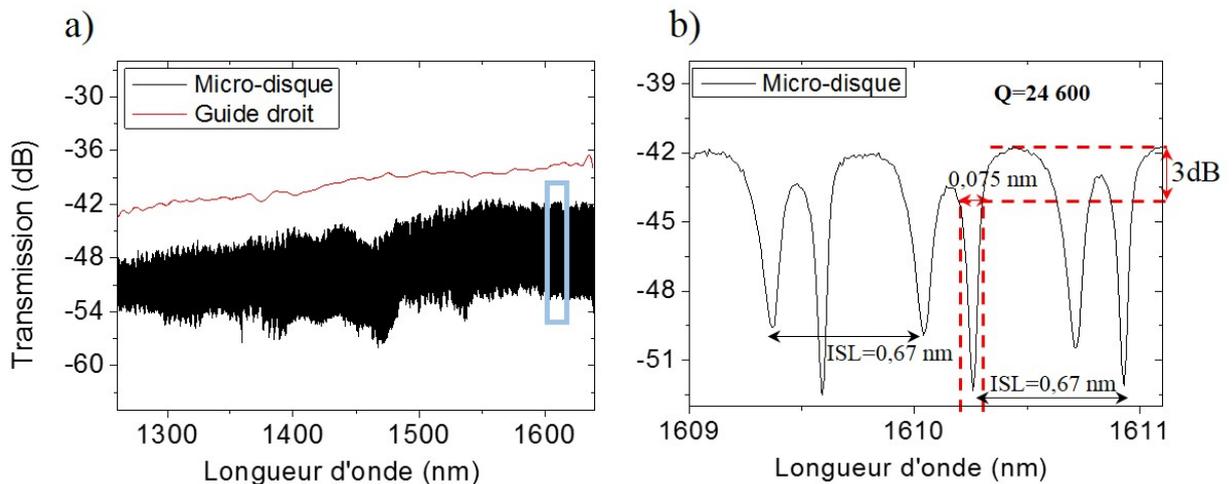


FIGURE 3.28 – a) Transmission d'un guide droit et b) résonances d'un micro-disque de $\lambda = 1250$ nm à $\lambda = 1650$ nm grâce à l'injection par les facettes du guide. b) L'un des modes résonants présente un facteur de qualité de $Q = 24600$.

Filtres de Bragg

La stratégie employée ici pour déterminer la meilleure géométrie est la même que précédemment. En considérant les variations d'épaisseur du film d'YSZ et les écarts dus au procédé de fabrication, nous avons fabriqué une série de filtres dont les dimensions géométriques sont progressivement variées. Ainsi les filtres de Bragg sont fabriqués par série pour des largeurs de guide $W = 850, 950$ et 1050 nm, des périodes $\Lambda = 360, 400$ et 440 nm, des amplitudes de corrugation $2 \times \delta W = 50, 100, 150$ nm et enfin des longueurs de filtre (longueur de la partie du guide à parois modulées) $L = 300, 600$ et 900 μm .

Nous présentons figure 3.29 le meilleur résultat que nous avons obtenu pour ce type de structures. Ce dernier possède des parois corruguées d'une période de $\Lambda = 443$ nm, une modulation de la largeur du guide de $W = 950 \pm \delta W$ nm où $2 \times \delta W = 84$ nm et une longueur de filtre de $L = 600$ μm .

L'extinction observée se positionne à $\lambda = 1593,25$ nm pour une atténuation de 16,2 dB. D'après l'équation 3.4, en considérant une période $\Lambda = 443$ nm et un in-

dice de réfraction $n = 1,78$, la longueur d'onde Bragg est $\lambda_{Bragg} = 1577$ nm. Cette différence de 16 nm provient certainement des imprécisions de mesure à l'AFM sur la période de modulation et sur l'estimation de l'indice effectif du mode guidé.

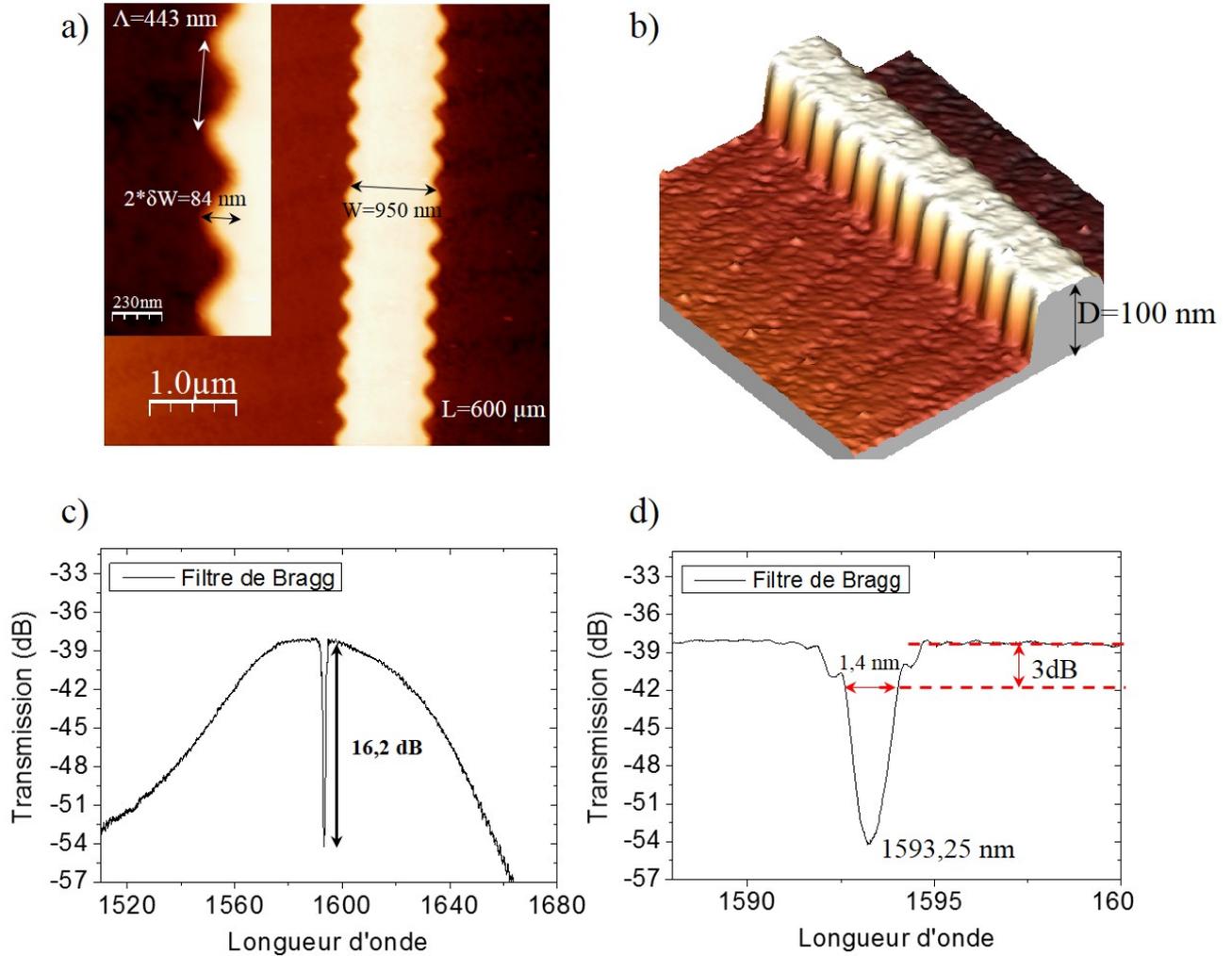


FIGURE 3.29 – a), b) Image AFM d'un filtre de Bragg intégré. Les dimensions du filtre sont une période $\Lambda = 443$ nm, une largeur $W = 950 \pm \delta W$ avec $2 \times \delta W = 84$ nm et une longueur de guide à parois modulées de $L = 600 \mu\text{m}$. c), d) Caractérisation optiques du filtre de Bragg. L'extinction positionnée en $\lambda = 1593,25$ nm présente une atténuation de 16,2 dB et une largeur à mi-hauteur de 1,4 nm.

La caractérisation des structures photoniques passives en YSZ sur saphir ont révélé leur potentiel en optique guidée. Les guides droits fabriqués dans les films de bonne qualité cristalline présentent en effet des faibles pertes de propagation de l'ordre de $\alpha \simeq 2$ dB/cm. Les résonateurs en anneau ou micro-disques ont démontré des facteurs de qualité jusqu'à $Q=24\,000$ pour des rayons de courbure $r = 250 \mu\text{m}$, et les filtres de Bragg intégrés des extinctions de 16 dB. Ces résultats sont très prometteurs et posent une base solide pour la suite de l'étude concernant l'intégration d'YSZ sur silicium, développée au chapitre 5. Pour compléter la caractérisation de l'YSZ en optique intégrée nous avons poursuivi notre étude par la quantification des propriétés optiques non-linéaire du troisième ordre dans les guides YSZ8% sur saphir C.

3.4 Propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre de l'YSZ

Aucune étude ne fait état des propriétés d'optiques non-linéaires de l'YSZ. Qu'il soit utilisé comme matériau de coeur dans les guides, ou comme couche tampon pour l'intégration d'autres oxydes fonctionnels en photonique silicium, les propriétés d'optiques non-linéaires de l'YSZ doivent être caractérisées.

La caractérisation de l'effet d'optique non-linéaire du troisième ordre dans les guides YSZ a été possible grâce à la collaboration avec Nicolas Dubreuil du laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (IOGS) et au travail d'analyse de Samuel Serna post-doctorant au sein du C2N. Les démonstrations théoriques et explications expérimentales sont issues de sa thèse et de ses travaux [41, 42].

3.4.1 Introduction à l'optique non-linéaire

Lorsque l'onde électromagnétique, interagissant avec un matériau, est suffisamment intense, les variations locales des propriétés de la matière qu'elle traverse induisent des phénomènes nouveaux d'optique non-linéaire. Les effets observés, comme la génération de nouvelles fréquences optiques, sont dits non-linéaires car ils dépendent de l'intensité de l'excitation. Dans certains cas ces phénomènes ne sont pas désirés comme pour la propagation de faisceaux intenses. Dans d'autres, il sont exploités pour la modulation optique haute fréquence [43–48] ou la mise en place d'expériences originales d'optique quantique [49, 50].

Les quatre équations de Maxwell constituent la base théorique qui gouverne les phénomènes électromagnétiques. Loin de toutes sources, elles s'écrivent

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \wedge \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \wedge \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}\tag{3.7}$$

où \mathbf{B} et \mathbf{E} sont les champs magnétique et électrique. Le déplacement électrique \mathbf{D} s'exprime en fonction de la polarisation induite \mathbf{P} dans le matériau par

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}\tag{3.8}$$

et l'aimantation \mathbf{H} en fonction du champ magnétique \mathbf{B} par

$$\mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{B}\tag{3.9}$$

avec $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m la permittivité du vide et $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m la perméabilité magnétique.

Dans le cadre de l'optique non-linéaire, la polarisation induite par un champ électromagnétique peut s'exprimer en termes d'une série de Taylor en fonction du champ électrique

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL} = \underbrace{\varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}}_{P_L} + \underbrace{\varepsilon_0 (\chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots)}_{P_{NL}} \quad (3.10)$$

\mathbf{P}_L et $\chi^{(1)}$ sont la polarisation induite et la susceptibilité linéaire, \mathbf{P}_{NL} et $\chi^{(i)}$ pour $i > 1$ sont les polarisations et susceptibilités non-linéaires.

Les susceptibilités $\chi^{(i)}$ d'ordre i sont des tenseurs de rang $i + 1$ comprenant au maximum 3^{i+1} composantes. Ce nombre peut être réduit grâce aux propriétés de symétrie contenues dans le groupe d'espace de certains matériaux. Dans le cas d'une centro-symétrie par exemple, toutes les susceptibilités d'ordre paire sont nulles. Les principaux effets non-linéaires observés dans la plupart des matériaux centro-symétriques comme le silicium sont donc ceux d'ordre 3. L'YSZ est centro-symétrique, nous nous concentrerons donc dans la suite à la description théorique de la susceptibilité d'ordre 3 à travers l'exemple de l'effet Kerr optique. L'une des conséquences de cet effet, l'auto-modulation de phase (SPM-Self Phase Modulation) permettra la caractérisation expérimentale des non-linéarités d'ordre 3 dans l'YSZ.

3.4.2 L'effet Kerr optique

Indice de réfraction n_2 et absorption non-linéaire β_{TPA}

Il existe une grande variété de processus dérivant de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 dont une description détaillée est donnée référence [51]. Nous nous concentrerons ici sur l'effet Kerr optique responsable de la dépendance de l'indice de réfraction avec l'intensité du champ électrique.

Les composantes du vecteur polarisation non-linéaire issues de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 peuvent s'écrire dans le cas général par

$$P_i(\omega_m + \omega_n + \omega_p) = \varepsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{mnp} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_m + \omega_n + \omega_p; \omega_m, \omega_n, \omega_p) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_p) \quad (3.11)$$

où les indices i, j, k et l sont les indices représentant les directions spatiales (1,2,3) des champs électrique et la somme sur m, n et p les combinaisons possibles entre les 3 fréquences de ces mêmes champs. Les opérations de symétries telles que les permutations équivalentes des champs électriques et l'isotropie du matériau (YSZ) réduisent drastiquement le nombre de termes du tenseur $\chi_{ijkl}^{(3)}$ qui passe de 81 à 3. Dans le cadre de nos mesures $\omega_m = \omega_n = \omega_p = \omega$ et en considérant la réponse électronique non résonante ($\chi_{1122}^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega) = \chi_{1221}^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$) la polarisation non-linéaire se réécrit

$$\mathbf{P}(\omega) = 2\varepsilon_0 \chi^{(3)} |\mathbf{E}|^2 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E}^* \quad (3.12)$$

avec $\chi^{(3)} \equiv \chi_{1111}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)}$. Les caractérisations que nous présenterons ont été effectuées en polarisation linéaire tel que $E_1 = E, E_2 = E_3 = 0$ (mode TE). Dans ce cas la polarisation totale (linéaire et non-linéaire) s'exprime comme

$$P_1 = P_1^L + P_1^{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |E|^2 E = \varepsilon_0 \chi^{eff} E \quad (3.13)$$

En se rappelant que l'indice de réfraction est défini comme $n = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{eff})}$, et que dans le régime linéaire $n_0 = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)})}$, nous pouvons déterminer la contribution non-linéaire n_2 :

$$n = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)}) + 3\text{Re}(\chi^{(3)})|E|^2} \simeq \sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)})} + \frac{3\text{Re}(\chi^{(3)})|E|^2}{2\sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)})}} = n_0 + n_2 I \quad (3.14)$$

avec $I = 2n_0\epsilon_0c|E|^2$ nous identifions n_2 :

$$n_2 = \frac{3\text{Re}(\chi^{(3)})}{4n_0^2\epsilon_0c} \quad (3.15)$$

La partie réelle de la susceptibilité non-linéaire est associée au changement d'indice de réfraction avec l'intensité du champ. D'un autre côté, la partie imaginaire correspond à une variation non-linéaire de l'absorption. Lorsque l'énergie de gap (E_g) du matériau est plus faible que celle de deux photons, un processus d'absorption à deux photons (TPA-Two Photon Absorption) peut avoir lieu. Ce phénomène se traduit par une absorption non-linéaire du faisceau transmis et par la génération de porteurs libres. Ces derniers vont à leur tour participer à d'autres effets tels que la réfraction ou l'absorption du faisceau [52]. De la même manière que l'indice de réfraction non-linéaire n_2 s'exprime en fonction de la partie réelle, l'absorption à deux photons s'exprime en fonction de la partie imaginaire de la susceptibilité :

$$\beta_{TPA} = \frac{3\omega \text{Im}(\chi^{(3)})}{n^2 2\epsilon_0 c^2} \quad (3.16)$$

L'absorption totale s'écrit donc, en considérant les phénomènes non-linéaires supérieurs à trois négligeables

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta_{TPA} I^2 \quad (3.17)$$

Le gap de l'YSZ étant de $E_g = 5$ eV et la longueur d'onde centrale du pulse $\lambda = 1586$ nm ($E = 0,78$ eV), nous ne serons donc a priori pas concerné par le processus d'absorption à deux photons.

Conséquence d'un indice de réfraction non-linéaire n_2

La première conséquence de la dépendance de l'indice optique avec l'intensité du champ est le phénomène de focalisation ou défocalisation du faisceau. Lorsque celui-ci présente une distribution non homogène du champ dans le plan de propagation, l'indice de réfraction, qui suit cette distribution induit une convergence du faisceau lorsque $n_2 > 0$ et une divergence pour $n_2 < 0$ (figure 3.30).

L'auto-modulation de phase (SPM)

Une autre conséquence de l'effet Kerr est l'auto-modulation de phase (SPM). Ce phénomène, qui introduit l'élargissement spectral symétrique des impulsions optiques, nous permettra de mesurer le déphasage non-linéaire ϕ_{NL} induit par le milieu Kerr (YSZ) et donc de caractériser (signe et amplitude) l'indice de réfraction

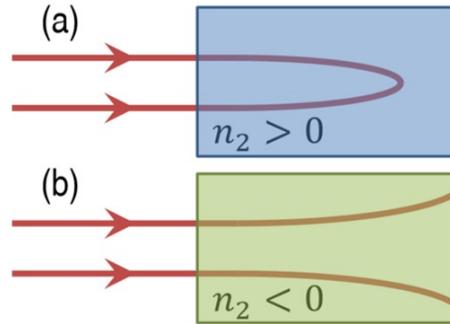


FIGURE 3.30 – La distribution non homogène du champ électrique intense induit une variation non homogène de l’indice de réfraction. Un milieu Kerr $n_2 > 0$ agit ainsi comme une lentille convergente sur un faisceau intense et un milieu $n_2 < 0$ comme une lentille divergente. Le schéma est issu de [41]

non-linéaire n_2 . En première approximation, pour une onde se propageant selon z et en considérant seulement les effets non-linéaires d’ordre 3, la relation de propagation d’une onde dans un milieu Kerr peut s’écrire comme [41] :

$$\frac{\partial u(z, t)}{\partial z} = i \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 I(z, t) u(z, t) \quad (3.18)$$

où $u = \sqrt{2\varepsilon_0 n_0 c} A$ est l’amplitude du champ normalisée tel que $|u|^2 = I$.

En considérant un milieu sans perte ($\chi^{(3)}$ réel pur) et $I(z, t) = I(t)$ nous pouvons intégrer l’équation précédente et identifier ϕ_{NL}

$$u(z, t) = u(0) \exp\left(i \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 I(t) z\right) \quad \text{avec} \quad \phi_{NL}(z, t) = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 I(t) z \quad (3.19)$$

ϕ_{NL} est le déphasage auto-induit par l’impulsion, proportionnel à la distribution temporelle de l’intensité, et augmentant avec la distance de propagation z dans le milieu Kerr. La variation de fréquence de l’impulsion est fonction de ce déphasage par $\delta\omega(t) = -d\phi_{NL}(t)/dt$. La forme temporelle de l’impulsion n’est donc pas modifiée, mais le déphasage non-linéaire crée un chirp qui dépend du signe de n_2 et de la dérivée temporelle de l’intensité. Un exemple, issu de [41], est présenté figure 3.31. Dans le cas d’une enveloppe sinus cardinal 3.31 a) se propageant dans un milieu Kerr de $n_2 > 0$ (respectivement $n_2 < 0$), la dérivée de l’enveloppe 3.31 b) induit un décalage vers le rouge (respectivement vers le bleu) du front de l’impulsion et un décalage vers le bleu (respectivement vers le rouge) à la fin de l’impulsion 3.31 c).

3.4.3 La méthode de caractérisation

Le banc expérimental

L’expérience d’optique non-linéaire utilisée a été développée par N. Dubreuil de l’IOGS et les mesures effectuées par S. Serna.

L’impulsion optique utilisé est issue d’un laser à fibres dopées erbium en verrouillage de mode. D’une durée de 150 fs, ces dernières sont envoyées avec une fréquence de répétition de 50 MHz sur un étireur de réseau qui fixe la forme spectrale de l’impulsion. La forme spectrale utilisée est un quasi-rectangle de 7,3 nm de

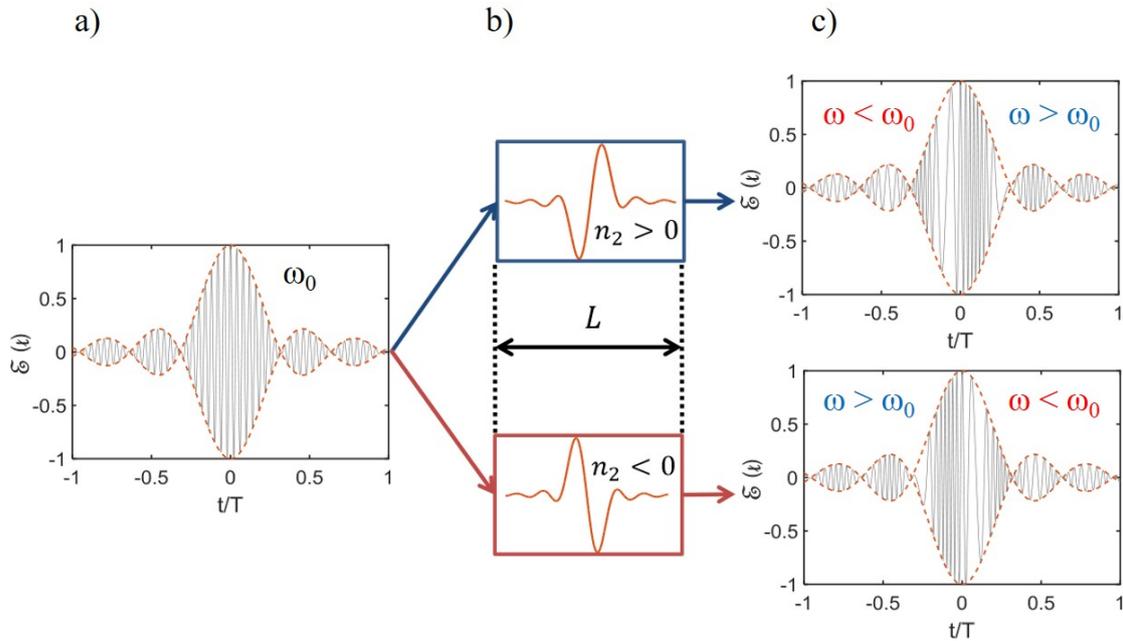


FIGURE 3.31 – Déphasage non-linéaire ϕ_{NL} induit par l’automodulation de phase conduit à un chirp qui dépend du signe de n_2 sans changer la forme temporelle de l’impulsion. a), b) La dérivée d’une enveloppe d’une impulsion en sinus cardinal induit un chirp dans l’impulsion. c) lorsque $n_2 > 0$ le front d’onde est décalé vers le rouge et la fin de l’impulsion est décalé vers le bleu. Le phénomène est inverse pour un milieu $n_2 < 0$. Représentation issue de [41]

large, centré autour de $\lambda = 1586$ nm et dont la dispersion peut être ajustée par le coefficient $\phi^{(2)}$. La durée d’auto-corrélation de l’impulsion à $\phi^{(2)} = 0$ ps² est de $T_0 = 2$ ps, proche de la limite de Fourier.

L’impulsion polarisée est ensuite injectée dans le guide d’YSZ par l’intermédiaire de fibres à maintien de polarisation (PM) et d’un objectif x20. Deux systèmes de cubes séparateurs de polarisation (PBS) et lames demi-ondes sont disposés de chaque côté de l’échantillon pour contrôler les états de polarisation en entrée et sortie du guide selon la direction TE. Le sens de propagation peut être sélectionné dans les directions (1) ou (2) pour caractériser les coefficients de transmission κ de la ligne.

Le faible contraste d’indice entre l’YSZ ($n=2,15$) et le saphir (1,74), et la géométrie faiblement gravée du guide repousse le mode guidé dans le substrat. Seule une petite proportion du mode interagit avec l’YSZ. Il en résulte un élargissement du pulse difficilement observable. D’autre part la croissance par PLD n’est pas suffisamment homogène pour utiliser des guides de grande longueur. Le guide caractérisé ne fait en effet que $L = 6$ mm de longueur.

Le banc optique et la méthode décrite dans la suite se retrouvent en limite de sensibilité, à tel point que la contribution de la silice présente dans les deux mètres de fibres avant l’échantillon n’est plus négligeable. L’indice n_2 de la silice est pourtant faible ($n_2^{SiO_2} = 2,7 \times 10^{-20}$ m²/W) mais l’interaction avec l’impulsion est grande (2m de fibres). Il nous faut donc réduire cette contribution pour gagner en sensibilité. Pour pallier à cette difficulté, le banc optique a été légèrement modifié de telle sorte que le chemin optique avant l’échantillon, là où la puissance du laser est maximale, soit en espace libre. L’injection du mode se fait à l’aide d’un objectif x20. Pour tenir

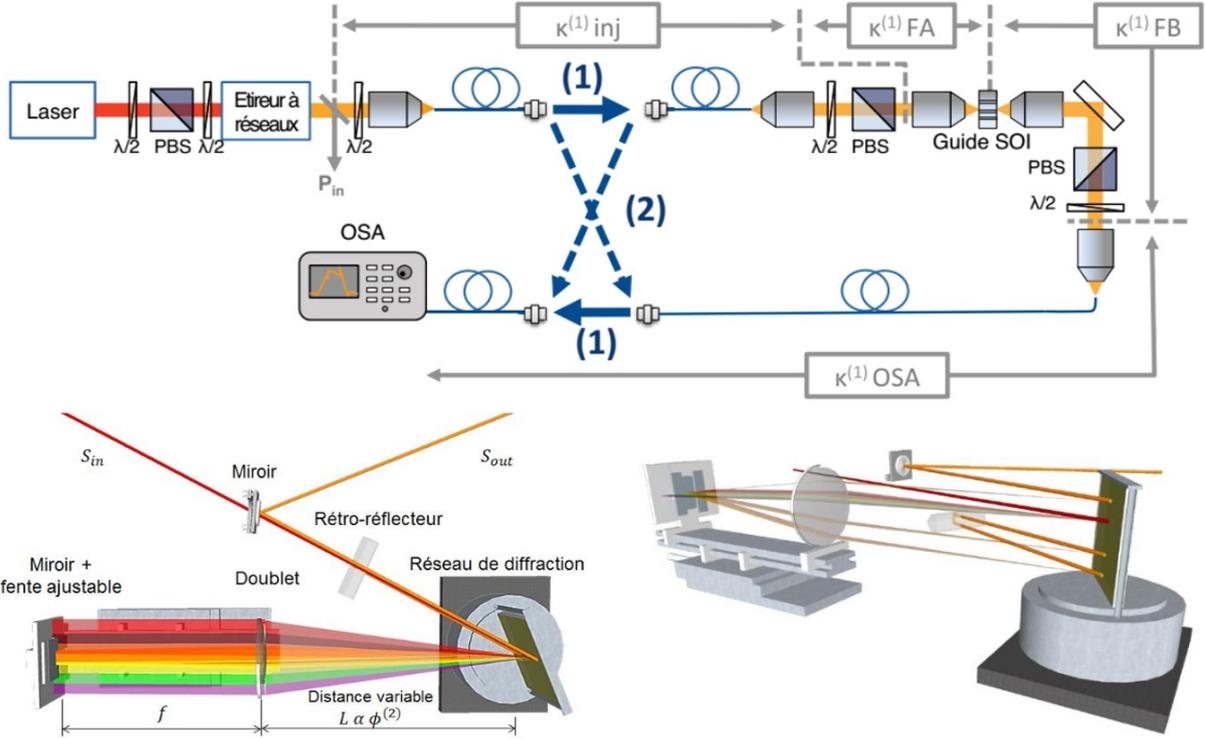


FIGURE 3.32 – Banc expérimental développé à l’IOGS par N. Dubreuil pour la caractérisation bi-directionnelle des non-linéarités d’un guide d’onde, issu de [41]. En dessous de la description générale du montage optique se trouve une représentation 3D détaillée de l’étrieveur de réseau [53].

compte de cette différence nous avons pris $\kappa_{inj} = 1$ dans les prochaines équations (cf figure 3.32).

Pour estimer le déphasage non-linéaire ϕ_{NL} , et donc n_2 , l’effet de l’auto-modulation de phase (SPM) sur l’impulsion après la propagation dans un milieu Kerr est simulé. Nous pouvons réécrire l’équation 3.19 en l’absence d’absorption à deux photons (TPA) et en considérant les particularités du banc optique par [41] :

$$\phi_{NL} = \frac{k_0 n_2}{A_{NL}} P_p L_{eff} = \gamma^{wg} \kappa_F \eta P_{in} L_{eff} \quad (3.20)$$

où $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ est la longueur effective du guide avec L la longueur du guide et α l’absorption linéaire du matériau en cm^{-1} . Le coefficient de transmission par les facettes de l’échantillon κ_F est calculé à partir de la droite expérimentale $P_{in} = a P_{out}$ en l’absence de TPA et en considérant la transmission des deux facettes A et B identiques $\kappa_{FA} = \kappa_{FB} = \kappa_F$. Le paramètre η relie la puissance moyenne injectée P_{in} avec le pic de puissance injectée P_p par $P_p = \kappa_F \eta P_{in}$ avec $\eta = 1/[F \int_0^{1/F} |U(t)|^2 dt]$ où $U(t)$ est la forme temporelle du pulse et F la cadence du laser.

Le paramètre $\gamma^{wg} = k_0 n_2 / A_{NL}$ représente la susceptibilité non linéaire du guide ou autrement dit sa performance non-linéaire. Elle dépend notamment de l’aire effective non-linéaire dont l’expression est

$$A_{NL} = \frac{(\iint \text{Re}[\mathbf{e} \wedge \mathbf{h}^*] \cdot \mathbf{z} d^2 \mathbf{r})^2}{\varepsilon_0^2 c^2 \iint_{S_{NL}} n_0^2 |\mathbf{e}|^4 d^2 \mathbf{r}} \quad (3.21)$$

où \mathbf{e} et \mathbf{h} sont respectivement les distributions des champs électrique et magnétique, \mathbf{z} le vecteur unitaire dans la direction de propagation et S_{NL} l'aire non-linéaire du matériau (coeur du guide).

Méthode de détermination de l'indice n_2

La détermination de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 passe tout d'abord par la caractérisation de l'absorption à deux photons (TPA) dans le milieu étudié. La méthode de calcul de l'indice n_2 est en effet différente selon si il y a présence ou non de TPA. Le gap de l'YSZ étant de $E_g = 5$ eV, il parait impossible que ce phénomène ait lieu.

Pour le vérifier, nous injectons différents niveaux de puissance P_{in} dans le guide et mesurons la puissance en sortie P_{out} . Si la relation entre les deux est linéaire, $P_{in} = aP_{out}$, alors il n'y a pas d'absorption non-linéaire (TPA) et le coefficient directeur a de la droite donne accès au coefficient de transmission des facettes κ_F par

$$a = \frac{1}{\kappa_{in}\kappa_{out}\exp(-\alpha L)} \quad (3.22)$$

où $\kappa_{in} = \kappa_F$ et $\kappa_{out} = \kappa_F\kappa_{OSA}$ avec $\kappa_{OSA} = 17\%$

En l'absence de TPA, nous calculons l'élargissement spectral expérimental du pulse 2σ induit par l'auto-modulation de phase pour une puissance injectée P_{in} maximale. Cet élargissement se définit comme un écart type r.m.s. par

$$2\sigma = \sqrt{\frac{\int \lambda^2 P(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) d\lambda} - \left(\frac{\int \lambda P(\lambda) d\lambda}{\int P(\lambda) d\lambda}\right)^2} \quad (3.23)$$

La valeur de l'élargissement 2σ ainsi calculée sur le spectre expérimental est alors utilisée comme critère de convergence pour la simulation numérique du spectre en sortie d'échantillon.

Le spectre simulé est obtenu par la transformée de Fourier de l'enveloppe donnée par $A(L, t) = U(t)\exp(i\phi_{NL}(L, t))$ où $\phi_{NL}(L, t) = \phi_{NL}|U|^2$ avec $U(t) = \text{sinc}(\xi t)$ une fonction enveloppe et $\xi = 3.217 \text{ ps}^{-1}$ un paramètre dépendant des optiques utilisées pour la mise en forme du pulse.

Lors de cette simulation, les effets de dispersion ont été négligés. En effet, la longueur de dispersion $L_D = T_0^2/|\beta_2|$ est de 1,48 m, largement supérieure à la longueur du guide (6 mm). L'intensité de l'impulsion $I_0 = |U_0(t)|^2$ est également considérée constante selon z car l'absorption linéaire est faible (absence de TPA et α petit). Lorsque l'élargissement du spectre simulé 2σ est équivalent à celui calculé sur le spectre expérimental, nous pouvons alors extraire le déphasage non-linéaire ϕ_{NL} de la fonction $A(L, t)$ puis calculer l'indice de réfraction non-linéaire n_2 .

3.4.4 Préparation des échantillons YSZ sur saphir C

L'échantillon utilisé consiste en un substrat de saphir C (0001) recuit avant dépôt à 1200°C à l'air (recette #3, cf; chapitre 2) et d'un film d'YSZ de 300 nm déposé par PLD et orienté principalement selon (001). Les guides en arête sont gravés de 80 nm et ont une largeur de 760 nm. Ils autorisent la propagation monomode TE avec des

pertes de propagation $\alpha = 3,2 \text{ dB/cm} = 0,74 \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 1550 \text{ nm}$. Après découpe les guides ont une longueur $L = 6 \text{ mm}$.

Couplage par la tranche

Le banc optique décrit précédemment est configuré pour une injection de la pompe laser par les facettes des guides. Le substrat de saphir C n'étant pas clivable, nous devons envisager une découpe des guides YSZ. Cette étape aurait pu être effectuée par une simple découpe à la scie de précision mais c'était sans compter l'incroyable dureté de l'YSZ et du saphir. La qualité de transmission des facettes découpées κ_F doit être d'autant meilleure que l'interaction de l'impulsion avec l'YSZ est déjà très limitée par la géométrie du guide et les différents indices de réfraction des matériaux.

La découpe par une scie de précision est une technique couramment utilisée pour la préparation d'échantillons silicium ou SOI. Les lames dites "diamants" sont particulièrement appréciées car elles sont recouvertes d'une poudre de diamant qui permet le polissage des facettes lors de la découpe des guides.

La dureté du saphir nécessite des lames spéciales, plus robustes, que nous avons utilisées pour notre premier essai de découpe. Hélas, la qualité des facettes libérées lors de ce premier essai n'a pas permis d'atteindre des niveaux de transmission suffisants pour l'observation de l'élargissement du spectre en sortie d'échantillon.

Nous avons donc opté pour l'utilisation des lames "diamant". Ce type de lames est tout à fait adapté à nos besoins mais elles ne possèdent pas une grande résistance mécanique. Une découpe entière de l'échantillon YSZ sur saphir, dans toute son épaisseur, conduit toujours à la destruction de la lame.

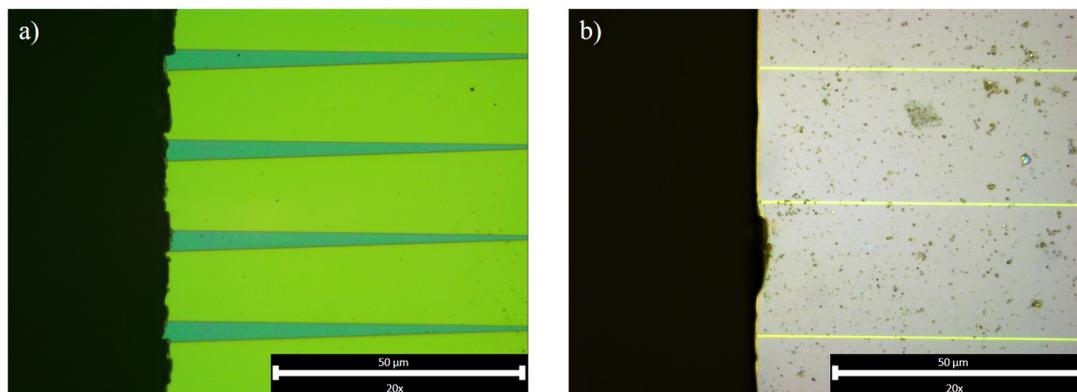


FIGURE 3.33 – a) Découpe à la scie de précision : pré-découpe avec une lame saphir puis découpe partielle des facettes à la lame diamant. b) Polissage aux grains $0,25 \mu\text{m}$ des facettes après découpe.

La solution est venue d'une pré-découpe de l'échantillon par une lame saphir suivie d'une découpe partielle à la lame diamant pour polir les facettes. Cette étape reste assez délicate puisque environ la moitié des lames "diamants" utilisées ont explosé lors de ces essais. Malgré ce procédé de découpe nous ne sommes pas parvenus à obtenir un couplage suffisant par les facettes pour la caractérisation non-linéaire. La découpe induit en effet l'arrachement local du film (écaillés) et donc du guide ce qui ne permet pas d'injecter proprement le mode optique.

Pour la deuxième série de tests, nous avons considéré le polissage des facettes après la découpe à la scie de précision, avec l'aide de Nathalie Isac et Arnaud Jollivet du C2N. Cette étape est effectuée en mettant en contact les facettes des guides avec différentes surfaces de polissage dont la taille des grains est lentement diminuée jusqu'à $0,25\ \mu\text{m}$ (poudre diamant). Pour polir les facettes l'échantillon est collé par une colle type époxy montée en température ($\simeq 60^\circ\text{C}$) sur un support relativement dur (plus dur que l'échantillon) de telle sorte que les facettes dépassent légèrement du support. La face présentant les guides est collée sur le support pour protéger cette dernière des grains de polissage ou dégât éventuels. Une fois l'échantillon placé, la méthode consiste à polir jusqu'à ce que les facettes des guides soient au même niveau que le bord du support. L'observation par microscopie optique permet de vérifier l'état des facettes. Cette technique permet de corriger les "écailles" visibles en surface, correspondant à de la matière arrachée lors de la découpe. Une fois le polissage terminé, la colle type epoxy peut être retirée dans un bain d'acétone légèrement chauffé.

La figure 3.33 présente les images de microscopie optique des facettes a) après la découpe en deux temps, lame saphir puis lame diamant et b) après le polissage. Nous constatons que le polissage a permis de réduire la rugosité et les écailles aux bords de l'échantillon. Les traces visibles sur l'image b) proviennent de restes de colle non dissoute. Il est donc conseillé, et cela a été fait pour les autres échantillons polis, de coller la face du substrat et non la face d'YSZ sur le support. Malgré plusieurs tentatives cette technique n'a encore une fois pas permis un niveau d'injection de la lumière dans les guides suffisant pour la caractérisation de l'effet Kerr.

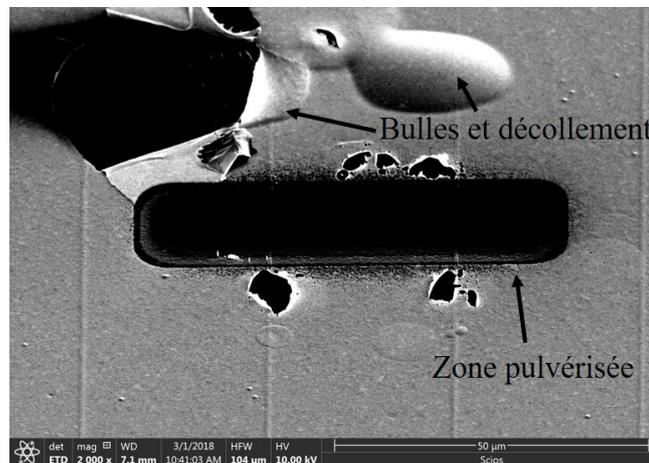


FIGURE 3.34 – Résine de protection en polymères (PMMA) et décollement. Lors de l'observation SEM avant la pulvérisation FIB, la couche protectrice en polymères se dilate. Cette dilatation est visible par la formation de bulles qui en explosant décollent la couche conductrice.

Finalement la dernière technique utilisée, beaucoup plus lourde à mettre en place, est une découpe locale des facettes par FIB (Focus Ion Beam), effectuée par Ludovic Largeau du C2N. Cette procédure est en général utilisée pour préparer les lames minces de microscopie électronique en transmission (TEM). La FIB consiste en la pulvérisation des matériaux, YSZ et saphir dans notre cas, par des ions lourds de Gallium accélérés et focalisés. Le faisceau d'ions n'est pas parfaitement focalisé et induit un redépôt lors de la pulvérisation. Une zone large autour est donc susceptible d'être dégradée lors de la gravure. Pour éviter cela, l'échantillon doit être re-

couvert d'une fine couche protectrice. L'échantillon doit également être recouvert d'une couche conductrice qui permettra l'observation de l'échantillon et de la zone à pulvériser par microscopie électronique à balayage (SEM).

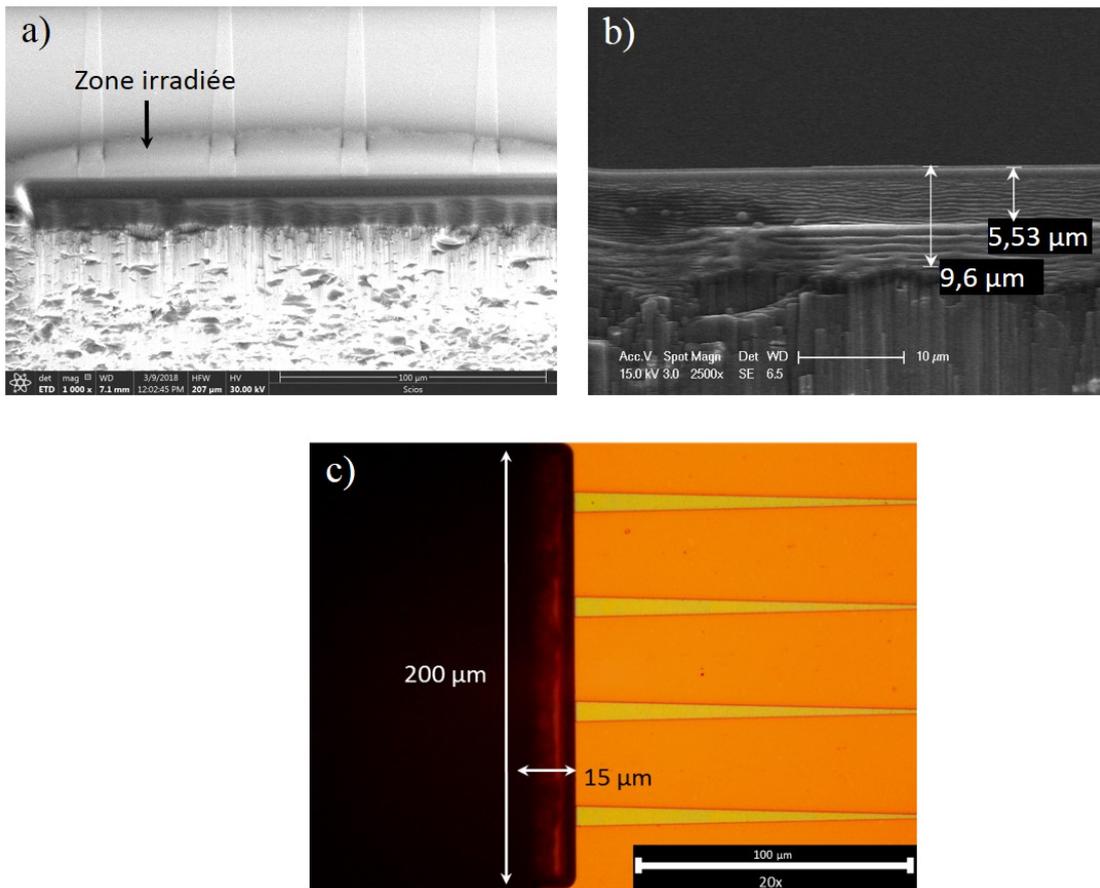


FIGURE 3.35 – Guides YSZ sur saphir découpés par 3 heures cumulées de pulvérisation FIB sur chaque facette. a) Vue SEM inclinée où l'on observe la surface totale irradiée. b) Vue SEM transverse avec les différentes profondeurs de gravure selon la distance à la facette. c) Image de microscopie optique du dessus des guides YSZ découpés. La zone totale pulvérisée fait $10 \times 15 \times 200 \mu\text{m}^3$.

Deux échantillons ont été préparés. L'un recouvert par une résine de protection en polymères (PMMA) et 20 nm d'or et l'autre recouvert par de la silice et 20 nm d'or. Le PMMA est très facile à déposer puisqu'il s'agit d'une résine que l'on étale simplement avec une tournette. L'or et la silice par contre se déposent respectivement par évaporation thermique et PECVD. Le premier test effectué sur l'échantillon recouvert de PMMA a révélé que la couche de polymères, bien que plus rapide à déposer, n'est pas adaptée ici. En effet, cette résine se dilate très rapidement sous le faisceau d'électrons lors de l'observation ce qui engendre la formation de bulles et le décollement des couches déposées figure 3.34.

La silice permet par contre une bonne protection et ne gêne pas l'observation sous faisceau d'électrons. C'est donc sur ce type de procédure que nous nous sommes concentrés pour la protection des échantillons.

La pulvérisation de matériaux aussi résistants n'a été possible qu'avec l'utilisation d'un courant ionique très élevé de 30 nA. Après un premier essai de 55 minutes sur chont été retirées avec une solution KI et HF respectivement. Le niveau de trans-

mission du guide et des facettes a ensuite été mesuré. L'alignement des objectifs avec les guides lors de cette caractérisation a mis en évidence une profondeur de gravure trop faible pour l'injection efficace de la pompe laser. En effet, une caméra infrarouge a permis de voir que le mode est largement interrompu juste avant l'entrée du guide par une marche de gravure trop peu profonde.

Les étapes de recouvrement (Silice + Or), pulvérisation ont été renouvelées trois fois pour une durée totale cumulée de pulvérisation égale à 3 heures sur chaque côté de l'échantillon. La zone finalement gravée, observée figure 3.35 au SEM, couvre une surface de $200 \times 15 \mu\text{m}^2$ pour une profondeur entre 5 et $10 \mu\text{m}$ selon la distance à la facette. La profondeur de gravure et la qualité des facettes nous ont permis de caractériser ces guides avec le banc expérimental décrit précédemment. Les résultats sont présentés et discutés à la section suivante.

3.4.5 Non-linéarité optiques de l'YSZ : détermination du n_2^{YSZ}

Une première série de mesures a permis de vérifier l'absence de TPA et de déterminer le coefficient de transmission des facettes. La figure 3.36 nous montre la relation expérimentale entre la puissance d'entrée P_{in} et de sortie P_{out} . Cette relation est linéaire ce qui confirme l'absence de TPA dans les guides d'YSZ sur saphir. La régression linéaire nous permet d'identifier le coefficient directeur $a = 1,412 \cdot 10^{-3}$. En utilisant l'équation 3.22 nous calculons la transmission à travers les facettes $\kappa_{FA} = \kappa_{FB} = \kappa_F = 9,1 \%$.

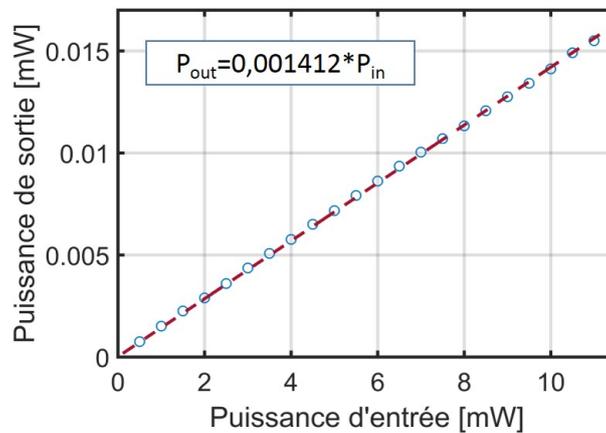


FIGURE 3.36 – Mesure de l'absorption à deux photons (TPA) et des coefficients de transmission κ_F des facettes à partir de la relation linéaire entre la puissance injectée P_{in} et la puissance mesurée en sortie d'échantillon P_{out} .

En l'absence de TPA nous pouvons utiliser les équations et la méthode décrites précédemment.

L'observation des spectres en sortie d'échantillon en fonction de la puissance d'entrée figure 3.37a révèle l'élargissement du à l'automodulation de phase. Cet élargissement est bien proportionnel à la puissance injectée ce qui confirme son origine.

La simulation du spectre élargi en sortie d'échantillon à une puissance $P_{in} = 11,5$ mW (figure 3.37b) permet de déterminer un déphasage non-linéaire $\phi_{NL} = 15$ mrad.

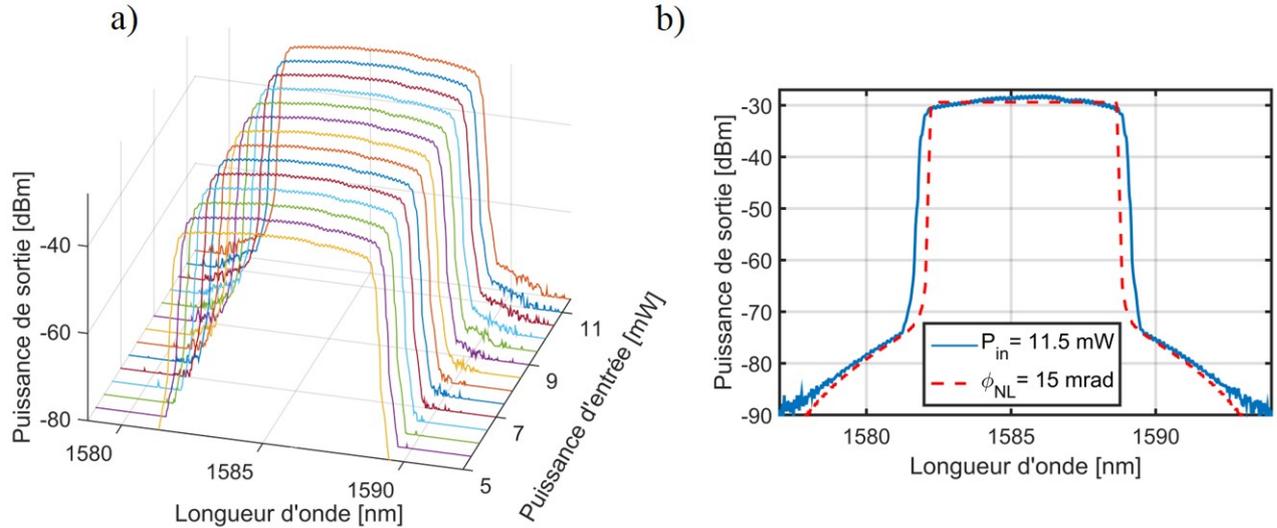


FIGURE 3.37 – a) Élargissement spectral de l’impulsion dans les guides YSZ en fonction de la puissance injectée. b) Simulation (pointillés rouge) et mesure (bleu) du spectre après la propagation dans le milieu Kerr d’YSZ.

En considérant des pertes de propagation $\alpha = 3,2$ dB/cm = $0,74$ cm⁻¹ et une longueur de guide de $L = 6$ mm nous calculons une longueur effective du guide $L_{eff} = 4,8$ mm (équation 3.20). Le paramètre non-linéaire du guide YSZ sur saphir est $\gamma^{wg} = 0,186$ W⁻¹m⁻¹. D’après la géométrie du guide ($W=760$ nm, $H=300$ nm, $T=80$ nm) et la simulation de mode nous pouvons également calculer l’aire effective $A_{NL} = 2,191$ μm² (équation 3.21). En déduisant la contribution du champ électrique dans le saphir, l’indice de réfraction non linéaire est $n_2^{YSZ} = 3,23 \cdot 10^{-19}$ m²/W ou en terme de susceptibilité non-linéaire $Re(\chi^{(3)}) = 5,28 \cdot 10^{-21}$ m²V⁻².

Cette valeur est à comparer à celle des autres matériaux Kerr. L’un d’eux, le nitrure de silicium *SiN*, déjà utilisé dans des dispositifs télécoms d’optique non-linéaire, présente un coefficient non-linéaire $n_2^{SiN} = 2,3 \cdot 10^{-19}$ m²/W. Celui de l’YSZ est donc du même ordre de grandeur. D’autre part, une récente collaboration avec M. Rerat, de l’université de Pau, a permis de confronter nos résultats aux calculs théoriques ab initio. La valeur calculée de la susceptibilité non-linéaire est $Re(\chi^{(3)}) = 5,10 \cdot 10^{-21}$ m²V⁻² très proche de celle expérimentale.

Ces résultats très prometteurs permettent tout d’abord de valider le protocole de mesure du coefficient non-linéaire n_2 dans l’YSZ. Ils ouvrent également la voie à l’étude de l’influence de la composition en yttrium sur le coefficient Kerr.

3.5 Conclusion

Le développement d’un procédé de fabrication, personnalisé à la plateforme YSZ sur saphir, a permis de caractériser optiquement plusieurs composants photoniques passifs.

Nous avons mis en évidence les particularités de la fabrication des films déposés par PLD, comme par exemples :

- 1) Les variations d’épaisseur du film sur les échantillons,

- 2) Le reste de laque d'argent sur la face arrière du substrat après dépôt, qui empêche un planéité de l'échantillon nécessaire à la lithographie,
- 3) Le manque d'adhérence de la résine lors de l'étape de développement,
- 4) Les effets de charge lors de l'insolation en lithographie électronique,
- 5) Les phénomènes d'ombrage dans les réseaux de couplage, lors de la gravure par faisceau d'ions.

Pour chacun de ces aspects, une solution a été apportée telle que :

- 1) Un positionnement astucieux des structures sur l'échantillon dans la direction de faible variation d'épaisseur du film,
- 2) Un traitement chimique ($H_2O_2 : H_2SO_4 : H_2O_2$)
- 3) L'application d'une résine d'accroche et un recuit de la résine à plus basse température,
- 4) L'utilisation d'une fine couche de 20 nm d'or pour dissiper les charges lors de l'insolation,
- 5) Une gravure avec un angle à la normale réduit.

Au vue des difficultés de gravure, nous avons été contraint de considérer des guides en arête faiblement gravés. Nous avons démontré, grâce à l'injection de lumière par les réseaux de couplage en YSZ, la dépendance des pertes de propagation des guides avec la qualité du film d'YSZ aux longueurs d'onde télécoms. Les films de meilleure qualité cristalline, d'après la caractérisation XRD, présentent des pertes α de l'ordre de 2 dB/cm pour l'YSZ 8%, 15% et quelque soit l'orientation principale du film (001) ou (111).

Ceux dont la qualité est moins bonne, comme les guides YSZ sur saphir R ou les films d'YSZ sur saphir C d'épaisseur $H > 350$ nm, ont par contre des pertes de propagation de l'ordre de $\alpha = 12$ dB/cm.

Nous avons par la suite fabriqué et caractérisé des structures résonantes telles que les résonateurs en anneau, micro-disques ou filtres de Bragg intégrés. Les résonateurs, dont le rayon de courbure r est supérieur à 250 μm , ont démontré des facteurs de qualité atteignant $Q=24\ 600$ pour les micro-disques. Les filtres de Bragg fabriqués en YSZ étaient également fonctionnels avec des extinctions de l'ordre de 16 dB à $\lambda = 1593$ nm.

Finalement, la découpe par la technique FIB des facettes de l'échantillon a permis de caractériser l'indice de réfraction Kerr n_2 des guides YSZ sur saphir et de confirmer l'absence d'absorption à deux photons (TPA). Les coefficients non-linéaires obtenus, $n_2^{YSZ} = 3,23 \cdot 10^{-19}$ m²/W, du même ordre de grandeur que le nitrure de silicium (SiN), sont en accord avec les premiers calculs théoriques et ouvre la voie à d'autres études comme l'influence de la composition ou de l'orientation du film sur les coefficients non-linéaires.

Les résultats obtenus ont démontré le potentiel de l'YSZ sur saphir en optique intégrée. La caractérisation complète qui a été faite sur cette nouvelle plateforme permet maintenant de concevoir des circuits photoniques, actifs et plus complexes, basé sur l'utilisation d'YSZ comme matériau principal. La continuité de notre étude est naturellement portée par l'intégration d'YSZ sur silicium. Cette intégration est susceptible d'engendrer de larges contraintes dans les guides silicium. Il est donc

important de développer un outil capable de les mesurer directement dans le guide. Le prochain chapitre détaille la technique de Raman intégré que nous avons développé dans cet objectif.

3.6 Références

- [1] W. A. Gambling, H. Matsumura, C. M. Ragdale, and R. A. Sammut, "Measurement of radiation loss in curved single-mode fibres," *IEE Journal on Microwaves, Optics and Acoustics*, vol. 2, pp. 134–140, July 1978. [85](#)
- [2] J. Saijonmaa and D. Yevick, "Beam propagation analysis of loss in bent optical waveguides and fibers," *JOSA*, vol. 73, pp. 1785–1791, Dec. 1983. [85](#)
- [3] S. Nambiar, P. Sethi, and S. Selvaraja, "Grating Assisted Fiber to Chip Coupling for SOI Photonic Circuits," *Applied Sciences*, vol. 8, p. 1142, July 2018. [86](#)
- [4] D. Benedikovic, C. Alonso-Ramos, P. Cheben, J. H. Schmid, S. Wang, D.-X. Xu, J. Lapointe, S. Janz, R. Halir, A. Ortega-Moñux, J. G. Wangüemert-Pérez, I. Molina-Fernández, J.-M. Fédéli, L. Vivien, and M. Dado, "High directionality fiber-chip grating coupler with interleaved trenches and subwavelength index-matching structure," *Optics Letters*, vol. 40, p. 4190, Sept. 2015.
- [5] D. Benedikovic, C. Alonso-Ramos, D. Pérez-Galacho, S. Guerber, V. Vakarín, G. Marcaud, X. L. Roux, E. Cassan, D. Marris-Morini, P. Cheben, F. Boeuf, C. Baudot, and L. Vivien, "L shaped fiber-chip grating couplers with high directionality and low reflectivity fabricated with deep-UV lithography," *Optics Letters*, vol. 42, pp. 3439–3442, Sept. 2017.
- [6] D. Benedikovic, C. Alonso-Ramos, P. Cheben, J. H. Schmid, S. Wang, R. Halir, A. Ortega-Moñux, D.-X. Xu, L. Vivien, J. Lapointe, S. Janz, and M. Dado, "Single etch subwavelength engineered fiber-chip grating couplers for 1.3 μm datacom wavelength band," *Optics Express*, vol. 24, pp. 12893–12904, June 2016. [86](#)
- [7] D. Taillaert, P. Bienstman, and R. Baets, "Compact efficient broadband grating coupler for silicon-on-insulator waveguides," *Optics Letters*, vol. 29, pp. 2749–2751, Dec. 2004. [87](#)
- [8] Y. Tang, Z. Wang, L. Wosinski, U. Westergren, and S. He, "Highly efficient nonuniform grating coupler for silicon-on-insulator nanophotonic circuits," *Optics Letters*, vol. 35, pp. 1290–1292, Apr. 2010.
- [9] W. S. Zaoui, A. Kunze, W. Vogel, M. Berroth, J. Butschke, F. Letzkus, and J. Burghartz, "Bridging the gap between optical fibers and silicon photonic integrated circuits," *Optics Express*, vol. 22, pp. 1277–1286, Jan. 2014. [87](#)
- [10] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, and V. Pishchik, "Properties of Sapphire," in *Sapphire*, pp. 55–176, Boston, MA : Springer US, 2009. [87](#)
- [11] H. Park, S. Kim, J. Park, J. Joo, and G. Kim, "A fiber to chip coupler based on Si/SiON cascaded tapers for Si photonic chips," *Optics Express*, vol. 21, pp. 29313–29319, Dec. 2013. [88](#)

- [12] Fritze, Knecht, Bozler, Keast, Fijol, Jacobson, Keating, LeBlanc, Fike, Kessler, Frish, and Manolatu, "3d mode converters for SOI integrated optics," in *2002 IEEE International SOI Conference*, pp. 165–166, Oct. 2002.
- [13] G. Roelkens, P. Dumon, W. Bogaerts, D. V. Thourhout, and R. Baets, "Efficient silicon on insulator fiber coupler fabricated using 248-nm-deep UV lithography," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 17, pp. 2613–2615, Dec. 2005. [88](#)
- [14] W. Bogaerts, P. De Heyn, T. Van Vaerenbergh, K. De Vos, S. Kumar Selvaraja, T. Claes, P. Dumon, P. Bienstman, D. Van Thourhout, and R. Baets, "Silicon microring resonators," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 6, pp. 47–73, Jan. 2012. [88](#), [113](#), [117](#)
- [15] X. Wang, *Silicon photonic waveguide Bragg gratings*. PhD thesis, University of British Columbia, 2013. [89](#)
- [16] F. Karouta, "A practical approach to reactive ion etching," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 47, no. 23, p. 233501, 2014. [90](#)
- [17] E. H. Oubensaid, "ELABORATION ET STRUCTURATION D'EMPILEMENTS," p. 181, 2006. [90](#)
- [18] R. Soulimane, M. Koubaa, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, W. Prellier, P. Lecoœur, G. Poullain, and R. Bouregba, "Optimized lithography and etching processes for a magnetic oxide micro-device," *physica status solidi (c)*, vol. 1, pp. 1687–1690, May 2004. [90](#), [100](#)
- [19] A. Perentos, A. Mitchell, and A. Holland, "Ion beam etching of high resolution structures in Ta₂O₅ for grating-assisted directional coupler applications," *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 1006–1012, Nov. 2005. [90](#), [100](#)
- [20] Y. Chen, "Nanofabrication by electron beam lithography and its applications : A review," *Microelectronic Engineering*, vol. 135, pp. 57–72, Mar. 2015. [91](#)
- [21] A. S. Gangnaik, Y. M. Georgiev, and J. D. Holmes, "New Generation Electron Beam Resists : A Review," *Chemistry of Materials*, vol. 29, pp. 1898–1917, Mar. 2017. [91](#)
- [22] "HSQ Resist | nanoFAB." [91](#)
- [23] A. G.-S. Germany, "ALLRESIST GmbH - Strausberg, Germany," Mar. 2013. [92](#)
- [24] "Recipe XR 1541." [93](#)
- [25] "MIF Developers, AZ 326mif, AZ 726mif, AZ 826mif, MIC Developers, AZ 400k, AZ 351b, AZ 303, AZ Developer, MicroChemicals GmbH." [98](#)
- [26] S. Heiroth, R. Ghisleni, T. Lippert, J. Michler, and A. Wokaun, "Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition," *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 2330–2340, Apr. 2011. [99](#)
- [27] K. J. Hubbard and D. G. Schlom, "Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon," *Journal of Materials Research*, vol. 11, pp. 2757–2776, Nov. 1996.

- [28] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle, "Transformation Toughening in Zirconia Containing Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 461–487, Mar. 2000.
- [29] X. Song, Z. Liu, M. Kong, C. Lin, L. Huang, X. Zheng, and Y. Zeng, "Thermal stability of yttria-stabilized zirconia (YSZ) and YSZ Al₂O₃ coatings," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 14321–14325, Nov. 2017.
- [30] M. F. Manna, D. E. Grandstaff, G. C. Ulmer, and E. P. Vicenzi, "The Chemical Durability of Yttria-Stabilized ZrO₂ pH and O₂ Geothermal Sensors," p. 4. 99
- [31] P. J. Revell and G. F. Goldspink, "A review of reactive ion beam etching for production," *Vacuum*, vol. 34, pp. 455–462, Mar. 1984. 100
- [32] X. Wang, Y. Liu, X. Xu, S. Fu, and Z. Cui, "Reactive ion beam etching of HfO₂ film and removal of sidewall redeposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 24, pp. 1067–1072, June 2006. 100
- [33] W. N. Ye and Y. Xiong, "Review of silicon photonics : history and recent advances," *Journal of Modern Optics*, vol. 60, pp. 1299–1320, Sept. 2013. 105
- [34] Z. Fang and C. Z. Zhao, "Recent Progress in Silicon Photonics : A Review," 2012. 105
- [35] J. T. M. Stevenson and A. M. Gundlach, "The application of photolithography to the fabrication of microcircuits," *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, vol. 19, no. 9, p. 654, 1986. 106
- [36] "Corning® SMF-28® Ultra Optical Fiber," p. 2. 107
- [37] D. Marcuse, "Loss Analysis of Single-Mode Fiber Splices," *Bell System Technical Journal*, vol. 56, pp. 703–718, May 1977. 107
- [38] "Welcome to Python.org." 109
- [39] N. Nicoloso, A. Löbert, and B. Leibold, "Optical absorption studies of tetragonal and cubic thin-film yttria-stabilized zirconia," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 8, pp. 253–256, June 1992. 117
- [40] R. C. Buchanan and S. Pope, "Optical and Electrical Properties of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Crystals," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, pp. 962–966, Jan. 1983. 117
- [41] S. Serna, *Design and characterization of Silicon Photonic structures for third order nonlinear effects*. PhD thesis. 119, 122, 123, 124
- [42] S. Serna and N. Dubreuil, "Bi-directional top-hat D-Scan : single beam accurate characterization of nonlinear waveguides," *Optics Letters*, vol. 42, pp. 3072–3075, Aug. 2017. 119
- [43] B. Chmielak, C. Matheisen, C. Ripperda, J. Bolten, T. Wahlbrink, M. Waldow, and H. Kurz, "Investigation of local strain distribution and linear electro-optic effect in strained silicon waveguides," *Optics Express*, vol. 21, p. 25324, Oct. 2013. 119

- [44] B. Chmielak, M. Waldow, C. Matheisen, C. Ripperda, J. Bolten, T. Wahlbrink, M. Nagel, F. Merget, and H. Kurz, "Pockels effect based fully integrated, strained silicon electro-optic modulator," *Optics express*, vol. 19, no. 18, pp. 17212–17219, 2011.
- [45] H. J. Bakker, P. C. M. Planken, L. Kuipers, and A. Lagendijk, "Phase modulation in second-order nonlinear-optical processes," *Physical Review A*, vol. 42, pp. 4085–4101, Oct. 1990.
- [46] H.-C. Li, G.-Q. Ge, and M. S. Zubairy, "Achieving nonlinear optical modulation via four-wave mixing in a four-level atomic system," *Physical Review A*, vol. 97, p. 053826, May 2018.
- [47] P. Guenter, "Electro optical and nonlinear-optical materials," *Ferroelectrics*, vol. 24, pp. 35–42, Jan. 1980.
- [48] A. N. Starodumov, L. A. Zenteno, N. Arzate, and P. Gavrilovic, "Nonlinear optical modulator for high-power fiber lasers," *Optics Letters*, vol. 22, pp. 286–288, Mar. 1997. [119](#)
- [49] D. E. Chang, V. Vuletić, and M. D. Lukin, "Quantum nonlinear optics photon by photon," *Nature Photonics*, vol. 8, pp. 685–694, Sept. 2014. [119](#)
- [50] T. Peyronel, O. Firstenberg, Q.-Y. Liang, S. Hofferberth, A. V. Gorshkov, T. Pohl, M. D. Lukin, and V. Vuletić, "Quantum nonlinear optics with single photons enabled by strongly interacting atoms," *Nature*, vol. 488, pp. 57–60, Aug. 2012. [119](#)
- [51] D. S. Chemla, "Non linear optical properties of condensed matter," *Reports on Progress in Physics*, vol. 43, pp. 1191–1262, Oct. 1980. [120](#)
- [52] L. Yin and G. P. Agrawal, "Impact of two photon absorption on self-phase modulation in silicon waveguides," *Optics Letters*, vol. 32, pp. 2031–2033, July 2007. [121](#)
- [53] S. Serna, J. Oden, M. Hanna, C. Caer, X. L. Roux, C. Sauvan, P. Delaye, E. Casan, and N. Dubreuil, "Enhanced nonlinear interaction in a microcavity under coherent excitation," *Optics Express*, vol. 23, pp. 29964–29977, Nov. 2015. [124](#)

Chapitre 4

Caractérisation des contraintes induites

« Book-knowledge is a poor resource. [...] In many cases, ignorance is a good thing : the mind retains its freedom of investigation and does not stray along roads that lead nowhither, suggested by one's reading. [...] Ignorance can have its advantages ; the new is found far from the beaten track. »

Jean Henri Fabre

Sommaire

4.1	Introduction	138
4.1.1	La diffusion Raman	138
4.2	La spectroscopie Raman pour la caractérisation des contraintes .	140
4.2.1	Rappels de théorie de l'élasticité	141
4.2.2	Influence des contraintes sur la diffusion Raman	142
4.2.3	Le choix du référentiel	144
4.3	La méthode et les échantillons caractérisés	147
4.3.1	Les guides en silicium contraint	147
4.3.2	Simulation par éléments finis des contraintes induites	148
4.3.3	La méthode de détermination des contraintes	148
4.4	Caractérisation des contraintes dans un modèle biaxial	150
4.4.1	Résolution de l'équation séculaire dans le modèle 13	151
4.4.2	Résolution de l'équation séculaire dans le modèle 12	154
4.5	Contraintes effectives des guides d'onde silicium	157
4.5.1	Mesures Raman en incidence normale	157
4.5.2	Mesures Raman en optique intégrée	161
4.6	Conclusion	166
4.7	Références	166

4.1 Introduction

Nous proposons dans ce chapitre, une technique expérimentale innovante basée sur l'effet Raman et une méthode de calcul, qui permettent de déterminer les contraintes dans les guides d'onde silicium. L'organisation du chapitre et les différentes étapes de la démarche sont décrites ci-après.

Une étude préliminaire, par simulations numériques FEM (Finite Element Method), permet tout d'abord d'évaluer les directions principales des contraintes dans le système. Ces directions nous ont ensuite permis d'établir deux modèles théoriques, basés sur des hypothèses différentes, pour le calcul des contraintes d'après les décalages Raman mesurés.

Les équations que nous démontrerons dans chaque modèle, inspirées des travaux d'Ingrid de Wolf [1], permettront de calculer les contraintes induites dans le silicium par la seule mesure des décalages Raman. La méthode utilisée consiste en l'utilisation d'un système d'équations reliant trois composantes du tenseur des contraintes avec les trois positions des modes Raman expérimentalement mesurés.

La nouveauté que nous présentons concerne le banc expérimental pour la mesure des positions des trois modes Raman. Nous avons en effet développé une configuration de spectroscopie Raman en optique intégrée qui permet de sonder la contrainte vue par le mode optique dans le guide d'onde silicium. Enfin, nous montrerons que la combinaison de cette technique avec la spectroscopie Raman classique en incidence normale permet de mesurer et d'identifier la position de chacun des trois modes Raman.

4.1.1 La diffusion Raman

Spectroscopie non destructive

Les techniques de spectroscopie non destructives telles que la diffusion Raman constituent un enjeu important pour l'étude des matériaux. Elles permettent d'identifier une large gamme de matériaux organiques et inorganiques, bruts ou transformés et de composition chimique très variée [2].

En particulier, la spectroscopie Raman permet de caractériser les échantillons avec une grande résolution et sans préparation au préalable.

Cette technique repose sur la capacité du matériau à diffuser inélastiquement la lumière incidente. Dans sa quasi-totalité la lumière est diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh) et conserve donc l'énergie des photons incidents. Une infime partie est cependant diffusée de manière inélastique ($10^{-4}\%$) avec soit une énergie moindre (composante Stokes) soit avec une énergie supérieure (composante Anti-Stokes). Même si le phénomène Raman est très peu intense et ne s'adapte donc pas aux analyses de traces, de nouvelles techniques comme le SERS (Signal Enhanced Raman Spectroscopy) permettent maintenant d'amplifier le signal sous certaines conditions [3].

Description classique de l'effet Raman

L'effet Raman a été prédit théoriquement en 1923 par Adolf Smekal [4] et expérimentalement démontré en 1928 par le physicien Chandrasekhara Venkata Raman

[5, 6] qui a alors été récompensé du prix Nobel de 1930. Cet effet est basé sur l'interaction entre une onde électromagnétique et les vibrations des molécules ou des atomes du réseau cristallin.

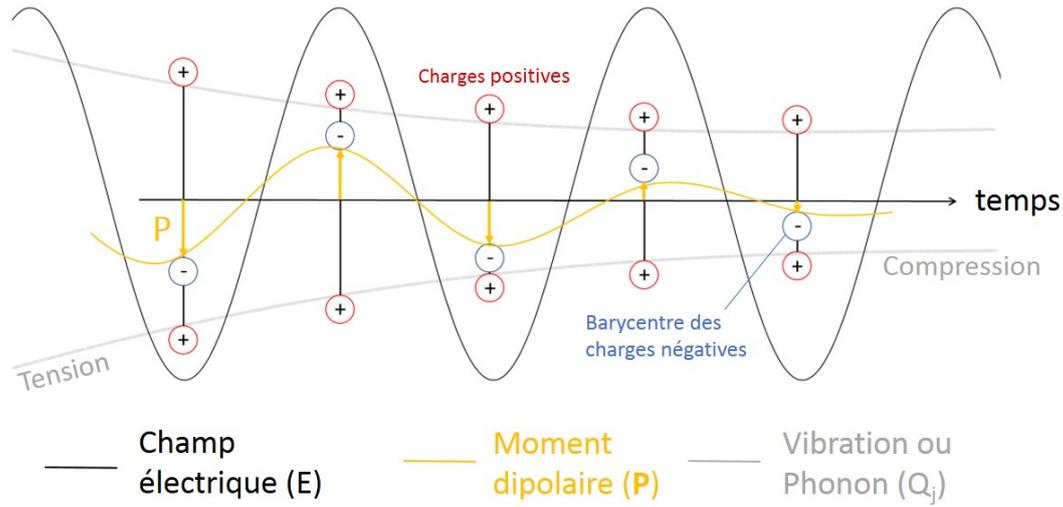


FIGURE 4.1 – Représentation schématique de l'influence d'une vibration ou phonon $Q_j(\mathbf{r}, t)$ (gris) sur le moment dipolaire P (jaune) induit par un champ électrique E (noir). Dans cet exemple, la vibration entraîne une variation de la polarisabilité α et donc du moment dipolaire induit P en fonction du temps. Ce phonon sera donc observable en spectroscopie Raman. Le moment dipolaire induit P oscille dans le cas Stokes avec une fréquence plus faible.

Ces vibrations peuvent se décrire par un mouvement collectif d'atomes sous la forme d'ondes ou par la propagation de particules associées appelées phonons [7, 8]. Chaque mode de vibration j est décrit par un vecteur d'onde \mathbf{q}_j et une fréquence ω_j . L'amplitude de vibration $Q_j(\mathbf{r}, t)$ du mode j dans la direction \mathbf{r} et au temps t peut être décrite par :

$$Q_j(\mathbf{r}, t) = A_j \cdot \cos(\mathbf{q}_j \mathbf{r} - \omega_j t) \quad (4.1)$$

avec A_j une constante.

Ces modes de vibrations induisent une variation de la polarisabilité électrique α . Cette dernière, qui représente l'aptitude du matériau à faire apparaître un moment dipolaire, peut se décomposer en série de Taylor avec l'amplitude de vibration Q_j .

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 \cdot Q_j + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_j Q_k + \dots \quad (4.2)$$

Lors de l'interaction entre l'onde électromagnétique incidente de fréquence ω_i , de vecteur d'onde \mathbf{k}_i et le cristal, le champ électrique $E = E_0 \cdot \cos(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)$ induit un moment dipolaire P à la position \mathbf{r} donné par :

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cdot \cos(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (4.3)$$

En combinant les équations 4.1-4.3, nous remarquons que la vibration du réseau cristallin, en modifiant la position des atomes par rapport à leurs voisins modifie

la polarisation induite par l'onde électromagnétique incidente. Cette influence peut s'écrire au premier ordre :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} = & \underbrace{\alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)}_{\text{Rayleigh}} \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 A_j \mathbf{E}_0 \left[\underbrace{\cos((\mathbf{k}_i + \mathbf{q}_j) \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_j) t)}_{\text{anti-Stokes}} + \underbrace{\cos((\mathbf{k}_i - \mathbf{q}_j) \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_j) t)}_{\text{Stokes}} \right]
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Les trois termes de l'équation 4.4 représentent les composantes Rayleigh avec un nombre d'onde k_i , Anti-Stokes avec $k_i + q_j$ et Stokes avec $k_i - q_j$. Ces deux derniers termes ne seront visibles que si $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 \neq 0$; C'est à dire si la déformation Q_j engendrée par la vibration induit une variation de la polarisabilité α comme représenté figure 4.1.

Dans un modèle quantique, le photon incident permet l'excitation du système (molécules, réseau cristallin...) vers un état virtuel d'énergie supérieure. Le retour du système vers un état d'énergie plus stable s'accompagne par l'émission d'un photon et de l'émission ou absorption d'un phonon. Le signal anti-Stokes correspond au processus impliquant l'absorption d'un phonon alors que le signal Stokes correspond à celui impliquant l'émission d'un phonon au cours de la désexcitation. Le signal Stokes apparait toujours plus intense que le signal Anti-Stokes. Cette différence d'intensité s'explique par la distribution de Maxwell-Boltzmann.

$$N_i / N = N_i e^{-E_i / k_b T} \tag{4.5}$$

En effet, le processus Anti-stokes consiste en la transition d'une molécule depuis un état initial plus énergétique que le cas Stokes. L'état plus énergétique étant moins peuplé, la transition est donc moins probable et l'intensité observée plus faible.

Les récentes avancées dans la technologie des lasers (stabilité et précision spectrale) ainsi que les développements de détecteurs plus performants, permettent d'exploiter la spectroscopie Raman comme un outil puissant de caractérisation des contraintes. Les spectromètres Raman commercialisés sont maintenant capables de mesurer des déformation ε de l'ordre de 10^{-3} % dans des volumes sub-micrométriques (selon la longueur d'onde utilisée). La théorie pour calculer les champs de contraintes via les mesures Raman est décrite ci-après [1, 9–12].

4.2 La spectroscopie Raman pour la caractérisation des contraintes

L'étude des contraintes en micro-électronique s'est révélée ces dernières décennies d'une grande importance, en particulier pour augmenter la mobilité électronique dans les semi-conducteurs [13, 14]. Depuis peu, les contraintes suscitent un nouvel engouement pour leurs rôles dans de nombreux phénomènes physiques innovants tels que la flexoélectricité [15], l'effet photostrictif [16] ou encore les effets électro-optiques [17]. Des études récentes [17–19] au sein de notre équipe ont montré

théoriquement et expérimentalement que les contraintes permettaient de révéler des effets non-linéaires optiques du deuxième ordre dans le silicium. Ces effets, pourtant absents dans les matériaux centro-symétriques comme le silicium, sont permis grâce à la brisure de symétrie provoquée par les gradients de contraintes. L'un d'eux, l'effet Pockels, est l'une des réponses à la modulation optique haute fréquence et basse consommation nécessaire au développement de la photonique. C'est dans cette perspective que s'inscrit l'étude de ce chapitre, tournée vers la caractérisation des contraintes dans des structures en silicium en optique intégrée.

4.2.1 Rappels de théorie de l'élasticité

Les modèles basés sur la théorie de l'élasticité linéaire sont très largement utilisés grâce à leurs excellentes prédictions pour la majorité des différentes classes de matériaux [20, 21]. Cette théorie traduit les relations linéaires entre contraintes et déformations en dessous de la limite de plasticité et peut également être utilisée au premier ordre pour des matériaux plus complexes. Cette relation s'écrit $\sigma = E\varepsilon$ où σ représente les contraintes en Pascal (Pa), E le module de Young (Pa) et ε (%) la déformation relative. La notation tensorielle permet de réécrire cette relation dans un système à trois dimensions :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad \text{ou inversement} \quad \varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (4.6)$$

où \mathbf{C} et \mathbf{S} sont des tenseurs d'élasticité d'ordre 4 nommés respectivement tenseur de rigidité et de souplesse, comportant 81 éléments. Les contraintes σ et déformations ε sont exprimées avec des tenseurs d'ordre 2 incluant 9 éléments. A trois dimensions, la composante σ_{ij} représente la contrainte induite par une force appliquée selon la direction i sur la face dont la normale est orientée selon j , avec $i, j = 1 - 3$ les trois directions du référentiel spatial figure (4.2).

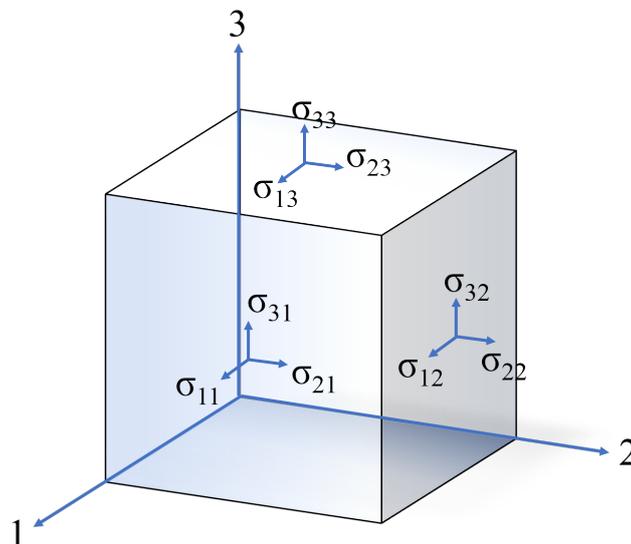


FIGURE 4.2 – Convention sur la notation des contraintes. La contrainte σ_{ij} est induite par une force dirigée selon i sur la face dont la normale est selon j . Une contrainte négative représente un état de compression alors qu'une contrainte positive est associée à une tension.

Plusieurs hypothèses peuvent néanmoins réduire ce nombre de composantes indépendantes [20]. Il peut être démontré, grâce aux postulats de Cauchy, que pour

un système à l'équilibre, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Les tenseurs de déformations et de contraintes ne comprennent donc plus que 6 éléments indépendants et les tenseurs d'élasticité plus que 36. D'autre part, la symétrie des tenseurs élastiques (hypothèse thermodynamique [20]) permet d'écrire, par exemple pour \mathbf{S} , $S_{ijkl} = S_{klij}$. Cette dernière hypothèse réduit encore le nombre de composantes indépendantes pour les tenseurs élastiques à 21. La relation 4.6 se réécrit avec la notation de Voigt :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Cette notation facilite les calculs puisque les tenseurs d'élasticités d'ordre 4, \mathbf{C} et \mathbf{S} , sont représentés maintenant comme des matrices 6x6 et les tenseurs d'ordre 2, σ et ε , par des vecteurs à 6 composantes.

Dans la grande majorité des cas les éléments de symétries des matériaux cristallins contenus dans leur groupe d'espace permettent encore de réduire ce nombre. Pour le silicium cristallisant dans le groupe d'espace Fd-3m, seulement 3 éléments sont indépendants dans le référentiel des axes cristallographiques (1 :[100], 2 :[010], 3 :[001]). L'équation 4.7 se réduit donc à :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & & & \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & & & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & & & \\ & & & S_{44} & & \\ & & & & S_{44} & \\ & & & & & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

4.2.2 Influence des contraintes sur la diffusion Raman

Contraintes et décalage Raman

L'un des premiers articles expliquant l'effet des contraintes sur le décalage Raman a été écrit par Ganesan et al. en 1970 [11]. Ils montrent que les nombres d'onde q des trois phonons optiques du silicium en présence de déformations sont données par :

$$\sum_{\beta} K_{\alpha\beta} \eta_{\beta} - q^2 \eta_{\alpha} = 0, \quad \alpha, \beta = 1 - 3 \quad (4.9)$$

où η représente les vecteurs propres dans la base des axes cristallographiques du silicium, q le nombre d'onde du phonon en présence des déformations (valeur propre) associé au vecteur polarisation (vecteur propre) η , et $K_{\alpha\beta}$ les éléments du tenseurs des constantes de forces. Les coefficients $K_{\alpha\beta}$ dépendent des déformations tel que :

$$K_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{\kappa l} \varepsilon_{\kappa l} K_{\alpha\beta\kappa l}^{(\varepsilon)}, \quad K_{\alpha\beta}^{(0)} = q_0^2 \delta_{\alpha\beta} \quad (4.10)$$

où $q_0 = 520,7 \text{ cm}^{-1}$ est le nombre d'onde des trois mode Raman dégénérés du silicium non déformé, $\delta_{\alpha\beta}$ le delta de Kronecker et $\varepsilon_{\kappa l}$ les éléments du tenseurs

des déformations ε . Les éléments du tenseur $K_{\alpha\beta}^{(0)}$ sont les constantes de force en l'absence de déformation et les éléments du tenseur $K_{\alpha\beta\kappa l}^{(\varepsilon)}$ représentent la variation de la constante de force sous la déformation $\varepsilon_{\kappa l}$ tel que $K_{\alpha\beta\kappa l}^{(\varepsilon)} = \frac{\partial K_{\alpha\beta}}{\partial \varepsilon_{\kappa l}}$.

Dans la structure diamant du silicium, le tenseur de variation de constante de force $K_{\alpha\beta\kappa l}^{(\varepsilon)}$ n'a que trois éléments indépendants.

$$\begin{aligned} K_{1111}^{(\varepsilon)} &= K_{2222}^{(\varepsilon)} = K_{3333}^{(\varepsilon)} = p, \\ K_{1122}^{(\varepsilon)} &= K_{1133}^{(\varepsilon)} = K_{2233}^{(\varepsilon)} = s, \\ K_{1212}^{(\varepsilon)} &= K_{1313}^{(\varepsilon)} = K_{2323}^{(\varepsilon)} = r, \end{aligned} \quad (4.11)$$

Tous les autres éléments sont nuls. A partir des équations 4.9-4.11 nous pouvons construire l'équation séculaire suivante :

$$\begin{vmatrix} p\varepsilon_{11} + s(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) - \Lambda & 2r\varepsilon_{12} & 2r\varepsilon_{13} \\ 2r\varepsilon_{12} & p\varepsilon_{22} + s(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}) - \Lambda & 2r\varepsilon_{23} \\ 2r\varepsilon_{13} & 2r\varepsilon_{23} & p\varepsilon_{33} + s(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \Lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (4.12)$$

avec $\Lambda = q^2 - q_0^2$ ou $\Delta q = q - q_0 = \Lambda/2q_0$

La relation entre décalages Raman Δq et déformations du cristal ε s'obtient par le calcul des valeurs propres Λ de cette équation séculaire 4.12. Dans le cas général la résolution de cette équation aux valeurs propres s'avère très compliquée. Il est souvent nécessaire de faire des hypothèses sur le type de contraintes impliquées dans le système (hydrostatique, biaxiale, uniaxiale...).

Règle de sélection

En l'absence de contraintes, l'équation séculaire 4.12 n'est pas utilisable. Les tenseurs Raman R_j et vecteurs de polarisation v_j sont alors donnés, grâce à la théorie des groupes [22], dans la base des axes cristallographiques du silicium par :

$$\mathbf{R}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_3 = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

où d est la polarisabilité Raman qui dépend notamment de la section efficace de diffusion Raman [23]. Les vecteurs polarisations correspondants sont :

$$v_1 = (1, 0, 0), \quad v_2 = (0, 1, 0), \quad v_3 = (0, 0, 1) \quad (4.14)$$

Les tenseurs Raman permettent de prévoir l'intensité I_j de chaque mode j pour une condition expérimentale donnée via la règle de sélection suivante :

$$I_j = I_0 |e_i \cdot R_j \cdot e_s|^2 \quad (4.15)$$

avec I_0 une constante déterminée par les conditions expérimentales, e_i et e_s les directions de polarisations incidentes et diffusées et R_j le tenseur Raman du phonon j .

Nous appellerons dans la suite modes Raman j , le processus de diffusion Raman Stokes dans lequel est impliqué le phonon de nombre d'onde q_j dont le vecteur de polarisation est v_j .

Les intensités des modes j sont donc dépendantes des directions de polarisations. Un choix astucieux des directions de polarisation e_i et e_s par rapports aux axes du silicium peut donc théoriquement nous permettre de sélectionner les modes observés. Inversement, il est possible de déterminer l'orientation d'un échantillon de silicium en observant les modes Raman [24–26].

Les tenseurs Raman en présence de contraintes R_{i_st} dérivent de ceux en l'absence de contrainte R_j donnés à l'équation 4.13 avec la relation :

$$R_{i_st} = \sum_{j=1}^3 R_j \frac{\partial v_j}{\partial v_{i_st}} \quad (4.16)$$

avec v_j et v_{i_st} les vecteurs polarisation en l'absence et en présence de contraintes, respectivement.

Pour déterminer les intensités respectives des modes Raman, nous devons donc exprimer les tenseurs Raman R_{i_st} en présence de contraintes. Pour cela il faut tout d'abord calculer les valeurs propres Λ et vecteur propres v_{i_st} de l'équation séculaire 4.12. Par contre, pour obtenir la relation entre décalage Raman et contraintes, seule la résolution des valeurs propres de l'équation séculaire est nécessaire.

4.2.3 Le choix du référentiel

La grande majorité des substrats de silicium utilisés en électronique ou photonique présentent des structures orientées le long des axes $\langle 110 \rangle$ du silicium sur des wafers (001) comme représenté figure 4.3 pour un guide d'onde silicium entièrement gravé.

Les contraintes dans ces systèmes dépendent évidemment de la source qui les a produites. Néanmoins, dans le cas général des guides d'onde figure 4.3, les dimensions réduites des guides dans les directions x' ($W=400$ nm) et z' ($h=260$ nm) font pressentir des contraintes principalement orientées dans ces mêmes directions x' et z' . De plus, les résultats de simulations effectuées sur une coupe transverse au guide sont également exprimés dans ce deuxième système d'axes. Il est donc plus simple de travailler dans ce référentiel noté \mathfrak{R}' , dont la base est définie par $x'=[110]$, $y'=[-110]$ et $z'=z=[001]$.

L'équation séculaire 4.12 et les éléments du tenseur des déformations ont par contre été établis précédemment dans le système d'axes cristallographiques du silicium $x=[100]$, $y=[010]$, $z=[001]$ noté \mathfrak{R} .

Deux choix équivalents s'offrent à nous pour déterminer la relation entre décalage Raman et contraintes :

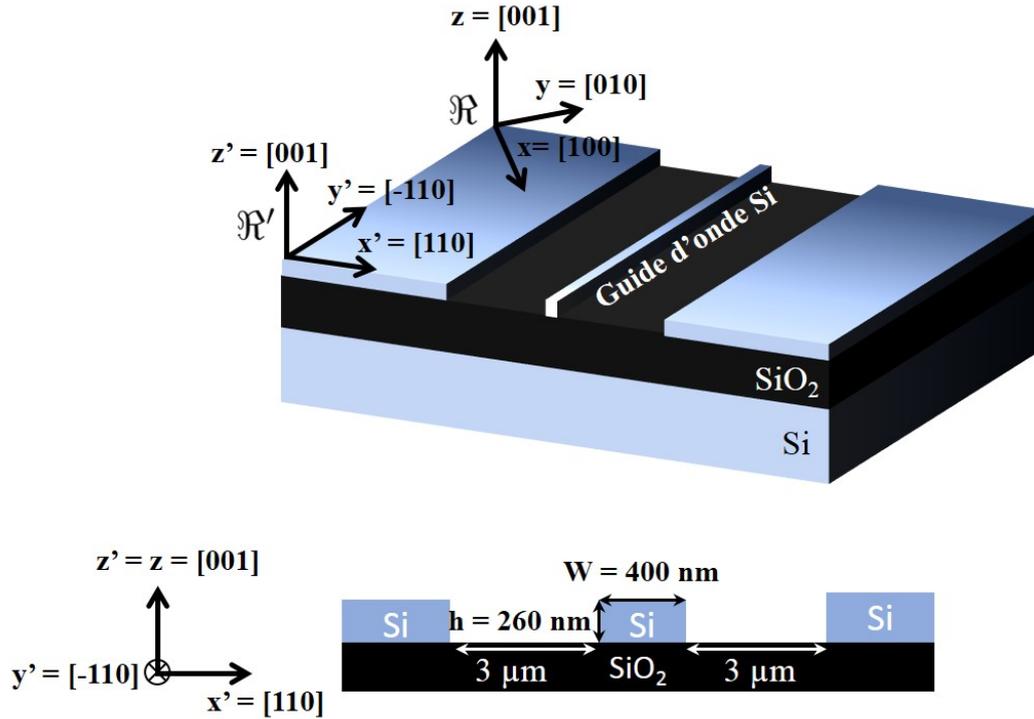


FIGURE 4.3 – Le référentiel \mathcal{R} est défini sur la base des axes cristallographiques du silicium. Le référentiel \mathcal{R}' est défini par rapport aux guides d'onde, généralement orientés dans les directions $\langle -110 \rangle$ du silicium.

Méthode 1 : Partant des contraintes ou déformations dans \mathcal{R}' , nous calculerons les contraintes dans \mathcal{R} pour ensuite résoudre l'équation séculaire, obtenir les valeurs propres, vecteurs propres et tenseurs Raman dans \mathcal{R} .

Méthode 2 : La deuxième possibilité consiste à calculer l'équation séculaire dans \mathcal{R}' . Dans ce cas, il suffit d'utiliser directement les contraintes dans ce référentiel pour résoudre l'équation séculaire, calculer les valeurs propres, vecteurs propres et tenseurs Raman dans \mathcal{R}' .

Cette deuxième méthode nécessite moins de calculs [1], c'est donc celle-ci que nous allons détailler. Les deux méthodes sont toutefois totalement équivalentes.

Il faut donc exprimer l'équation séculaire 4.12 dans le référentiel échantillon \mathcal{R}' .

L'équation 4.10 se réécrit dans \mathcal{R}' par :

$$K'_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{\kappa l} \varepsilon'_{\kappa l} K'_{\kappa l \alpha\beta}, \quad K_{\alpha\beta}^{(0)} = q_0 \delta_{\alpha\beta} \quad (4.17)$$

où les primes représentent les quantités exprimées dans le référentiel échantillon \mathcal{R}' . Les éléments $K'_{\alpha\beta}$ sont obtenus par rotation du tenseur $K_{\alpha\beta}$ dans \mathcal{R}' [1].

$$\begin{aligned}
 K'_{1111}(\varepsilon) &= K'_{2222}(\varepsilon) = p', & K'_{3333}(\varepsilon) &= p, \\
 K'_{1122}(\varepsilon) &= s', & K'_{1133}(\varepsilon) &= K'_{2233}(\varepsilon) = s, \\
 K'_{1212}(\varepsilon) &= \frac{p-s}{2}, & K'_{1313}(\varepsilon) &= K'_{2323}(\varepsilon) = r
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

avec

$$\begin{aligned}
 p' &= \frac{p+s}{2} + r, \\
 s' &= \frac{p+s}{2} - r
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

Ce qui permet d'écrire l'équation séculaire dans \mathfrak{R}' :

$$\begin{vmatrix}
 p'\varepsilon'_{11} + s'\varepsilon'_{22} + s\varepsilon'_{33} - \Lambda' & (p-s)\varepsilon'_{12} & 2r\varepsilon'_{13} \\
 (p-s)\varepsilon'_{12} & s'\varepsilon'_{11} + p'\varepsilon'_{22} + s\varepsilon'_{33} - \Lambda' & 2r\varepsilon'_{23} \\
 2r\varepsilon'_{13} & 2r\varepsilon'_{23} & p'\varepsilon'_{33} + s(\varepsilon'_{11} + \varepsilon'_{22}) - \Lambda'
 \end{vmatrix} = 0 \tag{4.20}$$

Dans le référentiel \mathfrak{R}' et en l'absence de contraintes, les tenseurs Raman et vecteurs propres associés sont obtenus par simple rotation des tenseurs 4.13 :

$$\mathbf{R}'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & d \\ d & d & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & -d \\ d & -d & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}'_3 = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.21}$$

avec

$$\mathbf{v}'_1 = (1, 0, 0), \quad \mathbf{v}'_2 = (0, 1, 0), \quad \mathbf{v}'_3 = (0, 0, 1) \tag{4.22}$$

Le tableau 4.1 présente les modes Raman et leur intensité relative dans quelques configurations classiques de polarisation. Les résultats sont classés en deux catégories, correspondant aux deux conditions expérimentales utilisées et détaillées dans la suite. La première concerne les états de polarisation atteignables lorsque la mesure se fait en rétrodiffusion selon z' et la deuxième lorsque la mesure se fait en transmission selon y' .

Ces intensités sont issues des tenseurs Raman du silicium non contraint (équation 4.21). Seul le mode 3 est observable en rétrodiffusion selon z' alors que les trois modes le sont en transmission selon y' .

Certains états de contraintes sont cependant susceptibles de modifier les tenseurs Raman et donc les intensités relatives des modes. Pour les cristaux cubiques comme le silicium, si la contrainte est purement hydrostatique (σ diagonale), le tenseur des déformations ε et la matrice séculaire sont aussi diagonaux. Les vecteurs propres de polarisation et les tenseurs Raman sont inchangés. Si la contrainte est hydrostatique, les intensités de chaque mode ne sont donc pas affectées. En d'autres termes, seules les contraintes de cisaillement influencent les intensités relatives des trois modes.

Configuration et référentiel de calcul	e_i	e_s	I_1	I_2	I_3
\mathcal{R}' rétrodiffusion normale $z'=[001]$	x'	x'	0	0	d^2
	x'	y'	0	0	0
	y'	x'	0	0	0
	y'	y'	0	0	d^2
\mathcal{R}' transmission $y'=[-110]$	x'	x'	0	0	d^2
	x'	z'	$d^2/2$	$d^2/2$	0
	z'	x'	$d^2/2$	$d^2/2$	0
	z'	z'	0	0	0

TABLEAU 4.1 – Modes Raman observables dans le silicium non contraint pour deux configurations de mesure, rétrodiffusion selon z' et transmission selon y' , et différents états de polarisation incidente e_i et diffusée e_s .

4.3 La méthode et les échantillons caractérisés

4.3.1 Les guides en silicium contraint

Les échantillons, fabriqués par Mathias Berciano au C2N, présentent des guides d'onde comme représenté figure 4.3, recouverts ou non d'une couche de 700 nm de SiN.

Les guides silicium sont fabriqués dans des substrats de haute résistivité HR-SOI ($R > 1000 \Omega\text{cm}^{-1}$) par lithographie électronique (résine ZEP 520-A [27]) et gravure ICP-RIE (Induced Coupled Plasma - Reactive Ion Etching) en salle blanche. Les guides, entièrement gravés, d'une hauteur de 260 nm et une largeur de 400 nm assurent la propagation monomode TE (polarisation selon x') ou TM (polarisation selon z') à une longueur d'onde de $\lambda = 1335$ nm. Deux échantillons ont été caractérisés par spectroscopie Raman, **l'échantillon 1 de référence et l'échantillon 2 couvert de 700 nm de nitrure de silicium SiN.**

Le procédé de dépôt du SiN par PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) appliqué à l'échantillon 2 introduit dans la couche de SiN un état de forte compression de l'ordre du GPa. Cette contrainte a été estimée plus précisément par M. Berciano grâce à une mesure de flèche. Cette méthode consiste à déterminer les deux rayons de courbure orthogonaux d'un wafer 4 pouces ultra plat TTV (Total Thickness Variation) avant et après dépôt du SiN. Ces rayons permettent ensuite, via la formule de Stoney [28] et en considérant des contraintes biaxiales dans le plan, de calculer les contraintes dans le SiN responsables de la courbure du wafer.

$$\sigma = \frac{E_s h_s}{6(1 - \nu_s) h_c} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (4.23)$$

où $\frac{E_s}{1 - \nu_s}$ est le module biaxial du substrat composé du module de Young E_s et du coefficient de Poisson ν_s . L'épaisseur du substrat est de $h_s = 330 \mu\text{m}$ et l'épaisseur du film $h_c = 700$ nm, déterminée par ellipsométrie. Enfin, les rayons de courbures

mesurés sont $R_i > 100$ m avant dépôt de SiN et $R_f = -7$ m après dépôt, dans deux directions perpendiculaires. Les contraintes ainsi calculées sont $\sigma_{11}^{SiN} + \sigma_{22}^{SiN} = -1300$ MPa.

Ces valeurs sont utilisées pour les simulations par éléments finis (FEM) décrites dans la suite. Les simulations permettront d'orienter notre modèle théorique pour la détermination expérimentale des contraintes dans le silicium.

4.3.2 Simulation par éléments finis des contraintes induites

Le logiciel de simulation par éléments finis (FEM) "Comsol Multiphysics" nous permet de calculer les contraintes induites dans le silicium par la couche de 700 nm de SiN contraint (échantillon 2). Les simulations 2D que je présente tiennent compte de l'anisotropie du silicium et de l'orientation du guide selon l'axe $y' = [-110]$. La variation d'épaisseur du SiN au dessus du guide est également prise en compte figure 4.4 a). Le logiciel permet également la simulation des modes optiques à la longueur de pompe $\lambda = 1335$ nm. La combinaison des simulations de mode optique et des contraintes nous a permis de calculer la contrainte effective "vue" par le mode optique, lors de la mesure en transmission selon y' , décrite dans la suite. Cette contrainte effective est calculée pour chaque composante du tenseur comme

$$\sigma_{ij}^{eff} = \frac{\int_{guide} \sigma_{ij} \times |E|^2}{\int_{espace} |E|^2} \quad (4.24)$$

Les résultats de simulation sont présentés figure 4.4 pour une contrainte biaxiale (x', y') dans la couche de SiN de -1300 MPa. Le confinement du mode TE à $\lambda = 1335$ nm qui a permis de calculer les contraintes effectives est représenté figure 4.4 b). Les composantes diagonales du tenseur des contraintes sont $\sigma_{11}^{eff} = -708$ MPa dans la direction x' (contrainte principale), $\sigma_{33}^{eff} = +136$ MPa dans la direction z' et $\sigma_{22}^{eff} = -125$ MPa selon y' . La seule composante de cisaillement non nulle est $\sigma_{13}^{eff} = +10$ MPa dans la direction $x'z'$.

D'après les résultats de simulation, les contraintes sont principalement dirigées dans la direction x' (compression) et légèrement dans la direction z' (tension) ce qui induit une composante de cisaillement $x'z'$ non nulle. La contrainte effective, ne prenant que très peu en compte le cisaillement aux bords du guide, est donc quasiment uniaxiale dans la direction x' .

4.3.3 La méthode de détermination des contraintes

La détermination des contraintes mesurées par spectroscopie Raman n'est pas une tâche simple. Pour connaître les relations entre les positions des modes Raman et la contrainte, il faut résoudre l'équation séculaire dans \mathfrak{R}' 4.20 et cela nécessite certaines approximations.

La méthode que nous proposons ici et que nous allons utiliser dans la partie expérimentale de ce chapitre permet de déterminer analytiquement les contraintes dans les guides d'onde silicium sans passer par une étape de modélisation numérique des résultats expérimentaux. La seule mesure de la position des trois modes

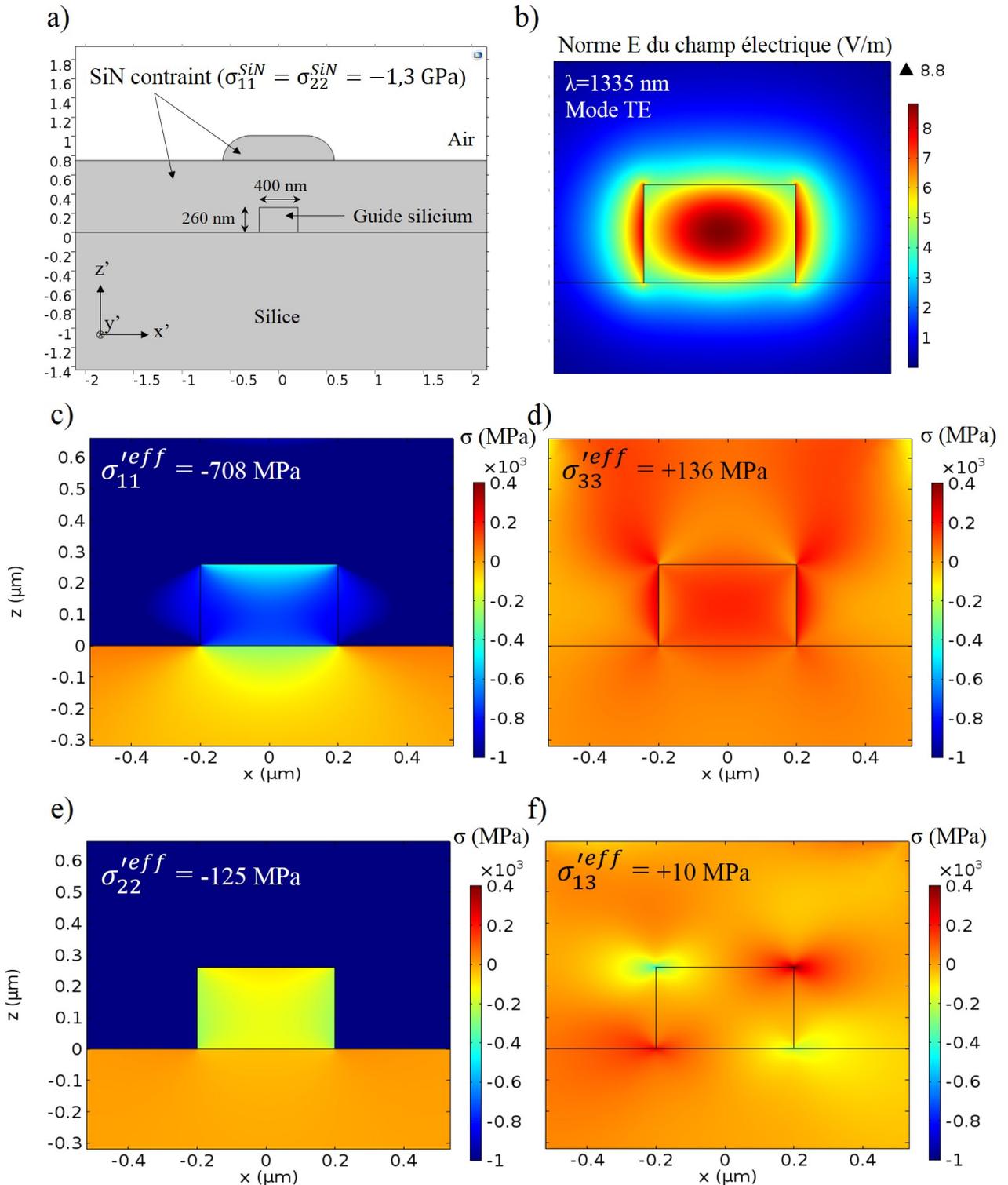


FIGURE 4.4 – Simulations FEM effectuées avec le logiciel Comsol Multiphysics. a) Structure simulée composée d'un guide entièrement gravé en silicium sur isolant couvert par 700 nm de SiN contraint. b) Norme du champ électrique du mode quasi-TE confiné dans le guide à $\lambda = 1335 \text{ nm}$. c)-f) Distribution des contraintes transférées dans le silicium σ'_{11} , σ'_{22} , σ'_{33} et σ'_{13} . Les autres composantes sont nulles.

Raman du silicium suffira pour déterminer les contraintes vues par le mode dans le guide.

Pour que cela soit possible, nous devons tout d'abord obtenir un système d'équations, reliant la position en nombre d'onde q des trois modes Raman de l'équation séculaire, aux différentes composantes du tenseur des contraintes. Cependant, nous n'avons accès qu'à trois paramètres connus (q_1, q_2, q_3), ce système d'équations ne permettra donc de calculer que trois composantes du tenseur des contraintes. L'hypothèse de départ sur le tenseur des contraintes doit donc contenir un maximum de trois composantes indépendantes.

D'autre part, la mesure des positions des trois modes Raman q_1, q_2 et q_3 n'est possible que si le silicium est dans un état de contrainte suffisamment fort pour lever la dégénérescence entre les modes. Même dans ce cas, il faut pouvoir ensuite identifier chaque mode parmi les pics Raman expérimentalement observés.

Pour surmonter ce challenge, nous proposons de combiner deux configurations expérimentales. La première est une mesure classique en rétro-diffusion normale selon z' et la deuxième est une mesure originale en transmission dans un guide silicium selon y' . La comparaison des résultats issus des deux techniques permettra d'identifier les modes et de conclure sur les valeurs des composantes des tenseurs des contraintes.

Nous présentons dans la suite la démonstration des équations reliant décalages Raman et contraintes dans un modèle biaxial ($\sigma_{ii}, \sigma_{jj}, \sigma_{ij}$) où i, j sont les trois directions de l'espace. Un modèle uniaxial peut suffire dans la majorité des cas où le cisaillement est négligeable, cependant pour des structures nanométriques telles que les guides d'onde en silicium, avec des hauteurs et largeurs respectivement de 260 nm et 400 nm, le cisaillement aux interfaces doit être pris en compte. D'autre part cette approximation n'inclut que trois composantes du tenseur des contraintes et permettra donc une résolution du système par la seule mesure des positions des trois modes Raman comme discuté précédemment.

4.4 Caractérisation des contraintes dans un modèle biaxial

Les résultats de simulations, effectuées par le logiciel "Comsol Multiphysics", et les dimensions nanométriques des guides d'onde selon x' (400 nm) et z' (260nm) nous ont conduits à considérer dans un premier temps les trois composantes du tenseurs des contraintes $\sigma'_{11}, \sigma'_{33}$ et σ'_{13} . Nous établirons les équations reliant les décalages Raman et ces contraintes dans ce modèle que nous noterons **modèle 13** en raison des directions 1 et 3 des contraintes choisies.

Les contraintes dans la couche de SiN étant dans les directions x' et y' , il est également envisageable que les principales contraintes induites soient dans ces mêmes directions. Nous considérerons donc dans un deuxième temps les contraintes principales $\sigma'_{11}, \sigma'_{22}$ et σ'_{12} comme composantes non nulles du tenseur des contraintes. Pour cette deuxième hypothèse nous établirons également les équations dans un modèle que nous noterons **modèle 12**, en raison des directions des contraintes 1 et 2.

Les équations que nous allons établir dans le modèle 13 sont issues des travaux d'Ingrid de Wolf et al. [1] et les équations que nous établirons dans le modèle 12 suivent la même méthode de calcul.

4.4.1 Résolution de l'équation séculaire dans le modèle 13

Nous allons présenter dans cette section les calculs qui permettent de relier les contraintes au décalage Raman en considérant seulement les termes σ'_{11} , σ'_{33} et σ'_{13} non nul.

Pour commencer, nous utilisons la loi de Hooke dans \mathfrak{R}' pour calculer les déformations $\varepsilon' = S'\sigma'$:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{11} &= S'_{11}\sigma'_{11} + S'_{13}\sigma'_{33}, & \varepsilon'_{12} &= \varepsilon'_{23} = 0, \\ \varepsilon'_{22} &= S'_{12}\sigma'_{11} + S'_{13}\sigma'_{33}, & \varepsilon'_{13} &= S'_{44}\sigma'_{13}, \\ \varepsilon'_{33} &= S'_{13}\sigma'_{11} + S'_{33}\sigma'_{33}, \end{aligned} \quad (4.25)$$

avec les éléments du tenseur de souplesse S' dans le référentiel \mathfrak{R}' donné par [29] :

$$\begin{aligned} S'_{11} &= \frac{S_{11} + S_{12}}{2} + \frac{S_{44}}{4}, & S'_{33} &= S_{11}, \\ S'_{12} &= \frac{S_{11} + S_{12}}{2} - \frac{S_{44}}{4}, & S'_{44} &= \frac{S_{44}}{2}, \\ S'_{13} &= S_{12}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

L'équation séculaire dans le référentiel \mathfrak{R}' 4.20 est simplifiée et peut maintenant être résolue.

$$\begin{vmatrix} p'\varepsilon'_{11} + s'\varepsilon'_{22} + s\varepsilon'_{33} - \Lambda' & 0 & 2r\varepsilon'_{13} \\ 0 & s'\varepsilon'_{11} + p'\varepsilon'_{22} + s\varepsilon'_{33} - \Lambda' & 0 \\ 2r\varepsilon'_{13} & 0 & p\varepsilon'_{33} + s(\varepsilon'_{11} + \varepsilon'_{22}) - \Lambda' \end{vmatrix} = 0 \quad (4.27)$$

La résolution du polynôme caractéristique de l'équation 4.27 donne accès aux trois valeurs propres Λ . En remplaçant les déformations par les contraintes selon l'équation 4.25 nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Lambda'_2 &= \sigma'_{11}(s'S'_{11} + p'S'_{12} + sS'_{13}) + \sigma'_{33}(s'S'_{13} + p'S'_{13} + sS'_{33}), \\ \Lambda'_1 &= \frac{X + Y - \sqrt{(X - Y)^2 + 4Z^2}}{2}, \\ \Lambda'_3 &= \frac{X + Y + \sqrt{(X - Y)^2 + 4Z^2}}{2}, \end{aligned} \quad (4.28)$$

avec

$$\begin{aligned}
 X &= \sigma'_{11}(p'S'_{11} + s'S'_{12} + sS'_{13}) + \sigma'_{33}(S'_{13}(s' + p') + sS'_{33}), \\
 Y &= \sigma'_{11}(s(S'_{11} + S'_{12}) + pS'_{13}) + \sigma'_{33}(2sS'_{13} + pS'_{33}), \\
 Z &= \sigma'_{13}r2S'_{44},
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

Nous remarquons avec l'équation 4.28 que les valeurs propres Λ_j ne sont plus égales, et donc les modes Raman dont le nombre d'onde est $q_j = \sqrt{\Lambda_j + q_0^2}$ ne sont plus dégénérées.

Les vecteurs propres correspondants, où l'indice st exprime les vecteurs propres en présence de contraintes sont :

$$\mathbf{v}'_{1_{st}} = \frac{1}{\sqrt{L^2 + 1}}(L, 0, 1), \quad \mathbf{v}'_{2_{st}} = (0, 1, 0), \quad \mathbf{v}'_{3_{st}} = \frac{1}{\sqrt{Q^2 + 1}}(Q, 0, 1) \tag{4.30}$$

avec

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{X - Y + \sqrt{(X - Y)^2 + 4Z^2}}{2Z}, \\
 L &= \frac{X - Y - \sqrt{(X - Y)^2 + 4Z^2}}{2Z},
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

Finalement les tenseurs Raman peuvent être calculés à partir de l'équation 4.16 :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{R}'_{1_{st}}{}^{13} &= \frac{\sqrt{L^2 + 1}}{L - Q} \begin{pmatrix} -Qd & 0 & d/\sqrt{2} \\ 0 & Qd & d/\sqrt{2} \\ d/\sqrt{2} & d/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \\
 \mathbf{R}'_{2_{st}}{}^{13} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & -d \\ d & -d & 0 \end{pmatrix}, \\
 \mathbf{R}'_{3_{st}}{}^{13} &= \frac{\sqrt{Q^2 + 1}}{Q - L} \begin{pmatrix} -Ld & 0 & d/\sqrt{2} \\ 0 & Ld & d/\sqrt{2} \\ d/\sqrt{2} & d/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

Nous remarquons que les composantes des tenseurs Raman $\mathbf{R}'_{1_{st}}{}^{13}$ et $\mathbf{R}'_{3_{st}}{}^{13}$, et donc les intensités des modes 1 et 3 dépendent du niveau de contrainte à travers les variables Q et L . Les modes 1 et 3 se partagent l'intensité en fonction de la contrainte. Pour vérifier l'exactitude des résultats, nous pouvons comparer les tenseurs $\mathbf{R}'_{i_{st}}{}^{13}$ pour une contrainte nulle $\sigma = 0$ Pa, avec les tenseurs donnés équation 4.21. Lorsque les contraintes tendent vers zéro, L tend vers l'infini et Q tend vers zéro. Dans ce cas, les tenseurs Ramans $\mathbf{R}'_{i_{st}}{}^{13}$ redeviennent bien les tenseurs Raman en l'absence de contraintes \mathbf{R}'_i de l'équation 4.21.

Les résultats des calculs des intensités des trois modes sont présentés tableau 4.2, séparés en deux catégories en fonction des conditions expérimentales.

Configuration et référentiel de calcul	e_i	e_s	$I_1 \left(\times \frac{L^2+1}{(L-Q)^2} \right)$	I_2	$I_3 \left(\times \frac{Q^2+1}{(Q-L)^2} \right)$
\mathcal{R}' rétrodiffusion normale $z'=[001]$	x'	x'	$*(Qd)^2$	0	$(Ld)^2$
	x'	y'	0	0	0
	y'	x'	0	0	0
	y'	y'	$*(Qd)^2$	0	$(Ld)^2$
\mathcal{R}' transmission $y'=[-110]$	x'	x'	$*(Qd)^2$	0	$(Ld)^2$
	x'	z'	$d^2/2$	$d^2/2$	$*d^2/2$
	z'	x'	$d^2/2$	$d^2/2$	$*d^2/2$
	z'	z'	0	0	0

TABLEAU 4.2 – Intensité des modes Raman dans le modèle de contrainte 13 pour deux configurations de mesures et différents états de polarisation incidente (e_i) et de sortie (e_s). Les coefficients précédés de * tendent vers 0 lorsque la contrainte devient nulle.

Les valeurs précédées de * sont égales à zéro lorsque la contrainte σ devient nulle mais deviennent dominantes dans le cas de fortes contraintes. Parmi les deux configurations, celle en transmission selon y' est la seule qui permet d'observer jusqu'à trois modes Raman en même temps. En rétrodiffusion selon z' seul le mode 3 est observé, et lorsque la contrainte est suffisamment grande le mode 1 peut apparaître, voire dominer.

En combinant les deux configurations de mesure, nous montrerons dans la suite qu'il est possible d'identifier et de mesurer la position des trois modes Raman q'_1 , q'_2 et q'_3 . Nous pourrions alors calculer les contraintes dans le guide dans un modèle 13 à l'aide du système d'équations 4.28 inversé qui s'écrit comme

$$\begin{aligned} \sigma'_{33} &= \frac{\Lambda'_1 + \Lambda'_3 - C\Lambda'_2/A}{D - BC/A} \\ \sigma'_{11} &= (\Lambda'_2 - \sigma'_{33}B) / A \\ \sigma'_{13} &= \sqrt{\frac{(\Lambda'_1 - \Lambda'_3)^2 - (E\sigma'_{11} + F\sigma'_{33})^2}{4G^2}} \end{aligned} \quad (4.33)$$

avec $\Lambda'_j = 2q_0\Delta q_j$ et les 7 constantes s'expriment comme

$$\begin{aligned}
 A &= s'S'_{11} + p'S'_{12} + sS'_{13} \\
 B &= (s' + p')S'_{13} + sS'_{33} \\
 C &= (p' + s)S'_{11} + (s' + s)S'_{12} + (p + s)S'_{13} \\
 D &= (p' + s)S'_{13} + (s' + s)S'_{13} + (p + s)S'_{33} \\
 E &= (p' - s)S'_{11} + (s' - s)S'_{12} + (s - p)S'_{13} \\
 F &= (p' - s)S'_{13} + (s' - s)S'_{13} + (s - p)S'_{33} \\
 G &= 2rS'_{44}
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

Nous avons démontré l'influence des contraintes dans un modèle 13 sur la position des trois modes Raman. Il apparait dans ce cas que les modes 1 et 3 partagent leur intensité en fonction du niveau de contrainte à travers les variables Q et L . L'inversion du système d'équations 4.28, donnée par la résolution de l'équation séculaire dans un modèle 13 (équations 4.27), nous a permis d'établir un système de trois équations à trois inconnues (équation 4.33). La mesure des positions et l'identification des trois modes Raman associés aux valeurs propres Λ'_1 , Λ'_2 et Λ'_3 permettra alors de calculer les contraintes σ'_{11} , σ'_{33} et σ'_{13} dans un modèle 13.

4.4.2 Résolution de l'équation séculaire dans le modèle 12

Sans détailler les calculs qui permettent d'établir les relations contraintes-décalage Raman dans le modèle 12, nous présenterons les principaux résultats et discuterons de leurs différences avec le modèle 13.

De la même manière que précédemment, nous calculons les déformations induites par les trois composantes non nulles du tenseur des contraintes : σ'_{11} , σ'_{22} et σ'_{12} . Ces déformations sont introduites dans l'équation séculaire 4.20 qui peut maintenant être résolue. Les valeurs propres Λ' sont

$$\begin{aligned}
 \Lambda'_3 &= \sigma'_{11}(p'S'_{13} + s(S'_{11} + S'_{12})) + \sigma'_{22}s(S'_{12} + S'_{11}), \\
 \Lambda'_1 &= \frac{X + Y + \sqrt{(X - Y)^2 + 4Z^2}}{2}, \\
 \Lambda'_2 &= \frac{X + Y - \sqrt{(X - Y)^2 + 4Z^2}}{2},
 \end{aligned} \tag{4.35}$$

avec cette fois-ci

$$\begin{aligned}
 X &= \sigma'_{11}(p'S'_{11} + s'S'_{12} + sS'_{13}) + \sigma'_{22}(p'S'_{12} + s'S'_{11} + sS'_{13}), \\
 Y &= \sigma'_{11}(s'S'_{11} + p'S'_{12} + sS'_{13}) + \sigma'_{22}(s'S'_{12} + p'S'_{11} + sS'_{13}), \\
 Z &= \sigma'_{12}(p - s)2S'_{44},
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

et les vecteurs propres associés

$$\mathbf{v}'_{1_st} = \frac{1}{\sqrt{L^2 + 1}}(L, 1, 0), \quad \mathbf{v}'_{2_st} = \frac{1}{\sqrt{Q^2 + 1}}(Q, 1, 0), \quad \mathbf{v}'_{3_st} = (0, 0, 1) \quad (4.37)$$

avec

$$Q = \frac{X - Y + \sqrt{(X - Y)^2 + 4Z^2}}{2Z},$$

$$L = \frac{X - Y - \sqrt{(X - Y)^2 + 4Z^2}}{2Z}, \quad (4.38)$$

Les mêmes notations X , Y , Q et L sont utilisées pour mettre en avant les similarités et différences entre les deux modèles. Toutefois leur expression analytique diffère d'un modèle à l'autre.

Nous pouvons alors écrire les tenseurs Raman dans ce modèle 12 comme :

$$\mathbf{R}'_{1_st} = \frac{\sqrt{L^2 + 1}}{(L - Q)} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -d(Q - 1)/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & d(Q + 1)/\sqrt{2} \\ -d(Q - 1)/\sqrt{2} & d(Q + 1)/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{R}'_{2_st} = \frac{\sqrt{Q^2 + 1}}{(Q - L)} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d(L - 1)/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & -d(L + 1)/\sqrt{2} \\ d(L - 1)/\sqrt{2} & -d(L + 1)/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.39)$$

$$\mathbf{R}'_{3_st} = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ce qui nous permet de calculer les intensités relatives de chaque mode Raman en fonction des configurations utilisées.

De la même manière que précédemment, les résultats peuvent être vérifiés lorsque la contrainte est nulle. Dans ce cas, Q devient nul, L tend vers l'infini et nous retrouvons bien les tenseurs Raman énoncés en l'absence de contrainte équation 4.21.

Dans ce modèle 12, la configuration de rétrodiffusion selon z' ne permet d'observer que le mode 3 alors que dans le modèle 13, les modes 1 et 3 sont observables. Ceci vient du fait que le modèle 12 ne fait pas intervenir de cisaillement dans la direction 3. Cette caractéristique nous permettra de juger rapidement de la pertinence des modèles 12 ou 13. En effet, si lors de la mesure en rétrodiffusion selon z' nous observons un dédoublement du pic Raman, alors c'est que le cisaillement σ_{13} n'est pas négligeable et doit être pris en compte. Dans ce cas là, le modèle 13 est donc plus approprié.

En transmission selon y' les modes 1 et 2 peuvent maintenant être séparés du mode 3 quel que soit le niveau de contrainte. De la même manière que dans le modèle 13, ce sont maintenant les modes 1 et 2 qui partagent leur intensité en fonction de la contrainte.

Configuration et référentiel de calcul	e_i	e_s	$I_1 \left(\times \frac{L^2+1}{(L-Q)^2} \right)$	$I_2 \left(\times \frac{Q^2+1}{(Q-L)^2} \right)$	I_3
\mathcal{R}' rétrodiffusion normale $z'=[001]$	x'	x'	0	0	d^2
	x'	y'	0	0	0
	y'	x'	0	0	0
	y'	y'	0	0	d^2
\mathcal{R}' transmission $y'=[1-10]$	x'	x'	0	0	d^2
	x'	z'	$\star d^2(Q-1)^2/2$	$\star d^2(L-1)^2/2$	0
	z'	x'	$\star d^2(Q-1)^2/2$	$\star d^2(L-1)^2/2$	0
	z'	z'	0	0	0

TABLEAU 4.3 – Intensité des modes Raman dans le modèle de contrainte 12 pour deux configurations de mesures et différents états de polarisation incidente (e_i) et diffusée (e_s). Les coefficients précédés de \star sont égaux lorsque la contrainte est nulle.

En inversant le système d'équations donné par les valeurs propres 4.35, nous pouvons déterminer la relation entre les trois composantes du tenseur des contraintes σ_{11} , σ_{22} et σ_{12} et les positions des modes Raman q'_1 , q'_2 et q'_3 .

$$\sigma'_{22} = \frac{\Lambda'_1 + \Lambda'_2 - C\Lambda'_3/A}{D - BC/A}$$

$$\sigma'_{11} = (\Lambda'_3 - \sigma'_{22}B) / A \quad (4.40)$$

$$\sigma'_{12} = \sqrt{\frac{(\Lambda'_1 - \Lambda'_2)^2 - (E\sigma'_{11} + F\sigma'_{22})^2}{4G^2}}$$

avec $\Lambda'_j = 2q_0\Delta q_j$ et les 7 constantes s'expriment comme

$$A = p'S'_{13} + s(S'_{12} + S'_{11})$$

$$B = s(S'_{12} + S'_{11})$$

$$C = 2sS'_{13} + (p' + s')(S'_{11} + S'_{12})$$

$$D = (p' + s')(S'_{12} + S'_{11}) \quad (4.41)$$

$$E = (p' - s')(S'_{11} - S'_{12})$$

$$F = (p' - s')(S'_{12} - S'_{11})$$

$$G = (p - s)S'_{44}$$

Nous avons démontré dans ce modèle 12 l'influence des contraintes sur les décalages Raman et déterminé un nouveau système d'équation 4.40 qui relie les positions des trois modes Raman aux trois composantes du tenseur des contraintes fixées par

le modèle σ'_{11} , σ'_{22} et σ'_{12} . La mesure des positions et l'identification des trois modes permet dans ce cas de calculer ces trois composantes du tenseur des contraintes. Les résultats seront comparés à ceux issus du modèle 13 et discutés à la fin de ce chapitre.

4.5 Contraintes effectives des guides d'onde silicium

Nous allons présenter dans la suite une configuration expérimentale innovante qui tire profit des propriétés de confinement des guides d'onde SOI.

Cette configuration consiste en l'injection de la pompe laser à une longueur d'onde télécom dans un guide et l'analyse du spectre transmi. Elle donne une information directe sur le recouvrement entre le mode optique et le silicium contraint. La contrainte effective σ'^{eff} , vue par le mode optique, est d'une grande importance pour les effets d'optique guidée basés sur les contraintes induites dans le silicium. L'un d'eux est l'effet Pockels (non-linéarité d'ordre deux), utilisé pour la modulation optique haute fréquence et basse consommation en photonique [17, 18].

Nous présenterons dans cette partie le banc expérimental (figure 4.5) utilisé pour caractériser les contraintes dans les guides SOI. Deux configurations ont été utilisées : la première en rétrodiffusion normale selon z' à $\lambda = 473$ nm et la deuxième en transmission dans un guide selon y' à $\lambda = 1335$ nm. La comparaison entre les deux configurations de mesures permet d'identifier chaque mode et de conclure sur la contrainte induite dans le modèle 13 ou 12 suivant la méthode décrite section 4.3.3.

4.5.1 Mesures Raman en incidence normale

La caractérisation en incidence normale selon z' a été effectuée avec un spectromètre Raman de Horiba Jobin Yvon, équipé d'un réseau de 1800 l/mm et du détecteur "sincerity". La mesure consiste en une série de points d'acquisitions disposés le long d'une ligne transverse au guide et séparées de 0,1 μm . Un premier laser hélium-néon à $\lambda = 632.81$ nm est utilisé pour calibrer le spectromètre (réseau + détecteur) car il possède une excellente stabilité spectrale d'émission. Le deuxième laser à $\lambda = 473$ nm est utilisé pour la mesure car il permet une meilleure résolution spatiale, essentielle pour caractériser des structures larges de 400 nm et hautes de 260 nm. La résolution est estimée au premier ordre par la limite de diffraction $d = 0,61\lambda/NA$ où $NA = 0,9$ est l'ouverture numérique de l'objectif $\times 100$ utilisé. Dans le cas du laser à $\lambda = 473$, elle est de l'ordre de $d=320$ nm.

De plus, la profondeur de pénétration dans le silicium est de l'ordre de 400 nm pour le laser $\lambda = 473$ nm alors qu'elle est de 1 μm pour le laser $\lambda = 632.81$ nm [9]. Il est donc préférable d'utiliser le laser à $\lambda = 473$ nm pour la caractérisation des guides d'onde de 260 nm considérés.

Nous rappelons (cf section 4.3.1) que deux échantillons ont été caractérisés : l'échantillon 1 de référence et l'échantillon 2 couvert de 700 nm de nitrure de silicium (SiN) contraint.

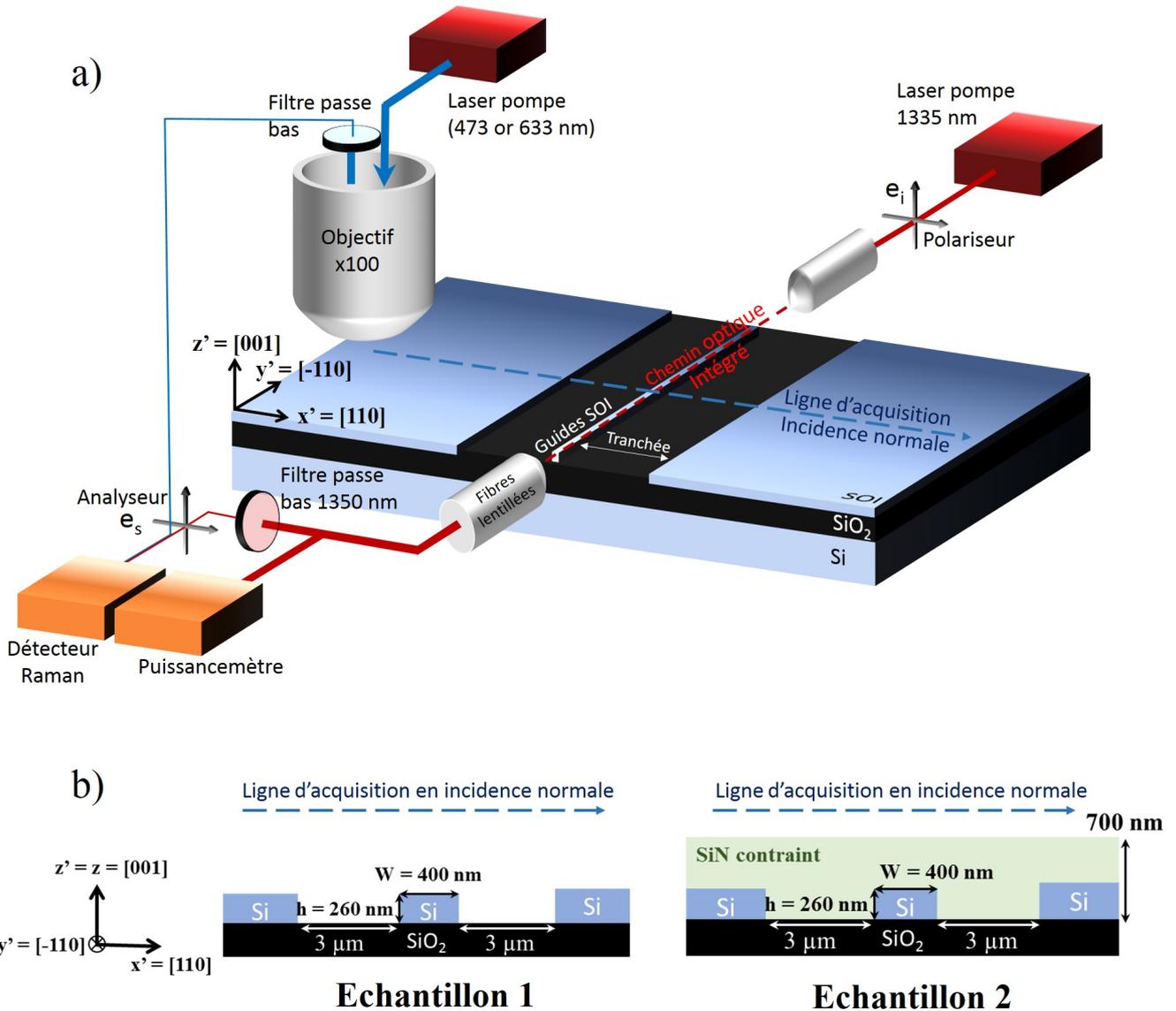


FIGURE 4.5 – a) Représentation 3D du banc expérimental de spectroscopie Raman utilisé pour la caractérisation des contraintes dans les guides d’onde silicium. Une longueur d’onde de $\lambda = 473$ nm est utilisée en rétrodiffusion selon z' le long de la ligne d’acquisition perpendiculaire au guide en pointillés bleus. Une longueur d’onde de $\lambda = 1335$ nm est utilisée en transmission selon y' dans le guide en pointillés rouges. Le laser Hélium-Néon $\lambda = 632,81$ nm permet de calibrer le spectromètre avant les mesures. b) Représentation transverse des deux échantillons caractérisés : l’échantillon 1 de référence et l’échantillon 2 recouvert de 700 nm de SiN contraint.

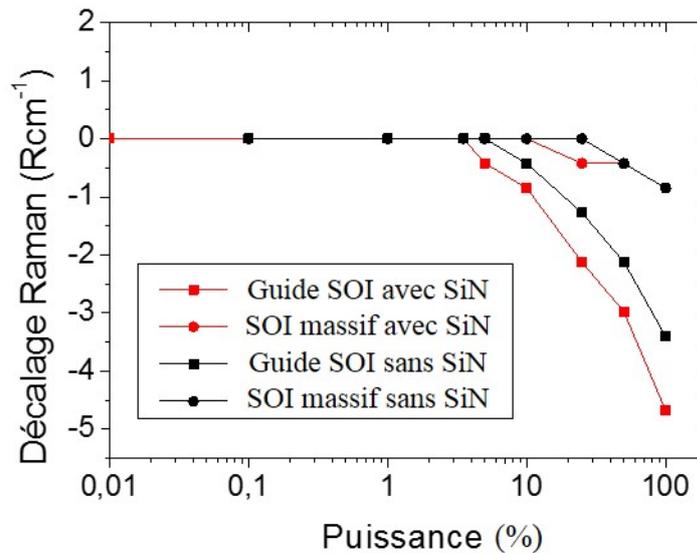


FIGURE 4.6 – Position relative des modes Raman en fonction de la puissance du laser en incidence normale selon z' pour l'échantillon 1 sans SiN et l'échantillon 2 avec SiN. La puissance du laser à 100 % est de 30 mW. Sur le SOI massif, le pic Raman se décale à partir de 25% alors que sur un guide c'est à partir de 5%.

Échauffement de l'échantillon avec la puissance du laser

Les premiers tests ont permis de mettre en évidence l'échauffement du SOI avec la puissance du laser, responsable d'un décalage vers le rouge et de l'élargissement du pic Raman en configuration d'incidence normale selon z' . Cet effet est connu pour être plus important sur des structures de petites dimensions comme les guides d'onde et sur les substrats de SOI où la chaleur se dissipe peu en profondeur à cause de la barrière thermique formée par la silice enterrée [30]. La position relative du pic Raman, $\Delta q_i = q_i - q_0$ en Rcm^{-1} (Relative cm^{-1}) avec $q_0 = 520,7cm^{-1}$ est tracée figure 4.6 en fonction de la puissance du laser pour les échantillons 1 sans SiN (noir) et l'échantillon 2 avec SiN (rouge). Deux cas ont été traités sur chaque échantillon, lorsque le laser est positionné sur le silicium massif et lorsqu'il est positionné sur un guide.

Sur le silicium massif, la position du pic Raman se décale légèrement à partir de 25% pour les deux échantillons 1 et 2. Sur les guides, la position commence à changer dès 5% et atteint même $-5 Rcm^{-1}$ à 100 % du laser. Les structures sont en effet totalement gravées et ne peuvent donc plus dissiper la chaleur. Les mesures classiques que nous présenterons affichent des décalages de l'ordre de 1 à 4 Rcm^{-1} , il nous faut donc travailler à moins de 5% ($\simeq 1,5$ mW) pour éviter les perturbations dues à l'échauffement des structures.

Caractérisations des guides en incidence normale

Les résultats de caractérisation des échantillons 1 et 2, en incidence normale et avec une polarisation libre, sont présentés figure 4.7.

Nous remarquons que pour les deux échantillons, l'intensité augmente aux interfaces de gravure, sur le guide et aux bords des deux tranchées indiqués par des

flèches rouges figure 4.7 b) et d). L'origine de ce phénomène, qui a déjà été observé dans de nombreuses études, ne trouve cependant pas d'explications claires [30]. Cette augmentation d'intensité aux interfaces s'accompagne également d'un élargissement, voire d'un décalage vers le rouge pour l'échantillon 2 contraint qui traduisent un niveau et une distribution des contraintes exacerbées. Ce résultat est en accord avec les distributions de contraintes simulées figure 4.4 dans lesquelles les gradients de contraintes et le cisaillement sont très importants dans les coins du guide.

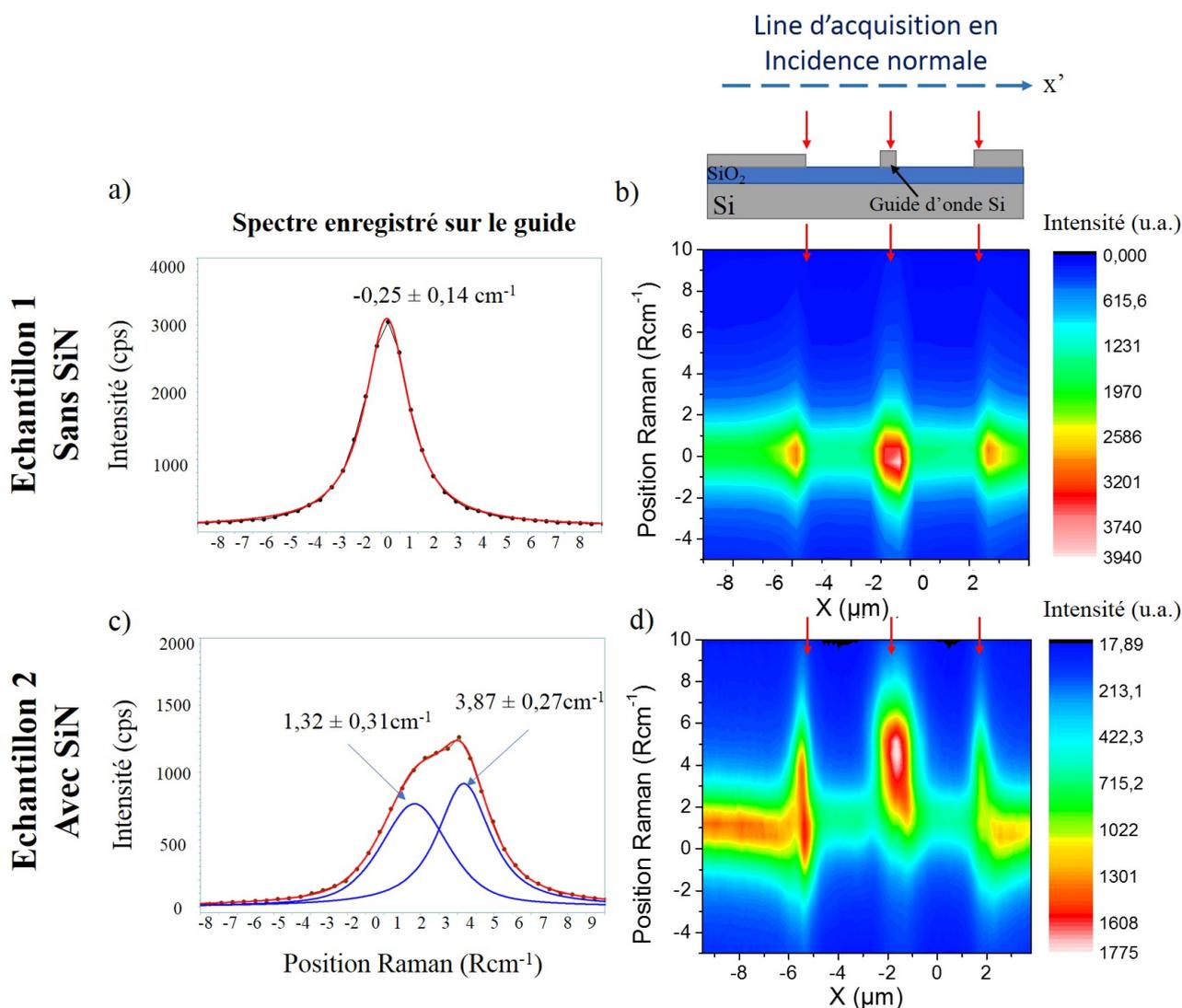


FIGURE 4.7 – Acquisition Raman en rétrodiffusion selon z' . a) Spectre Raman enregistré sur le guide d'onde et b) acquisition complète effectuée le long d'une ligne transverse au guide d'onde de l'échantillon 1 de référence. c) Spectre Raman enregistré sur le guide d'onde et d) acquisition complète effectuée le long d'une ligne transverse au guide d'onde de l'échantillon 2 contraint. La représentation schématique b) de la structure permet de repérer sur les acquisitions les positions du guide d'onde et des interfaces de gravure représentées par les flèches rouges.

Les spectres Raman acquis lorsque le laser est positionné sur le guide sont représentés figure 4.7 a) et c). Leur décomposition par des fonctions Voigt permet une lecture précise de leur position, largeur et intensité.

- Dans le cas de l'échantillon de référence, un seul pic est observé dont la position est de $-0,25 \text{ Rcm}^{-1}$ figure 4.7 a). D'après une simple estimation faite avec un modèle uniaxial [31] tel que

$$\Delta q_3(\text{Rcm}^{-1}) \simeq 2 \cdot 10^{-9} \sigma(\text{Pa}), \quad (4.42)$$

La contrainte correspondante est de l'ordre de $+100 \text{ MPa}$ (tension), en accord avec les résultats présents dans la littérature [32]. Cet état de contrainte serait induit dans le silicium lors des différentes étapes de fabrication des substrats SOI.

- Pour l'échantillon 2, couvert par la couche de SiN contraint, nous remarquons un dédoublement du pic Raman. Les positions relevées sont de $+1,32$ et $+3,87 \text{ Rcm}^{-1}$, en accord avec la contrainte en compression appliquée par la couche de SiN (équation 4.33 ou 4.40). Comme nous l'avons décrit précédemment, seul un cisaillement dans la direction de z' peut être responsable d'une telle levée de dégénérescence des pics Raman sur le guide. Parmi les deux modèles biaxiaux que nous avons présentés précédemment, seul le modèle 13 est donc capable d'expliquer l'apparition de ce deuxième mode Raman sur le guide.

Pour confirmer ce résultat, nous avons étudié les variations d'intensité des deux composantes du pic Raman le long de la ligne d'acquisition. Ces intensités sont tracées figure 4.8 a) en fonction de la position du laser dans la direction x' . Nous remarquons que la composante positionnée en $3,87 \text{ Rcm}^{-1}$ en rouge n'apparaît qu'aux interfaces marquées d'une flèche rouge, là où la contrainte est maximale. La composante positionnée en $1,32 \text{ Rcm}^{-1}$ est par contre présente partout.

D'après les résultats du modèle 13 tableau 4.2, la composante qui n'apparaît que pour les états de fortes contraintes correspond au mode Raman 1. Le pic situé à $3,87 \text{ Rcm}^{-1}$ peut donc être assimilé au mode 1, et le pic à $1,32 \text{ Rcm}^{-1}$ au mode 3.

Nous avons également tracé figure 4.8 b) les intensités de chaque composante, normalisées par l'intensité totale du pic Raman tel que $I_1^{norm} = I_1/(I_1+I_3)$ par exemple pour l'intensité normalisée I_1^{norm} du mode 1. Cette figure permet de mieux apprécier l'échange d'intensité entre les deux modes Raman mesurés qui confirme notre association du mode 1 avec la composante à $3,87 \text{ Rcm}^{-1}$ et du mode 3 avec celle à $1,32 \text{ Rcm}^{-1}$.

Nous avons vu que seul un cisaillement dans la direction 3 pouvait être responsable d'un dédoublement du pic Raman en incidence normale selon z' . Le guide doit donc présenter un fort cisaillement dans cette direction. Parmi les deux modèles que nous avons développés, seul le modèle 13 comporte ce type de cisaillement. Il est donc plus approprié dans ce cas.

D'autre part, l'identification et la mesure des positions des modes Raman 1 et 3, permise par la caractérisation en incidence normale, nous facilitera considérablement l'analyse des spectres acquis en transmission selon y' . Cette dernière configuration est nécessaire, car à la différence de l'incidence normale, elle nous permet de mesurer la position des trois modes Raman (tableau 4.1, 4.2 ou 4.3).

4.5.2 Mesures Raman en optique intégrée

Nous avons pu grâce à la mesure en incidence normale et au modèle 13, identifier et mesurer la position des modes 1 et 3. Ces positions vont nous permettre

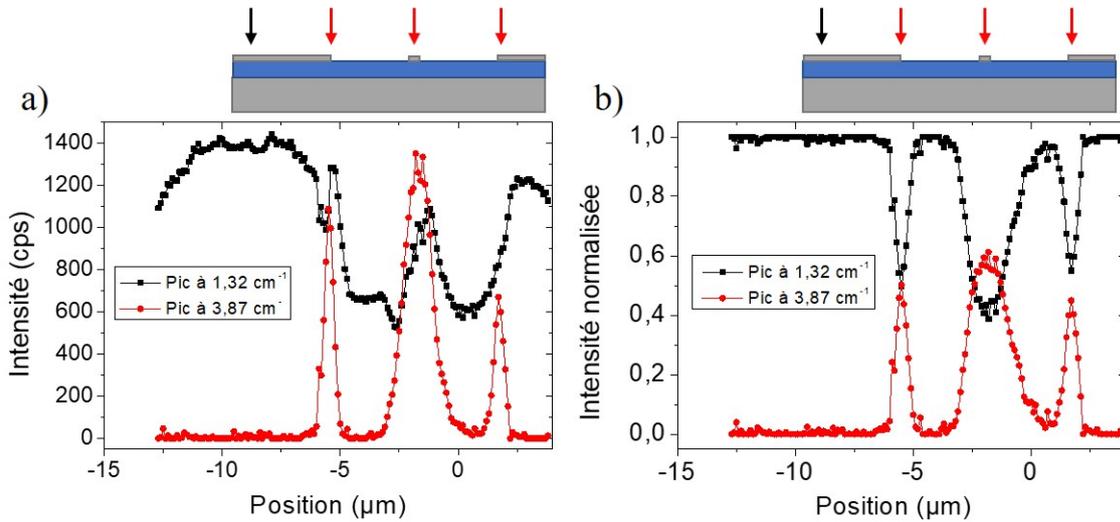


FIGURE 4.8 – a) Profils d'intensité et b) profils d'intensité normalisée des modes 1 et 3 le long de la ligne d'acquisition transverse au guide d'onde de l'échantillon 2 contraint. La composante positionnée à $3,87 \text{ Rcm}^{-1}$ qui n'apparaît qu'aux interfaces de gravure est associée au mode 1. La composante positionnée à $1,32 \text{ Rcm}^{-1}$ représente donc le mode 3.

d'identifier les différentes composantes mesurées en transmission. Pour caractériser le guide d'onde dans cette deuxième configuration, nous avons utilisé un laser TunicsPlus émettant à $\lambda = 1335 \text{ nm}$, un réseau de 600 l/mm et un détecteur InGaAs "symphony" dont est équipé notre spectromètre Raman. Le spectromètre et le réseau sont une nouvelle fois calibrés grâce au laser $\lambda = 632,81 \text{ nm}$ avant les acquisitions.

Le laser pompe est injecté dans le guide d'onde par les facettes de l'échantillon en utilisant des fibres optiques lentillées en entrée et sortie du guide (figure 4.5). La longueur d'onde de pompe est filtrée en sortie de l'échantillon grâce à un filtre passe bas de 1350 nm très abrupt positionné sur le chemin optique après l'échantillon. L'acquisition était de 25 secondes accumulée deux fois. Le polariseur e_i en entrée et l'analyseur e_s en sortie permettent de choisir différentes configurations de mesure comme celles des tableaux 4.2 par exemple.

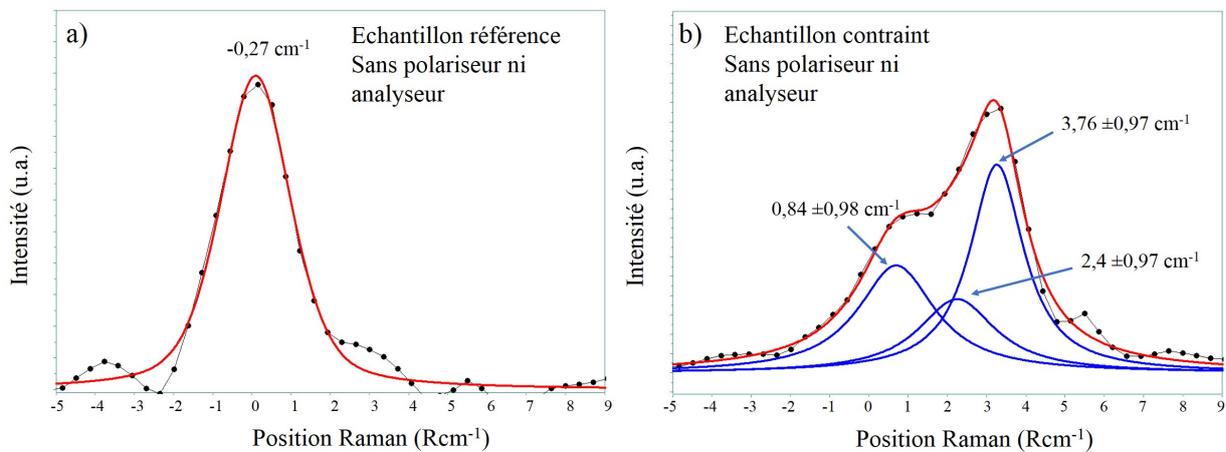


FIGURE 4.9 – Spectre Raman en transmission selon y' dans les guides d'onde a) de l'échantillon 1 référence et b) de l'échantillon 2 contraint. Les pics sont modélisés par une ou plusieurs fonctions Voigt.

Pour maximiser le signal, la première mesure a été effectuée sans polariseur ni

analyseur. Dans ce cas, et quel que soit le niveau de contrainte, les trois modes sont visibles (tableau 4.1, 4.2 ou 4.3).

Les résultats pour les échantillons 1 et 2 sont présentés figure 4.9. Les trois phonons semblent totalement dégénérés dans le cas de l'échantillon 1 de référence. L'échantillon 2 contraint présente par contre un pic Raman large et asymétrique. La décomposition de ces pics Raman par une (échantillon 1 de référence) ou trois (échantillon 2 contraint) fonction(s) Voigt permet d'extraire leur position respective.

Dans le cas de l'échantillon de référence, la position est mesurée à $-0,27 \text{ Rcm}^{-1}$, en accord avec les mesures en incidence normale présentées précédemment ($-0,25 \text{ Rcm}^{-1}$). Cela confirme donc la tendance des guides de référence à être dans un léger état de contrainte en tension (équation 4.42).

Les trois positions relevées sur le spectre de l'échantillon contraint sont $0,84 \text{ Rcm}^{-1}$, $2,4 \text{ Rcm}^{-1}$ et $3,76 \text{ Rcm}^{-1}$. En comparant aux résultats de la mesure en incidence normale (mode 1 : $1,32 \text{ Rcm}^{-1}$ et mode 3 : $3,87 \text{ Rcm}^{-1}$) nous pouvons identifier les modes 1 et 3, positionnés respectivement en $0,84 \text{ Rcm}^{-1}$ et $3,76 \text{ Rcm}^{-1}$. La composante à $2,4 \text{ Rcm}^{-1}$ correspond donc au mode 2.

Au vue des incertitudes de mesure, l'identification des modes est délicate. Cependant nous verrons par la suite qu'il existe un moyen de vérifier si cette identification est correcte. Une fois les trois modes identifiés et leur position q_j mesurée, nous pouvons utiliser les formules 4.33 pour calculer les contraintes dans le modèle 13 ou les équations 4.40 dans le modèle 12. Ces valeurs sont présentées tableau 4.4 aux côtés des résultats de simulation de la section 4.3.2.

Contraintes modèle 13	Contraintes modèle 12	Contraintes de simulation
$\sigma_{11}^{eff} = -400 \text{ MPa}$	$\sigma_{11}^{eff} = -570 \text{ MPa}$	$\sigma_{11}^{eff} = -708 \text{ MPa}$
	$\sigma_{22}^{eff} = +50 \text{ MPa}$	$\sigma_{22}^{eff} = -125 \text{ MPa}$
$\sigma_{33}^{eff} = -878 \text{ MPa}$		$\sigma_{33}^{eff} = +136 \text{ MPa}$
$\sigma_{13}^{eff} = +612 \text{ MPa}$		$\sigma_{13}^{eff} = +10 \text{ MPa}$
	$\sigma_{12}^{eff} = +407 \text{ MPa}$	$\sigma_{12}^{eff} = <1 \text{ MPa}$
		$\sigma_{23}^{eff} = <1 \text{ MPa}$

TABLEAU 4.4 – Composantes du tenseur des contraintes calculées dans le modèle 13, 12 et par simulation FEM issu de la figure 4.4.

Les contraintes calculées en utilisant le modèle 12 présentent des similarités avec les résultats de simulations pour les composantes σ_{11}^{eff} et σ_{22}^{eff} . La contrainte principale (σ'_{11}) est négative (compression) et dirigée selon x' et la composante σ'_{22} est plus faible. Le cisaillement σ'_{12} est par contre beaucoup plus élevé d'après notre méthode de calcul.

Les contraintes calculées dans le modèle 13 sont plutôt différentes des résultats de simulation. La contrainte principale est négative dans les deux cas mais diffère dans sa direction. Dans les résultats de simulation elle est orientée dans la direction x' (σ'_{11}) alors qu'elle est dans la direction z' (σ'_{33}) dans notre modèle 13. La composante σ'_{11} est également négative et le cisaillement σ'_{13} très élevé, encore plus que celui déterminé dans le modèle 12 (σ'_{12}).

Cependant c'est ce modèle 13 et non le 12 qui a permis d'expliquer et d'identifier les modes 1 et 3 des spectres acquis en incidence normale sur le guide contraint. Aucun des modèles ne semblent donc parfaitement décrire les observations expérimentales et les résultats de simulations. Les valeurs obtenues par le modèle 12 sont plus proches des simulations mais n'expliquent pas le dédoublement du pic en rétrodiffusion selon z' . Le modèle 13 justifie ce dédoublement mais ne conduit pas à des valeurs de contraintes satisfaisantes. Nous pouvons également remettre en cause les résultats de simulations. Ces dernières sont effectuées à 2 dimensions et ne tiennent pas compte des éventuels défauts de fabrication et inhomogénéité dans la couche de SiN. La contrainte initiale utilisée dans la simulation ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = -1,3$ GPa) pourrait également être localement différente, en particulier proche du guide.

Enfin, une erreur dans l'identification des modes pourrait engendrer des résultats totalement différents sur les valeurs de contrainte calculées. Il nous faut donc vérifier si cette identification est correcte.

Après avoir estimé les contraintes d'après la position de chaque mode dans le modèle 13, il est possible de calculer les paramètres Q, L et donc les intensités attendues pour chacun des modes Raman dans cet état de contrainte.

Nous pourrions alors, pour vérifier si l'identification des modes observés en transmission est correcte, directement comparer les intensités calculées de chaque mode avec celles mesurées dans une configuration de polarisation (e_i, e_s) donnée. Hélas, il est très difficile de mesurer expérimentalement l'intensité de chaque mode. Les modes dans le modèle 13 (tableau 4.2) ne peuvent pas être isolés, un écart dans les polarisations e_i et e_s engendre une variation d'intensité et la qualité du signal transmit n'est pas suffisante.

Par contre, il est possible de comparer les évolutions des intensités de chaque composante pour plusieurs états de polarisation. D'après les intensités calculées dans le modèle 13 (tableau 4.2), en passant progressivement d'une configuration ($e_i=x', e_s=x'$) à ($e_i=x', e_s=z'$) nous devrions observer la disparition du mode 3 et l'apparition des modes 1 et 2. Ainsi, en comparant les variations d'intensité prédites par le modèle 13 et celles expérimentalement mesurées, nous pouvons vérifier si l'identification des modes est juste.

Cette expérience a été faite sur l'échantillon 2 avec $e_i=x'$ (mode TE), et e_s progressivement tourné par pas de 10° sur 360° ($e_s=0^\circ$ signifie $e_s=x'$). Pour chaque position de e_s , un spectre est enregistré et les trois composantes sont simulées par une fonction Voigt. De cette façon, nous pouvons tracer l'intensité de chaque composante en fonction de la polarisation de sortie (e_s). Les résultats expérimentaux sont présentés figure 4.10 a) et comparés aux prédictions théoriques dans le modèle 13 figure 4.10 b).

Nous remarquons que les intensités des modes positionnés à $0,84 \text{ Rcm}^{-1}$, $2,4 \text{ Rcm}^{-1}$ et $3,76 \text{ Rcm}^{-1}$ ont une évolution comparable à celles des modes 1, 2 et 3 respectivement, dans l'état de contrainte défini tableau 4.4 dans le modèle 13. L'at-

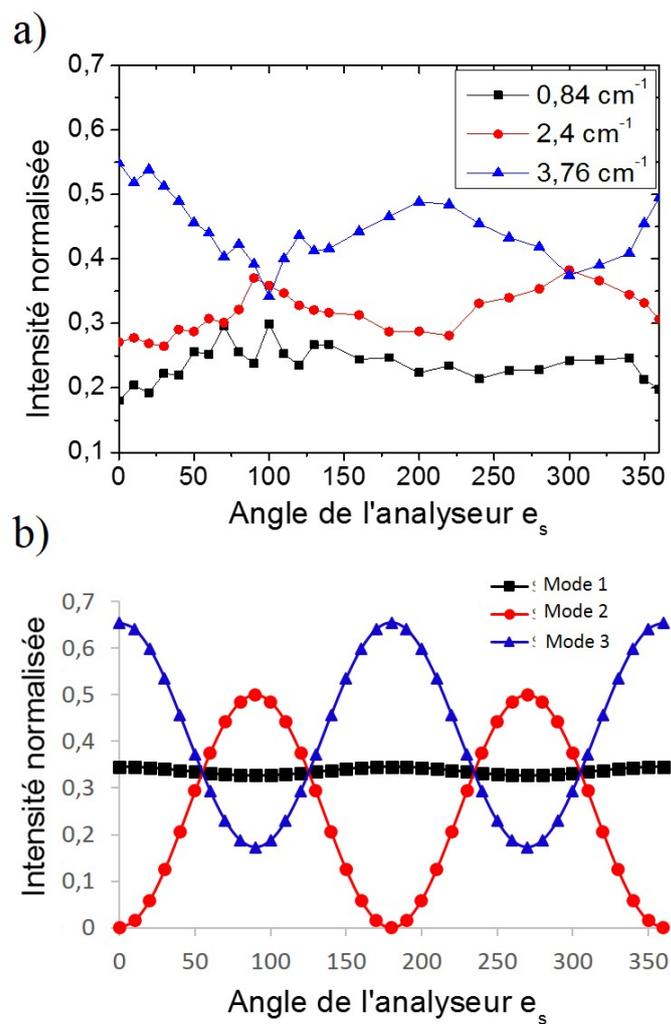


FIGURE 4.10 – Évolution de l'intensité des modes Raman en fonction de la polarisation de sortie e_s pour une polarisation incidente $e_i=x'=TE$. a) Intensités issues de la modélisation de chaque composante Raman des spectres expérimentaux par trois fonctions Voigt situées en 0,84 Rcm^{-1} , 2,4 Rcm^{-1} et 3,76 Rcm^{-1} . b) Intensité des trois modes Raman calculées d'après l'état de contrainte reporté 4.4 dans le modèle 13. Un angle de polarisation $e_s = 0^\circ$ correspond à une polarisation de sortie dans la direction x' .

tribution des différentes composantes semble donc en accord avec les prédictions et confirme les résultats expérimentaux énoncés précédemment.

4.6 Conclusion

En conclusion, j'ai mis en place un banc expérimental pour l'identification et la caractérisation des modes Raman en optique intégrée. Cette configuration de mesure, combinée à une méthode de calcul originale, nous ont permis de mesurer directement trois composantes du tenseur des contraintes, vue par le mode optique.

La comparaison entre les contraintes calculées dans les deux modèles utilisés et celles issues des simulations FEM ne montrent pas un véritable accord. Cependant, le dédoublement du pic Raman, mesurée en incidence normale sur le guide de silicium contraint, et le résultat des modèles 12 et 13 font pressentir un fort cisaillement dans le guide d'onde, pourtant absent des simulations. Les simulations ne reflètent donc pas les observations expérimentales.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour la suite de cette étude. Premièrement, il serait intéressant de comparer les résultats avec d'autres outils de simulations comme le logiciel ANSYS. Deuxièmement, le banc expérimental pourrait être amélioré par l'utilisation d'un détecteur plus sensible et mieux résolu spectralement ce qui permettrait une analyse plus fine des différents modes. Enfin, la comparaison des résultats expérimentaux, avec ceux acquis par d'autres techniques comme la microscopie électronique en transmission (TEM), permettrait également d'identifier les principales directions de contraintes transférées dans le guide en silicium.

Nous avons vu au chapitre 1 que le dépôt d'YSZ est susceptible d'introduire de larges contraintes dans le silicium lors de sa croissance à haute température par PLD. La caractérisation de ces contraintes par spectroscopie Raman, et des pertes de propagation des guides hybrides YSZ sur silicium est détaillée dans la dernière partie de mon manuscrit.

4.7 Références

- [1] I. D. Wolf, H. E. Maes, and S. K. Jones, "Stress measurements in silicon devices through Raman spectroscopy : Bridging the gap between theory and experiment," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 7148–7156, May 1996. [138](#), [140](#), [145](#), [151](#)
- [2] C. Daher, *Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications*. PhD thesis, 2012. [138](#)
- [3] B. Sharma, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, "SERS Materials, applications, and the future," *Materials Today*, vol. 15, pp. 16–25, Jan. 2012. [138](#)
- [4] A. Smekal, "Zur Quantentheorie der Dispersion," *Naturwissenschaften*, vol. 11, pp. 873–875, Oct. 1923. [138](#)

- [5] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation," *Nature*, vol. 121, pp. 501–502, Mar. 1928. [139](#)
- [6] C. V. Raman, "A New Radiation," 1927. [139](#)
- [7] Kittel, *Introduction to solid state physics, 7th ed.* Wiley India Pvt. Limited, 2007. Google-Books-ID : F9Qu5c_hUaUC. [139](#)
- [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, F. Biet, and H. Kachkachi, *Physique des solides.* Les Ulis : EDP sciences, 2002. OCLC : 470239249. [139](#)
- [9] I. D. Wolf, "Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 11, no. 2, p. 139, 1996. [140](#), [157](#)
- [10] I. De Wolf, J. Vanhellefont, A. Romano-Rodríguez, H. Norström, and H. E. Maes, "Micro-Raman study of stress distribution in local isolation structures and correlation with transmission electron microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, pp. 898–906, Jan. 1992.
- [11] S. Ganesan, A. A. Maradudin, and J. Oitmaa, "A lattice theory of morphic effects in crystals of the diamond structure," *Annals of Physics*, vol. 56, pp. 556–594, Feb. 1970. [142](#)
- [12] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. H. Pollak, and M. Cardona, "Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon," *Solid State Communications*, vol. 8, pp. 133–138, Dec. 1970. [140](#)
- [13] P. J. Gielisse, M. Tu, D. Y. White, and Y. X. Famu-Fsu, "Mechanical Stress in Microelectronic Interconnects," in *Microelectronic Interconnections and Assembly* (G. Harman and P. Mach, eds.), NATO ASI Series, pp. 97–108, Dordrecht : Springer Netherlands, 1998. [140](#)
- [14] L. Sanderson, "Nanoscale Strain Characterisation of Modern Microelectronic Devices," p. 156. [140](#)
- [15] P. Zubko, G. Catalan, and A. K. Tagantsev, "Flexoelectric effect in solids," *Annual Review of Materials Research*, vol. 43, pp. 387–421, 2013. [140](#)
- [16] B. Kundys, "Photostrictive materials," *Applied Physics Reviews*, vol. 2, p. 011301, Jan. 2015. [140](#)
- [17] P. Damas, D. Marris-Morini, E. Cassan, and L. Vivien, "Bond orbital description of the strain induced second order optical susceptibility in silicon," *Physical Review B*, vol. 93, Apr. 2016. arXiv : 1511.03041. [140](#), [157](#)
- [18] P. Damas, X. L. Roux, D. L. Bourdais, E. Cassan, D. Marris-Morini, N. Izard, T. Maroutian, P. Lecoeur, and L. Vivien, "Wavelength dependence of Pockels effect in strained silicon waveguides," *Optics Express*, vol. 22, pp. 22095–22100, Sept. 2014. [157](#)
- [19] P. Damas, "Pockels effect in strained silicon waveguides," p. 269. [140](#)
- [20] F. Sidoroff, *Mécanique des milieux continus.* PhD thesis, 2010. [141](#), [142](#)

- [21] “Published works of Morton E. Gurtin,” *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, vol. 127, pp. 389–398, Dec. 1994. [141](#)
- [22] R. Loudon, “Theory of the resonance Raman effect in crystals,” *Journal de Physique*, vol. 26, no. 11, pp. 677–683, 1965. [143](#)
- [23] R. Aggarwal, L. Farrar, S. Saikin, A. Aspuru-Guzik, M. Stopa, and D. Polla, “Measurement of the absolute Raman cross section of the optical phonon in silicon,” *Solid State Communications*, vol. 151, pp. 553–556, Apr. 2011. [143](#)
- [24] K. Mizoguchi and S.-i. Nakashima, “Determination of crystallographic orientations in silicon films by Raman-microprobe polarization measurements,” *Journal of Applied Physics*, vol. 65, pp. 2583–2590, Apr. 1989. [144](#)
- [25] W. S. Yoo, H. Harima, and M. Yoshimoto, “Polarized Raman Signals from Si Wafers : Dependence of In-Plane Incident Orientation of Probing Light,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 4, pp. P356–P363, Jan. 2015.
- [26] R. Ossikovski, G. Picardi, G. Ndong, and M. Chaigneau, “Raman spectroscopy and polarization : Selected case studies,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 13, pp. 837–852, Oct. 2012. [144](#)
- [27] “High Performance Positive EB Resist ZEP520a series Products ZEON CORPORATION.” [147](#)
- [28] G. G. Stoney, “The tension of metallic films deposited by electrolysis,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 82, pp. 172–175, May 1909. [147](#)
- [29] C. Poilâne, *Caractérisation mécanique des matériaux en faible épaisseur par interférométrie numérique. application aux essais de gonflement et de traction*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 1998. [151](#)
- [30] E. Romain-Latu, *Mesures de contraintes par spectroscopie et imagerie Raman dans des dispositifs micro-électroniques*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2006. [159](#), [160](#)
- [31] I. De Wolf, “Relation between Raman frequency and triaxial stress in Si for surface and cross-sectional experiments in microelectronics components,” *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 053101, Aug. 2015. [161](#)
- [32] J. Camassel, L. A. Falkovsky, and N. Planes, “Strain effect in silicon-on-insulator materials : Investigation with optical phonons,” *Physical Review B*, vol. 63, Dec. 2000. [161](#)

Chapitre 5

Intégration d'YSZ en photonique silicium

« The thing about quotes on the internet is that you can not confirm their validity. »

Abraham Lincoln

Sommaire

5.1	Introduction	170
5.2	Épitaxie d'YSZ sur silicium	171
5.2.1	État de l'art : YSZ sur Silicium par PLD	171
5.2.2	Procédé de croissance standard	172
5.3	Contraintes induites dans les guides d'onde SOI	174
5.3.1	Croissance d'YSZ sur substrats structurés	174
5.3.2	Influence du dépôt sur la contrainte induite	175
5.4	Pertes de propagation dans les structures hybrides YSZ/SOI	177
5.4.1	Guides d'onde rubans	178
5.4.2	Guides partiellement protégés	182
5.4.3	Guides YSZ sur SOI	187
5.5	Conclusion	190
5.6	Références	191

5.1 Introduction

La croissance d'oxydes fonctionnels sur silicium représente l'un des verrous technologiques pour de nombreux domaines d'applications dont la photonique et l'électronique [1–4].

Parmi les oxydes capables d'être épitaxiés sur silicium, nous retrouvons le titanate de strontium $SrTiO_3$ [5] utilisé par exemple pour intégrer des oxydes ferroélectriques comme le titanate de baryum $BaTiO_3$ [6, 7], ou l'YSZ pour intégrer des matériaux piézo-électriques comme le Titano-Zirconate de Plomb $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [8].

Avec son paramètre de maille intermédiaire de 5,14 Å, l'YSZ est en effet l'un des rares oxydes qui peut être directement déposé par PLD et assurer la transition entre les réseaux cristallins du silicium ($a=5,43$ Å) et les différents oxydes fonctionnels, dont une liste non exhaustive est donnée tableau 5.1. Il agit également comme une couche tampon, prévenant l'interdiffusion des cations dans le substrat. Les pouvoirs de réduction des ions yttrium et zirconium lui permettent de croître sur des substrats de silicium dont la couche d'oxyde native (silice) n'a pas été retirée. La croissance et la caractérisation optique de l'YSZ sont donc la première étape à franchir pour l'intégration d'oxydes fonctionnels pour la photonique silicium.

#	Paramètre de maille (Å)	Dilatation thermique à 700°C ($\times 10^{-6} / ^\circ K$)
Silicium	5,431	3,1
Silice	amorphe	0,5
YSZ	5,14	10,6
$SrTiO_3$	3,905	29
$BaTiO_3$	4,01	14,2
$LaAlO_3$	3,81	5,5
$LaMnO_3$	3,95	11,2
$LaSrMnO_3$	3,88	15-17
$Pb(Zr, Ti)O_3$	4,05	9,8
$YBa_2Cu_3O_7$	$a=b=3,85; c= 11,68$	14

TABLEAU 5.1 – Paramètres de maille et coefficients de dilatation thermique de quelques oxydes comparés au silicium issus de [9–17].

L'YSZ possède une différence de paramètre de maille de 3.67 % avec le silicium et un coefficient de dilatation 3,5 fois supérieur (tableau 5.1). Cet oxyde est donc susceptible d'introduire de fortes contraintes lors de sa croissance à haute température. A noter que dans les deux cas, que ce soit la différence de paramètre de maille ou la différence de dilatation thermique lors du dépôt à 700°C, le silicium se retrouve en compression. L'introduction de contraintes permettrait notamment le développement de modulateurs électro-optiques ultra rapides en silicium basé sur l'effet Pockels [18]. Cet effet, qui n'est pas exploitable dans les matériaux centro-symétriques comme le silicium, est révélé par l'application de gradients de contraintes qui brisent cette symétrie.

Pour induire des contraintes dans le silicium ou utiliser les propriétés des oxydes fonctionnels, l'intégration d'YSZ peut être effectuée selon deux méthodes.

La première consiste à déposer directement l'YSZ sur silicium structuré, c'est à dire sur les structures photoniques (guides, réseaux de couplage etc...).

La deuxième méthode consiste à déposer l'YSZ sur un substrat classique de SOI puis de fabriquer les structures photoniques dans le silicium ou dans l'YSZ (selon les épaisseurs du silicium et de l'YSZ).

La première méthode est plus facile à mettre en oeuvre car la fabrication de structures photoniques sur SOI est extrêmement bien contrôlée. Le dépôt sur substrats structurés tire également parti des faibles dimensions des guides d'onde pour induire de plus fortes contraintes dans le silicium. Cependant, la qualité cristalline de l'YSZ ainsi déposé et plus particulièrement aux bords des structures en silicium, peut induire de fortes pertes de propagation.

La deuxième méthode permet au contraire une croissance plus classique sur substrats SOI non structurés. La qualité de l'YSZ est donc mieux maîtrisée et plus homogène sur l'ensemble du substrat. La fabrication des guides et autres structures photonique est cependant plus délicate car l'YSZ est connu pour sa difficulté à mettre en forme et ne dispose pas d'un procédé de fabrication bien contrôlé comme je l'ai montré dans le chapitre 3.

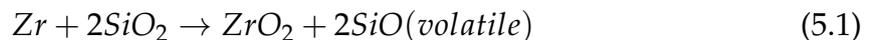
Nous présenterons dans ce chapitre plusieurs configurations de guide d'onde hybrides YSZ sur SOI. La croissance d'YSZ sera caractérisée par XRD et les contraintes induites dans le silicium le seront par spectroscopie Raman en incidence normale à la longueur d'onde de pompe $\lambda = 473$ nm. L'estimation des contraintes dans le guide d'onde s'effectue par la mesure de la position du décalage Raman $\Delta\omega(\text{Rcm})^{-1} = \omega_i - \omega$ dans un modèle uniaxial [19] où $1 \text{ Rcm}^{-1} = 500 \text{ MPa}$.

Les premières caractérisations optiques des guides d'onde seront également présentées aux longueurs d'onde $\lambda = 1500$ ou $\lambda = 1300$ nm.

5.2 Épitaxie d'YSZ sur silicium

5.2.1 État de l'art : YSZ sur Silicium par PLD

Les paramètres de croissance d'YSZ sur silicium, utilisés au départ de cette étude, ont pour origine les nombreux travaux disponibles dans la littérature [20–23] et l'expertise de l'équipe OXIDE au C2N. La croissance d'YSZ sur silicium par PLD décrite dans la littérature est en général constituée de deux étapes, l'une à basse pression (10^{-6} torr) et l'autre à haute pression d'oxygène (10^{-4} torr). L'étape à basse pression permet aux ions zirconium et yttrium, arrivant à la surface du silicium chauffé à $T=700$ °C, de réduire la fine couche de silice native à la surface des substrats. Les mécanismes mis en jeu sont décrits par une réaction chimique, favorisée par la différence d'enthalpie libre à haute température entre le ZrO_2 $\Delta G_{800\text{K}} = -941,6 \text{ Jmol}^{-1}$ et le SiO_2 $\Delta G_{800\text{K}} = -734,2 \text{ Jmol}^{-1}$ [20]



L'YSZ est donc formé aux premiers instants de la croissance en se nourrissant d'ions oxygène présents dans la couche de silice native. Le SiO , volatile à haute température et basse pression, disparaît alors pour ne laisser qu'une couche d'oxyde de zirconium à l'interface. Il semblerait également, que ce soit lors de cette étape, que l'YSZ s'oriente en relation d'épitaxie avec le silicium, alors même qu'une couche amorphe de SiO_2 les séparait avant dépôt. La deuxième étape, effectuée à plus haute

pression d'oxygène, permet alors de continuer la croissance tout en limitant les lacunes d'oxygène des films plus épais.

5.2.2 Procédé de croissance standard

Le procédé de dépôt utilisé permet d'obtenir des films d'YSZ orientés selon (001) en épitaxie avec les substrats de silicium selon $[110]_{YSZ} // [110]_{Si}$.

Tout d'abord le substrat de silicium est chauffé à $T=700^{\circ}\text{C}$ dans un vide de 10^{-6} torr à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Lorsque la température est atteinte, nous procédons au nettoyage de la cible d'YSZ mise en rotation par 9000 tirs laser sous une atmosphère de 10^{-4} torr d'oxygène. Une fois le nettoyage terminé, la pression est redescendue à 10^{-6} torr pour commencer la première phase de croissance, au cours de laquelle nous déposons environ 10 nm d'YSZ. La deuxième phase est ensuite effectuée à 10^{-4} torr d'oxygène jusqu'à l'épaisseur de film désirée. Une fois la croissance terminée, l'échantillon est redescendu en température à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous une pression de recuit $P_{recuit} = 75$ torr d'oxygène. Les paramètres du laser maintenus fixes au cours de cette étude sont la densité surfacique de puissance (fluence) à $1,9 \text{ J}/\text{cm}^2$ et la fréquence de répétition à 5 Hz.

Les diffractogrammes XRD en $2\theta - \omega$ et ω figure 5.1 a) et b) présentent les résultats pour un film déposé selon la méthode décrite précédemment sur un substrat de silicium classique. La direction de croissance est bien selon YSZ (001), et l'unique orientation dans le plan, caractérisée par GIXRD figure 5.1 c) et d), nous confirme les relations d'épitaxie $[110]_{YSZ} // [110]_{Si}$.

L'étude par microscopie électronique en transmission de tels films (figure 5.1 e), effectuée avec Ludovic Largeau, a permis d'observer une couche de silice d'environ 2 nm à l'interface entre l'YSZ et le silicium. Cette interface serait formée lors de la deuxième étape de croissance ou lors de l'étape de refroidissement. L'YSZ est en effet connu pour sa perméabilité aux ions oxygènes, ces derniers pourraient donc transiter du film jusqu'à l'interface pour former une couche de silice après dépôt. Certains auteurs sont toutefois parvenus, dans certaines conditions bien précises [20, 23–25], à obtenir un film d'YSZ sur silicium sans couche de silice à l'interface. Pour cela, il semble nécessaire de contrôler précisément l'épaisseur de silice in-situ avant et pendant le dépôt.

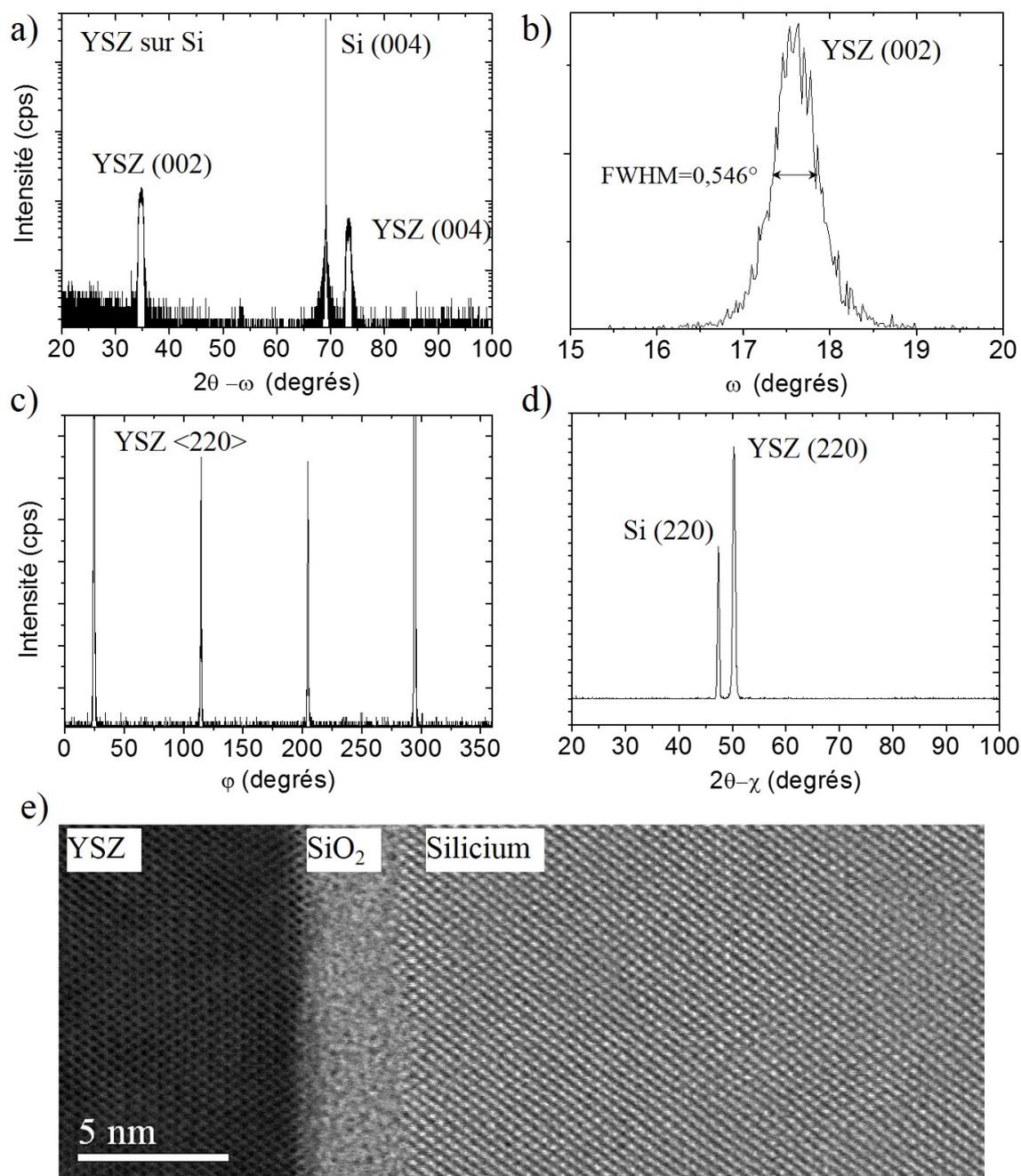


FIGURE 5.1 – Résultats de caractérisation par XRD et TEM des couches d'YSZ sur silicium. a) Le scan $2\theta - \omega$ révèle l'unique direction de croissance d'YSZ sur silicium selon (001). b) La largeur à mi-hauteur selon ω du pic YSZ(002) est de $\text{FWHM}=0,546^\circ$ montrant la qualité cristalline de l'YSZ. c) Le scan GIXRD en ϕ sur les pics YSZ $\langle 220 \rangle$ présente 4 pics, indiquant une seule orientation dans le plan. d) Le scan $2\theta - \chi$ révèle les directions communes de l'YSZ (110) et du silicium (110). e) Image HRTEM dans la direction [110] de l'YSZ et du silicium. Une couche de 2-3 nm de SiO_2 est présente à l'interface entre l'YSZ et le silicium.

5.3 Contraintes induites dans les guides d'onde SOI

5.3.1 Croissance d'YSZ sur substrats structurés

Le procédé décrit précédemment a également été utilisé pour déposer des films d'YSZ sur des substrats de SOI et des substrats de SOI "structurés". Ces derniers sont fabriqués au C2N avant dépôt et présentent à leur surface différents types de composants photoniques passifs, tels que des guides d'onde rubans de largeurs comprises entre 400 et 500 nm, et des réseaux de couplage à chaque extrémité de guides pour mesurer les pertes de propagation.

La croissance sur substrats SOI structurés s'accompagne toujours d'une croissance sur substrats SOI classiques préparés dans les mêmes conditions (substrat référence). Les deux types de substrats (5x5 mm) sont collés l'un à côté de l'autre sur le support de la PLD. Le substrat de référence permet ainsi de contrôler le bon déroulement de la croissance et de mesurer l'épaisseur déposée par réflectivité X. Pour chaque dépôt, l'épaisseur et la direction de croissance sont contrôlées par XRD sur l'échantillon non structuré et les contraintes induites dans les guides d'onde silicium par spectroscopie Raman sur l'échantillon structuré.

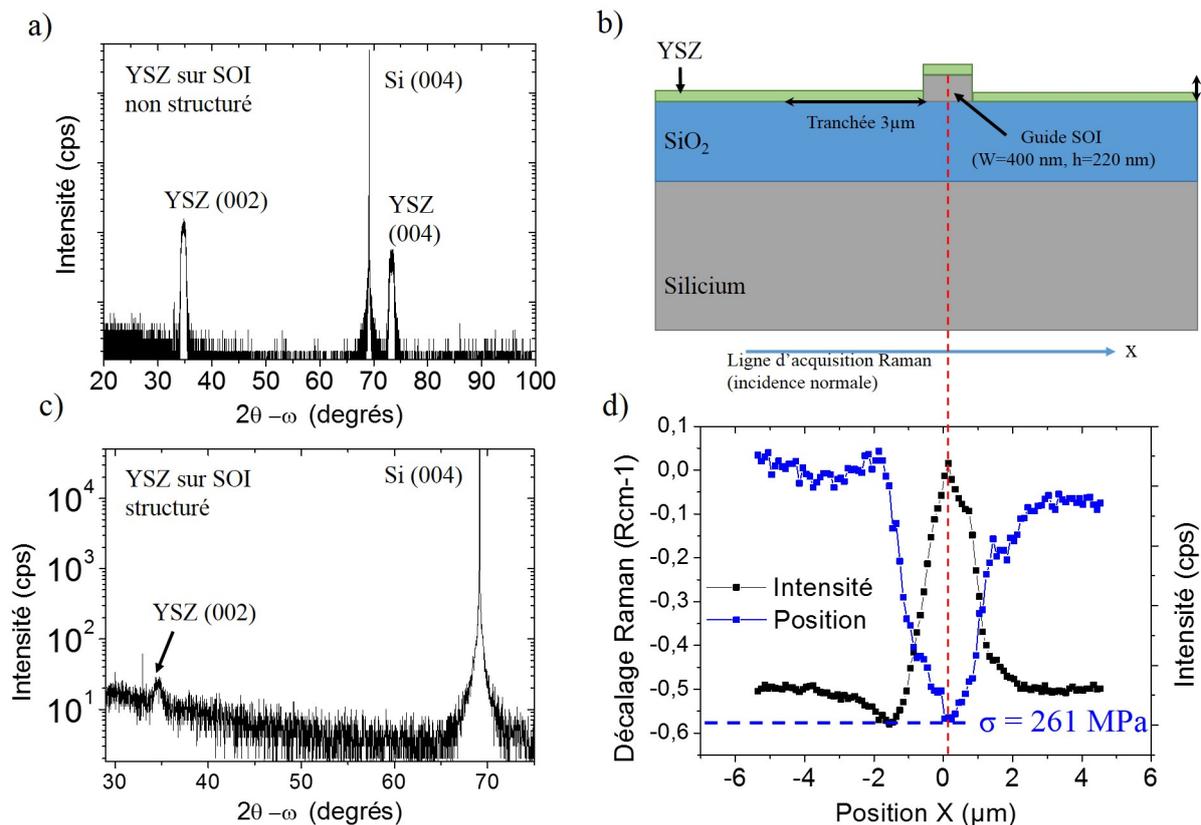


FIGURE 5.2 – Caractérisations par XRD et spectroscopie Raman des guides d'onde hybrides YSZ sur SOI. Les mesures $2\theta - \omega$ des films d'YSZ déposés sur a) substrats SOI et c) SOI structurés révèlent une direction générale de croissance selon YSZ (001). b) Vue schématique du guide et de l'acquisition Raman transverse au guide dans la direction x (flèche bleue). d) Intensité et décalage Raman le long de l'axe x . La ligne rouge situe le guide sur les mesures Raman.

Un exemple de caractérisation est présenté figure 5.2 pour deux échantillons (YSZ/SOI et YSZ/SOI structuré). Tout d'abord, les couches minces de 90 nm d'YSZ

sur substrat SOI de référence et SOI structuré révèlent la même direction de croissance (001) (figure 5.2 a) et c) que sur substrat de silicium (figure 5.1). Le procédé de croissance utilisé est donc également viable sur substrats SOI et la structuration n'induit pas une deuxième direction de croissance. La faible intensité observée sur le substrat structuré s'explique par la forte rugosité de ce type d'échantillon et par une plus faible surface de silicium et donc d'YSZ cristallin. Notre procédé de croissance sera donc utilisé de la même façon quel que soit le substrat, silicium ou SOI, structuré ou non.

Cette caractérisation par diffraction X s'accompagne figure 5.2 d) par une mesure Raman. La position du guide sur la ligne d'acquisition Raman est indiquée par la ligne rouge rejoignant la figure 5.2 b) représentant l'échantillon. La position du pic Raman sur le guide permet dans ce cas de calculer une contrainte $\sigma = 261$ MPa. Cette contrainte est très similaire à celle des guides sans YSZ. Le dépôt n'a donc pas ou très peu induit de contraintes dans le guide silicium.

5.3.2 Influence du dépôt sur la contrainte induite

L'absence de contraintes a tout d'abord été attribuée à l'oxyde d'interface présent avant la croissance sur les substrats, ou se formant lors du refroidissement. Des études ont effectivement montré que cette silice native permettrait une relaxation des contraintes de l'YSZ [21, 23, 26, 27].

Pour augmenter la contrainte transférée dans le silicium nous avons donc produit plusieurs couches minces dans différentes conditions de croissance optimisées pour réduire la silice d'interface. En l'absence de caractérisations in-situ, nous avons testé le plus rigoureusement possible l'influence de plusieurs paramètres sur les contraintes induites. Nous avons ainsi caractérisé plusieurs échantillons en fonction de l'épaisseur d'YSZ déposée sur silicium h_{YSZ} , de la pression d'oxygène $P(O_2)_{depot}$ au cours du dépôt, de la préparation des substrats avant dépôt et enfin de la pression d'oxygène $P(O_2)_{recuit}$ lors de la redescente en température. Lorsque cela est possible, c'est à dire pour $h_{YSZ} > 20$ nm, la direction de croissance (hkl) est caractérisée par XRD et les contraintes σ par spectroscopie Raman. Les résultats sont résumés tableau 5.2.

#	Préparation	h_{YSZ} (nm)	$P(O_2)_{depot}$ (torr)	$P(O_2)_{recuit}$ (torr)	Direction (hkl)	σ (MPa)
1	oxyde natif	0 nm				212
2	oxyde natif	90 nm	10^{-4} puis 10^{-6}	75	(001)	261
3	oxyde natif	300 nm	10^{-4} puis 10^{-6}	75	(001) et (111)	382
4	oxyde natif	300 nm	10^{-4} puis 10^{-6}	10^{-6}	(001)*	425
5	oxyde natif	10 nm	10^{-6}	75		255
6	Traitement HF	10 nm	10^{-6}	75		340
7	Traitement HF	3 nm	10^{-6}	75		297
8	Traitement HF	90 nm	10^{-4} puis 10^{-6}	75	(001) et (111)	350

TABLEAU 5.2 – Contraintes induites dans le silicium et orientation générale du film d'YSZ en fonction des paramètres de dépôt.

- **L'échantillon 1**, sans YSZ, est un substrat structuré de référence. Sa caractérisation par spectroscopie Raman indique que le guide est en tension avec une

contrainte $\sigma = 212$ MPa, sûrement due aux procédés de fabrication.

- **L'échantillon 2** correspond à l'échantillon structuré discuté section 5.3.1 sur lequel est déposé une couche de 90 nm d'YSZ en condition standard (cf section 5.2.2). Nous avons vu que la contrainte mesurée est de $\sigma = 261$ MPa, très proche de l'échantillon 1 de référence.

- Pour augmenter la contrainte induite dans le silicium, nous avons tout d'abord augmenté l'épaisseur du film h_{YSZ} jusqu'à 300 nm sur **l'échantillon 3**, profitant ainsi de la grande différence de dilatation thermique entre l'YSZ et le silicium. Nous remarquons que la direction de croissance n'est alors plus uniquement selon (001) mais également selon (111) et que la contrainte est mesurée à $\sigma = 382$ MPa dans le guide en silicium. Cette valeur reste cependant bien en dessous des valeurs atteintes par le nitrure de silicium (SiN), utilisé usuellement pour induire des contraintes dans le silicium, qui sont de l'ordre de 700 MPa. D'autre part, nous remarquons que le silicium est en tension, alors que la dilatation thermique et la différence de paramètre de maille tendaient à le mettre en compression.

Nous avons vu que la silice d'interface pouvait jouer un rôle dans la relaxation de la contrainte. Si c'est le cas, alors cette couche doit être supprimée autant que possible. Diminuer la quantité d'oxygène apportée lors de la croissance devrait permettre à l'YSZ de réduire plus efficacement la silice native et empêcher sa reformation.

- La même épaisseur d'YSZ a été déposée sur **l'échantillon 4** mais cette fois-ci le refroidissement de l'échantillon après croissance s'est effectué dans un vide de 10^{-6} torr au lieu d'une atmosphère de 75 torr d'oxygène comme utilisée habituellement. Nous espérons dans ce cas, éviter la reformation de la silice au cours du refroidissement. Les contraintes induites dans ce cas sont en effet plus grandes $\sigma = 425$ MPa et la direction de croissance est bien selon (001). Cependant le pic de diffraction YSZ (002) est totalement asymétrique, probablement en raison d'une grande densité de lacunes d'oxygène dans le film engendrée par le recuit sous ultra vide. Le silicium se retrouve encore une fois en tension et non en compression comme attendu.

Nous avons jusqu'à présent essayé d'induire des contraintes dans le silicium en considérant les différences de paramètres de maille à l'interface et la dilatation thermique des films d'YSZ épais de 300 nm.

Certaines études ont néanmoins révélé que l'épaisseur critique d'YSZ après laquelle le film commence à former des dislocations pour relaxer la contrainte est de l'ordre de 10 nm seulement [21]. Une autre méthode consiste à rester en dessous de cette épaisseur critique et ainsi induire des contraintes par adaptation des réseaux cristallins.

- Les dépôts d'YSZ, d'épaisseurs comprises entre 3 et 10 nm pour les **échantillons 5, 6, 7**, ne se font qu'avec l'étape 1 du procédé de dépôt (basse pression) décrit dans la section 5.2.2. Les substrats des **échantillons 6, 7 et 8** ont fait l'objet d'un traitement chimique à l'acide fluorhydrique *HF* 4% avant dépôt. Cette préparation, faite entre 1 et 3 jours avant l'étape de croissance permet de réduire l'épaisseur de silice native du substrat lors du dépôt. Le contrôle de l'épaisseur de silice est très délicat.

Sans outils de mesures in situ adaptés il est impossible de connaître cette épaisseur au moment du dépôt. Pour estimer cette épaisseur nous pouvons utiliser les tables de vitesse d'oxydation du silicium à l'air et sous vide présentes dans la littérature [28]. Nous n'avons pas pu déterminer l'orientation des films dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm car le signal de diffraction est trop faible. Les mesures Raman ont permis par contre de caractériser les contraintes de ces échantillons. Celles-ci sont toujours positives (tension) et comprises entre 255 et 350 MPa, inférieures à ce qui avait été atteint pour l'échantillon 4 plus épais.

Nos efforts n'ont pas permis d'atteindre dans le silicium des contraintes équivalentes à celles induites par le nitrure de silicium. Nous avons tout de même mis en évidence une augmentation de la contrainte induite avec l'épaisseur du film. Cette contrainte est positive, ce qui indique qu'elle ne provient pas directement des désaccords de paramètres de maille entre les réseaux à l'interface ou des différences de dilatation thermique. Cette contrainte pourrait être induite par la géométrie des guides hybrides YSZ sur SOI. Les guides sont en effet fabriqués en gravant entièrement le silicium sur 3 μm de large de part et d'autre du guide. La dilatation thermique de l'YSZ polycristallin déposé dans ces tranchées pourrait avoir une influence inattendue sur les contraintes induites. D'autre part, le coefficient de dilatation thermique de la silice est plus faible que celui du silicium. Cette différence pourrait expliquer les contraintes de tension mesurées. Ces dernières apparaîtraient lors du refroidissement après le dépôt à haute température.

5.4 Pertes de propagation dans les structures hybrides YSZ/SOI

Les phénomènes d'interfaces propres à la croissance d'YSZ sur silicium limitent les contraintes introduites par épitaxie ou dilatation thermique. L'YSZ peut tout de même être utilisé comme une couche adaptative pour l'intégration d'autres oxydes fonctionnels en photonique silicium. Nous devons donc, et ce sera l'objet de cette partie, caractériser les pertes de propagation des guides d'onde hybrides YSZ sur SOI. Pour cela, trois configurations de guides ont été testées et seront présentées dans la suite :

1) Les guides d'onde rubans ont été fabriqués au C2N sur substrats SOI classiques puis recouverts d'YSZ déposé par PLD. Il s'agit de guides rubans d'une hauteur de 220 nm et largeur de 400 nm autorisant la propagation monomode TE à $\lambda = 1500$ nm. Les résultats de ce type de structures sont présentés à la section 5.4.1.

2) Les guides d'onde fabriqués à STMicroelectronics ont une hauteur de 300 nm et sont enterrés par une couche de silice de protection aplanie de 330 nm. Parmi les géométries disponibles nous utiliserons deux géométries de guides, en rubans et en arête faiblement gravés qui permettent la propagation monomode TE à $\lambda = 1300$ nm. La silice de protection est gravée par voie humide (HF) pour libérer plus ou moins les guides enterrés avant le dépôt d'YSZ. Les résultats pour cette configuration sont présentés à la section 5.4.2.

3) Les substrats de SOI standards sont traités thermiquement sous oxygène pour

réduire la couche mince de silicium en surface jusqu'à une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Différents temps de recuit, suivis d'un traitement acide, permettent de réduire l'épaisseur du silicium à 50 ou 20 nm. L'YSZ est ensuite déposé sur ces substrats puis structuré en utilisant le procédé développé au chapitre 3 pour permettre la propagation de la lumière dans les guides YSZ. A la différence des deux premières configurations, le mode optique est ici principalement guidé dans l'YSZ. Les résultats de cette dernière configuration sont présentés à la section 5.4.3.

Dans tous les cas, l'injection de lumière dans les guides d'onde est possible par l'utilisation de réseaux de couplage. Les pertes de propagation pour chaque échantillon sont déterminées à partir de mesures de transmission de plusieurs guides de différentes longueurs et en considérant les pertes de couplage des réseaux similaires pour chaque guide.

5.4.1 Guides d'onde rubans

Les guides d'onde et réseaux de couplage sont fabriqués selon le procédé de fabrication, utilisé par l'équipe MinaPhot au C2N, composé d'une étape de lithographie électronique (résine ZEP 520-A [29]) et gravure ICP-RIE (induced coupled plasma - reactive ion etching) en salle blanche. Après fabrication et avant dépôt, les guides en silicium de longueurs $L=400 \mu\text{m}$, $800\mu\text{m}$, 1, 2, 3 et 4 mm, présentent des pertes de propagation $\alpha_1 = 10 \text{ dB/cm}$ à $\lambda = 1500 \text{ nm}$ pour la polarisation quasi-TE. La comparaison des pertes de propagation avant (α_1) et après (α_2) dépôt permet alors de calculer les pertes induites par le dépôt $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ à $\lambda = 1500 \text{ nm}$.

Les guides d'onde sont recouverts par de l'YSZ déposé par PLD en condition standard (décrit section 5.2.2), correspondant à l'échantillon 2 (tableau 5.2).

Une image STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) figure 5.3 b) présente le résultat du dépôt d'YSZ sur un guide d'onde silicium de l'échantillon 14 (cf tableau 5.3). Nous remarquons le facettage de l'YSZ cristallisé sur le guide silicium, représentatif de son orientation cristalline générale. Les clichés de diffraction électronique figure 5.3 a) confirment que l'YSZ est cristallin, avec une direction de croissance (001) lorsqu'il est déposé sur le guide silicium, alors qu'il est polycristallin de part et d'autre du guide car il est déposé directement sur la silice. La simulation du mode quasi-TE permet également de calculer la proportion du mode Γ_{YSZ} dans l'YSZ, avec la formule suivante

$$\Gamma_{ysz} = \frac{\iint_{S_{ysz}} E^2 d^2r}{\iint_{S_{tot}} E^2 d^2r} \quad (5.2)$$

où S_{ysz} l'aire du matériau YSZ dans la fenêtre de simulation, S_{tot} la fenêtre totale de simulation et E la norme du champ électrique.

Pour une épaisseur d'YSZ déposée de 115 nm comme par exemple figure 5.3 b), $\Gamma_{YSZ}=22,6 \%$ du mode est confiné dans l'YSZ : polycristallin de chaque côté du guide et orienté (001) au dessus du guide.

Nous avons tout d'abord caractérisé les pertes de propagation induites par le procédé de PLD sans dépôt d'YSZ. Ceci nous a permis de quantifier les pertes de

propagation réellement ajoutées par la croissance d'YSZ. Nous avons comparé ensuite deux échantillons pour lesquels l'épaisseur d'YSZ déposée est très différente et conclu sur le rôle de l'interface dans les pertes de propagation. Finalement trois substrats, présentant chacun une épaisseur différente de silice native, ont été utilisés pour déterminer l'épaisseur de silice optimale pour le dépôt d'YSZ.

- **L'échantillon 9** a permis de quantifier l'effet du procédé de croissance par PLD, sans dépôt d'YSZ, sur les pertes de propagation. Le substrat est collé à la laque d'argent sur le support, chauffé à 700°C pour le nettoyage de la cible (9000 tirs lasers dans une atmosphère d'oxygène de 10^{-4} torr) puis redescendu à température ambiante et décollé du support. Une différence de $\Delta\alpha = 3,5$ dB/cm a été observée avant et après ce procédé, probablement dû aux conditions expérimentales non adaptées à ce type d'échantillon (collage à la laque d'argent, nettoyage de la cible...). Même si le substrat n'est pas face à la plume lors du nettoyage de la cible, il est tout de même envisageable qu'une faible quantité d'YSZ vienne se déposer sur les guides lors de cette étape. Cette fine couche pourrait jouer un rôle sur les pertes de propagation mesurées. Dans ce cas, les pertes de propagation effectivement induites par le procédé de PLD sans dépôt, pourraient être plus faibles $\Delta\alpha < 3,5$ dB/cm.

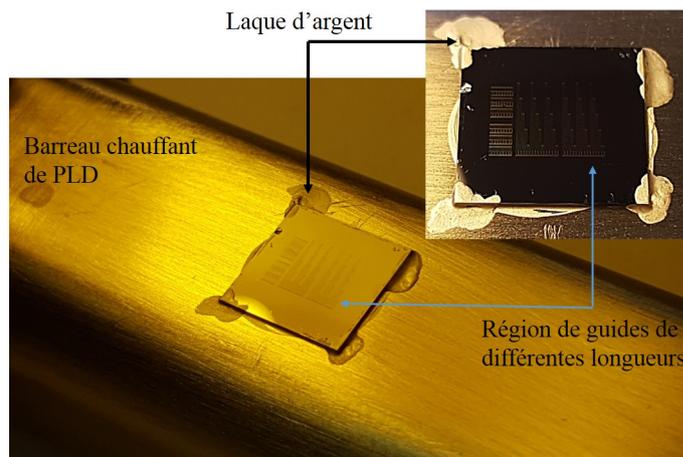


FIGURE 5.4 – Mise en place d'un substrat SOI structuré en PLD. Le substrat est collé à la laque d'argent pour un contact thermique efficace. Les différentes régions de guides de différentes longueurs sont visibles.

- Les couches d'YSZ déposées sur les **échantillons 10 et 11** ont respectivement des épaisseurs de 300 et 9 nm. Les mesures de transmission ont révélé des pertes de propagation induites très élevées de l'ordre de 175 ± 25 dB/cm pour 300 nm d'YSZ et supérieures à 125 dB/cm pour 9 nm d'YSZ, comme indiqué dans le tableau 5.3. Les pertes proviennent donc de la première dizaine de nanomètres déposée à basse pression durant la première phase de croissance sous vide et/ou de l'interface entre YSZ et silicium. Plusieurs origines peuvent être considérées : 1) Le guide est détérioré par la première phase de croissance sous ultra vide par l'implantation ou l'interdiffusion d'YSZ dans le silicium. 2) Les couches de silice SiO_x ou d'YSZ sur toute la surface du guide contiennent des défauts absorbants. 3) La forte interaction du mode avec l'YSZ polycristallin de part et d'autre du guide induit de grandes pertes de propagation.

#	Préparation	(hkl)	h_{YSZ} (nm)	$\Delta\alpha$ (dB/cm)
9	oxyde natif		0	3,5 dB/cm
10	oxyde natif	(001) et (111)	300 nm	175 ± 25
11	oxyde natif		9 nm	de 125 à 300
12	Traitement HF j-3	(001) et (111)	115 nm	de 125 à 300
13	Traitement HF h-5	(001) et (111)	115 nm	120 ± 25
14	Traitement HF m-15	(001)	115 nm	220 ± 25

TABLEAU 5.3 – Pertes de propagation à $\lambda = 1500$ nm pour différentes épaisseurs d'YSZ et préparation de substrats

Les pertes mesurées ont tout d'abord été assimilées à un mauvais contrôle de l'étape de réduction de la silice native par l'YSZ durant la première phase de croissance. Cette phase à basse pression est pourtant nécessaire à l'épitaxie d'YSZ sur silicium. Cependant une quantité trop importante ou trop faible d'YSZ déposée lors de cette étape par rapport à l'épaisseur de silice native peut conduire à une forte densité de lacunes d'oxygène dans l'YSZ ou une mauvaise réduction du SiO_2 à l'interface. Sans moyen de caractérisation in-situ il est impossible d'ajuster la quantité d'YSZ à déposer pour chaque échantillon. Nous avons donc choisi de garder constante la quantité d'YSZ déposée à basse pression mais de faire varier l'épaisseur de silice avant le dépôt. Pour cela trois substrats ont été désoxydés à trois intervalles différents avant le dépôt. Nous pouvons ensuite estimer l'épaisseur de silice reformée à l'air au moment du dépôt grâce aux tables disponibles dans la littérature [28].

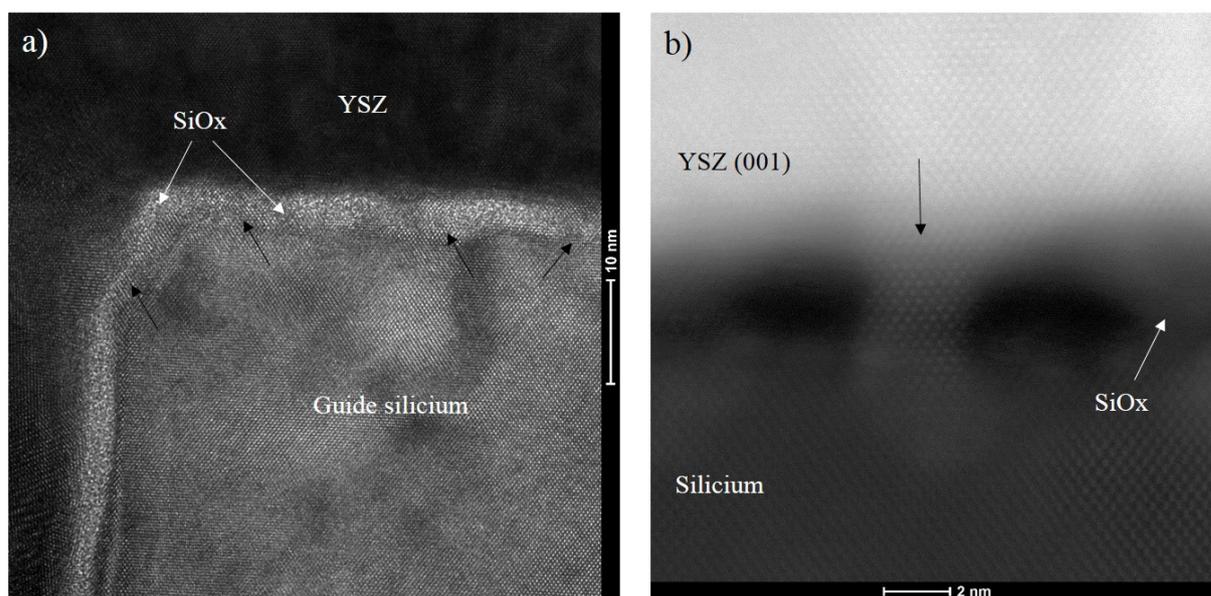


FIGURE 5.5 – Images STEM d'un guide hybride YSZ sur SOI. a) L'image STEM-HAADF (High-Angle Annular Dark-Field Imaging) révèle la présence de SiO_x à l'interface et une continuité des réseaux cristallins à certains endroits marqués d'une flèche noire. b) Image HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) de l'interface où l'on observe la continuité des réseaux cristallins entre l'YSZ et le silicium.

- Les échantillons 12, 13 et 14 ont été libérés de leur silice native 3 jours (j-3), 5 heures (h-5) et 15 minutes (m-15) avant la croissance par PLD. Les épaisseurs de silice correspondantes sont estimées respectivement à 7 ± 2 Å, 4 ± 2 Å, et <2 Å. Pour

ces trois échantillons après dépôt, les pertes de propagation induites sont encore une fois supérieures à 120 dB/cm. L'échantillon 14, dont la direction de croissance est maîtrisée (figure 5.3) présente même des pertes de propagation de l'ordre de 220 dB/cm. Cela nous confirme que ce n'est pas la qualité de l'YSZ qui domine les phénomènes d'absorption observés mais l'interface entre l'YSZ et le silicium.

Pour mieux comprendre l'origine de ce phénomène, nous avons caractérisé l'échantillon 14 en microscopie électronique en transmission (TEM). La lame mince préparée pour cette observation est transverse à un guide comme représenté figure 5.3. Malgré la désoxydation du guide seulement 15 minutes avant dépôt, une couche de silice de 2-3 nm est présente entre l'YSZ et le guide en silicium (image STEM-HAADF figure 5.5 a), sans doute reformée lors de la redescende en température de l'échantillon sous atmosphère d'oxygène. La transition entre les réseaux est toutefois continue à certains endroits marqués d'une flèche noire sur l'image HRTEM (figure 5.5 b).

Nous observons également des variations de contraste à l'interface, probablement provoquées par des variations de composition. Les cartographies locales EDX figure 5.6 ont confirmé cette hypothèse, en révélant la présence d'ions zirconium et d'oxygène dans le réseau du silicium du guide représenté par un rectangle blanc sur chaque image. Ce phénomène s'explique par la grande énergie cinétique des ions, arrivant à la surface du silicium lors de la première phase de croissance sous vide, combinée au traitement acide HF avant dépôt. Il est probable que la silice native joue un rôle dans la protection du silicium lors de cette étape. Lorsque l'épaisseur de la silice est trop faible comme pour l'échantillon 14, les ions zirconium diffusent puis se réoxydent pour former des oxydes de zirconium ZrO_x jusqu'à 10 nm de profondeur dans le guide silicium.

Nous avons ainsi mis en évidence l'une des causes des pertes de propagation mesurées dans les guides hybrides YSZ sur silicium : La diffusion d'oxyde de zirconium ZrO_x dans le guide en silicium. La présence d'YSZ polycristallin de chaque côté du guide pourrait également jouer un rôle dans l'absorption. En effet, nous avons vu grâce à la simulation de mode figure 5.3c) qu'une partie non négligeable du mode ($\Gamma_{YSZ} = 22,6\%$) est dans l'YSZ, et en particulier, là où se forme l'YSZ polycristallin.

Pour réduire l'influence de ces deux phénomènes, nous avons utilisé une nouvelle configuration de guides d'onde partiellement recouverts de silice. Il est possible dans ce cas de limiter l'interface d'YSZ avec le guide et d'empêcher le mode d'être impacté par l'YSZ polycristallin, qui se dépose aux pieds du guide.

5.4.2 Guides partiellement protégés

Les substrats utilisés dans cette seconde étude ont été fabriqués par STMicroelectronics. Ils sont composés de structures guidantes en ruban (R), et en arête faiblement gravés (AFG) comme indiqué figure 5.7 a). Les structures hautes de 300 nm sont recouvertes d'une couche de silice aplanie de 330 nm qui permet de les protéger partiellement du monde extérieur. Les guides, dont les extrémités sont reliées à des réseaux de couplage, autorisent la propagation monomode TE ou TM à une longueur d'onde plus faible $\lambda = 1300$ nm que précédemment. Une longueur d'onde plus petite permet un meilleur confinement dans les guides utilisés et donc une plus

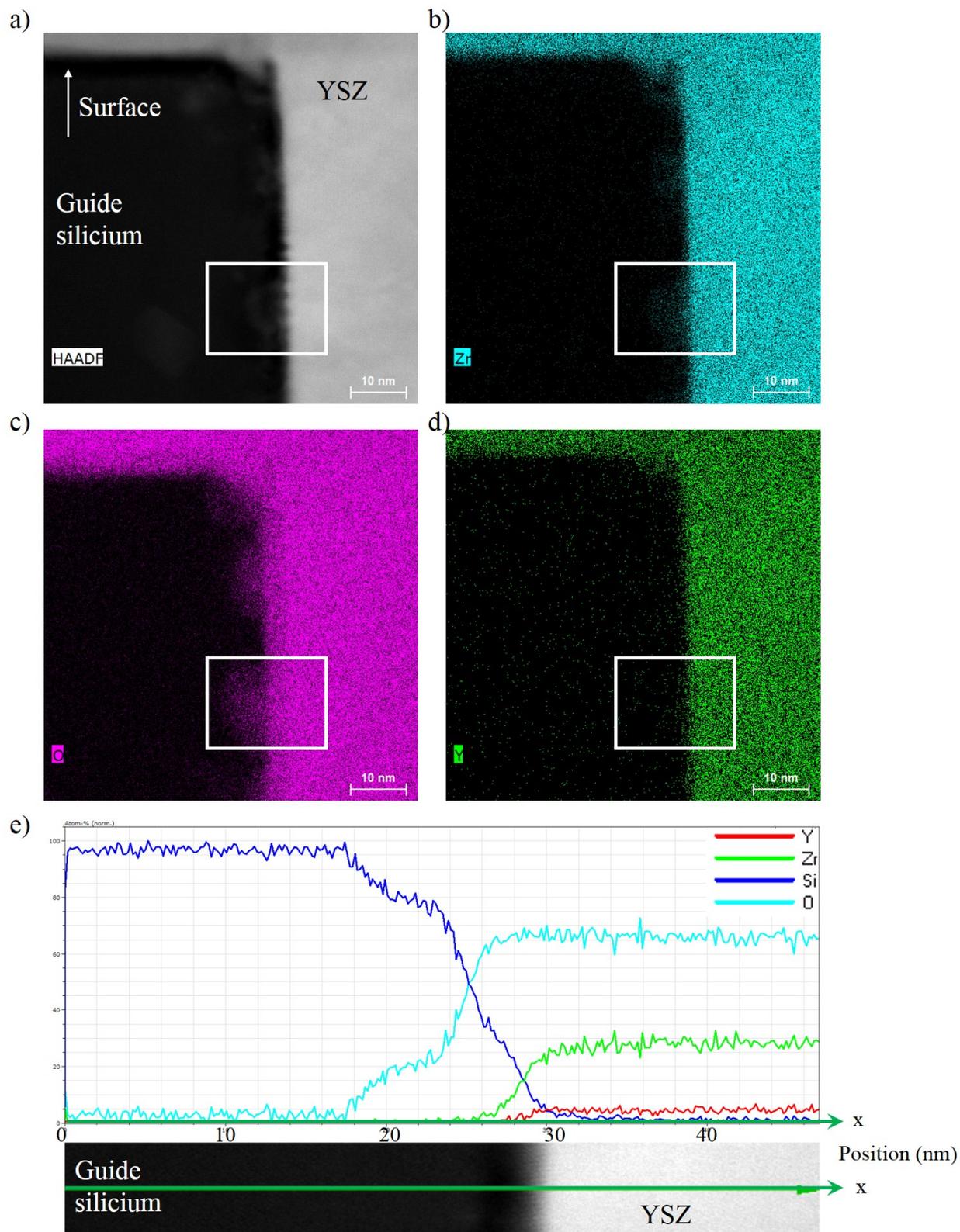


FIGURE 5.6 – Cartographies EDX locales de l'interface du guide hybride YSZ sur silicium. Nous remarquons une inclusion de zirconium et d'oxygène dans le guide silicium jusqu'à une profondeur de 10 nm. Cette diffusion pourrait être provoquée par la grande énergie cinétique des particules incidentes lors du dépôt à basse pression (10^{-6} torr) en PLD et par le traitement acide HF avant dépôt. Ce traitement retire en effet la couche de silice native qui protège le guide aux premiers instant du dépôt.

faible sensibilité aux défauts d'interfaces à l'origine des pertes de propagation. Les pertes de propagation initiales (sans YSZ) pour le mode TE à cette longueur d'onde sont de $\alpha_{AFG} = 1,7$ dB/cm pour le guide en arête faiblement gravé et $\alpha_R = 5,5$ dB/cm pour le guide ruban.

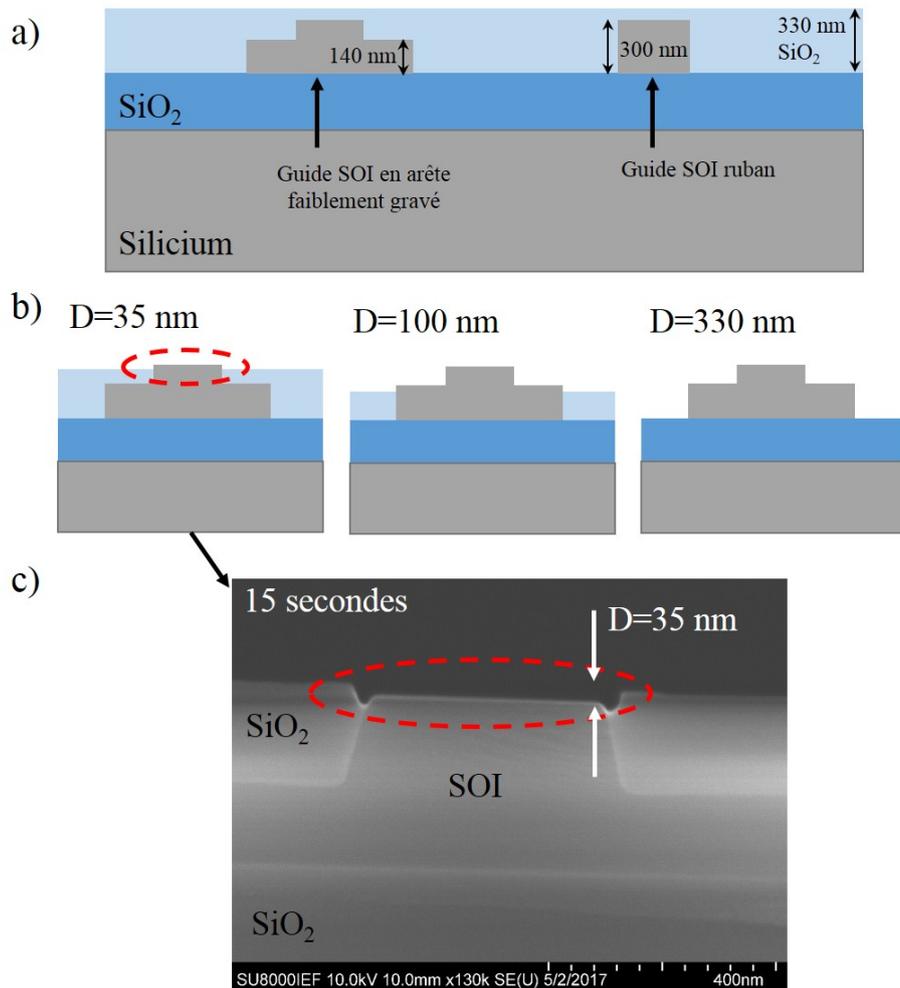


FIGURE 5.7 – a) Représentation schématique des substrats initiaux comportant des guides en arête faiblement gravés ou ruban. b) Substrat utilisé pour différentes profondeurs de gravure D de la silice de protection. c) Image SEM d'un guide en arête faiblement gravé après 15 secondes de gravure humide dans un bain HF dilué. La contrainte dans la silice de protection au dessus du guide augmente sa vitesse de gravure. La surface libre du guide pour la croissance d'YSZ est restreinte au dessus du guide.

Le traitement à l'acide HF dilué à 4% permet de retirer progressivement la silice enveloppant initialement les structures photoniques. Le temps pendant lequel le substrat est plongé dans ce bain acide permet de contrôler la profondeur de gravure D de la silice de protection (100 nm/min) et donc la hauteur mise à nu des guides.

Une durée de 15 secondes permet de retirer $D = 35$ nm de SiO_2 situés au dessus des structures comme montré sur la figure 5.7 b) et c). Nous remarquons que la gravure chimique a été plus rapide au dessus du guide (encadré en rouge pointillé) et en particulier aux coins (figure 5.7 c). Ce phénomène s'explique par un état de contrainte plus élevé de la silice au dessus des structures, ce qui augmente sa solubilité dans l'acide. Des durées plus élevées de 55 secondes ou 4 minutes permettent

respectivement de graver environ $D = 100$ nm ou d'enlever l'intégralité $D = 330$ nm de la silice de protection.

Les différentes préparations permettront de confirmer l'influence de l'interface YSZ/ SiO_x /silicium sur les pertes de propagation et, le cas échéant, de limiter cette interface à la surface au dessus du guide pour $D = 35$ nm.

En effet, les échantillons dont la silice est entièrement gravée ($D = 330$ nm) se retrouvent avec des guides nus et une interface maximale de contact avec l'YSZ : cristallisé selon (001) sur le guide et polycristallin de chaque côté, comme présenté figure 5.8a pour les guides en arête faiblement gravés.

Par contre, ceux dont nous avons retiré seulement $D = 35$ nm n'ont que le dessus du guide en contact avec l'YSZ (figure 5.8b) et les substrats gravés pendant 55 secondes ($D = 100$ nm) présentent une situation intermédiaire. La comparaison des pertes de propagation induites par le dépôt d'YSZ pour ces trois préparations nous précisera le rôle de l'interface entre le silicium et l'YSZ sur le guide et le rôle de l'YSZ polycristallin de part et d'autre.

Les films d'YSZ sont déposés par le procédé standard en deux étapes décrit section 5.2.2. Les résultats après dépôt sont présentés dans le tableau 5.3 en fonction de la profondeur de gravure D . Les pertes de propagation mesurées par comparaison entre les substrats traités chimiquement avant dépôt et après dépôt, sont données pour les guides rubans $\Delta\alpha_R$ et en arête faiblement gravés $\Delta\alpha_{AFG}$. Les images SEM des structures hybrides pour les deux cas extrêmes $D = 35$ et $D = 330$ nm sont présentées figure 5.8 ainsi que la simulation du mode TE confiné. Nous remarquons que la proportion du mode dans l'YSZ a été réduite de $\Gamma_{YSZ} = 22,6\%$ pour les guides rubans précédents à $\lambda = 1500$ nm (section 5.4.1) à $\Gamma_{YSZ} = 13,6\%$ ($D=330$ nm) et $8,4\%$ ($D=35$ nm) pour les guides en arête faiblement gravés et partiellement protégés à $\lambda = 1300$ nm. Ces guides sont donc moins sensibles aux défauts d'interfaces.

- **L'échantillon 15** permet de quantifier les pertes ajoutées après un traitement chimique HF 4% intermédiaire de 45 secondes correspondant à une gravure de $D = 75$ nm. Ces dernières sont évaluées à 1 dB/cm pour les guides en arête faiblement gravés et 3,5 dB/cm pour les guides rubans.

La différence de pertes entre les guides rubans et en arête faiblement gravés s'explique par les différences de confinement du mode optique. En étant entièrement gravé, le guide ruban permet au mode optique d'être plus intense aux interfaces du guide par rapport au guide en arête faiblement gravé. Les géométries du type ruban sont donc plus sensibles aux phénomènes d'interfaces comme le traitement chimique ou les défauts de fabrication. Nous devrions, de la même façon, observer des pertes de propagation induites par le dépôt d'YSZ, plus grandes dans les guides rubans.

- En accord avec les discussions précédentes, les **échantillons 16, 17 et 18** ont des pertes α qui augmentent avec la profondeur de gravure D et donc avec la surface de contact entre l'YSZ et le silicium. Lorsque les guides d'onde sont entièrement découverts (échantillon 18), les pertes induites sont de $\Delta\alpha_{AFG} = 43$ dB/cm pour les guides en arête faiblement gravés et ne sont plus mesurables pour les guides rubans ($\Delta\alpha_{AFG} > 60$ dB/cm). Au contraire lorsque les guides sont à peine découverts comme l'échantillon 16, les pertes sont de $\alpha_{AFG} = 7,5$ dB/cm pour les guides en

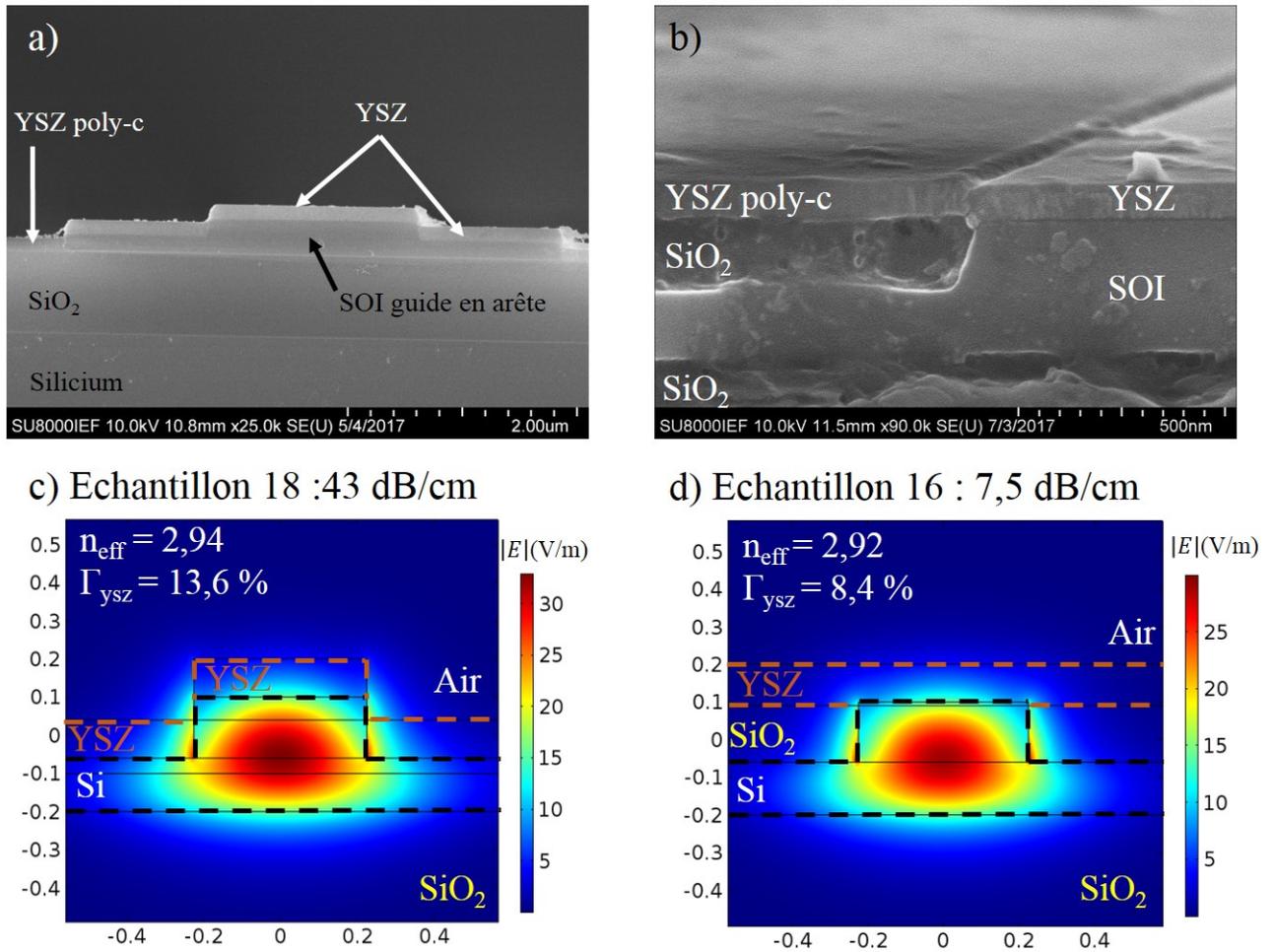


FIGURE 5.8 – Vue SEM des guides en arête a) nu et b) partiellement protégé par la silice. c) et d) Simulations du mode quasi-TE des structures correspondantes. Le guide mis à nu (a) présente des pertes de propagation de $\alpha_{AFG} = 43$ dB/cm alors que le guide partiellement protégé (b) a des pertes $\alpha_{AFG} = 7,5$ dB/cm.

arête et $\alpha_R = 13$ dB/cm pour les guides rubans. L'échantillon 17 présente des valeurs en accord avec sa profondeur de gravure intermédiaire, $\alpha_{AFG} = 9$ dB/cm et $\alpha_R = 20$ dB/cm.

Il est important de noter que les pertes de propagation induites par le procédé de PLD sans dépôt, caractérisé avec l'échantillon 9 de la section 5.4.1, n'ont pas été déduites des valeurs du tableau 5.4. Nous avons vu que les pertes dues au procédé PLD pouvait aller jusqu'à 3,5 dB/cm. Dans ce cas, les pertes de propagation effectivement induites par la couche d'YSZ déposée pourrait atteindre un minimum de $\Delta_{AFG} = 4$ dB/cm pour le guide d'onde en arête faiblement gravé de l'échantillon 16 à peine découvert ($D=35$ nm).

Les pertes de propagation mesurées dans les guides rubans entièrement découverts ($D=330$ nm) sont supérieures à 60 dB/cm car c'est le niveau de sensibilité de nos mesures sur ce genre d'échantillons. En effet, les échantillons caractérisés possèdent des guides de longueurs $L = 200\mu\text{m}$, 1, 2, 3, 5 et 10 cm. L'absence de longueurs intermédiaires entre 200 μm et 1 cm ne permet pas d'évaluer des pertes de propagation supérieures à 60 dB/cm.

#	D (nm)	(hkl)	h_{YSZ} (nm)	$\Delta\alpha_R / \Delta\alpha_{AFG}$ (dB/cm)
15	75		0	3,5 / 1
16	35	(001)	60	13 / 7,5
17	100	(001)	60	20 / 9
18	330	(001)	90	>60 / 43

TABLEAU 5.4 – Pertes de propagation des guides partiellement protégés pour différentes profondeurs de gravure D à $\lambda = 1300$ nm.

En conclusion, les pertes de propagation des guides hybrides YSZ sur silicium ont été évaluées pour plusieurs épaisseurs d'YSZ, pour différentes préparations avant dépôt et plusieurs configurations de guides. Les résultats indiquent que notre procédé de dépôt d'YSZ sur guides silicium rubans classiques induit des pertes pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de dB/cm. L'étude par microscopie électronique a permis de mettre en évidence l'interdiffusion ou l'implantation d'oxyde de zirconium ZrO_x dans le silicium du guide, probablement à l'origine de l'absorption observée. Dans un deuxième temps, les guides partiellement protégés par de la silice ont confirmé que les pertes étaient fonction de la surface de contact entre l'YSZ et le silicium. Lorsque cette interface est réduite à la surface au dessus du guide d'onde les pertes peuvent diminuer jusqu'à 7,5 dB/cm dans les guides en arête à $\lambda = 1300$ nm.

La dernière configuration de guide discutée dans la suite est différente puisque la majeure partie du mode est confiné dans l'YSZ et non dans le silicium comme cela avait été le cas jusqu'à présent.

5.4.3 Guides YSZ sur SOI

La méthode 1, dont nous avons discutée les résultats jusqu'à maintenant, consistait à déposer directement l'YSZ sur des guides ruban en silicium. Les pertes de propagation étaient alors supérieures à 120 dB/cm. Elles ont pu être considérablement

réduites, jusqu'à 7,5 dB/cm grâce à l'utilisation de guides en arête partiellement protégés par de la silice. Nous avons ainsi démontré que ces pertes provenaient de l'interface entre l'YSZ et le silicium, et de l'YSZ polycristallin de part et d'autre du guide. Nous n'avons cependant pas pu quantifier l'influence de la qualité cristalline de l'YSZ ni la comparer aux pertes de propagation dues à l'interface avec le silicium.

Au vu des indices optiques à $\lambda = 1500$ nm du silicium (3,48), de la silice (1,44) et de l'YSZ (2,15), le confinement des modes optiques dans l'YSZ ne peut se faire que si la couche de silicium sur isolant est suffisamment fine. Nous avons considéré pour cela deux substrats dont les épaisseurs de silicium sont de 50 et 20 nm, notés SOI 50 et SOI 20, respectivement. Ces substrats seront alors utilisés pour la croissance d'YSZ et la fabrication de structures photoniques dans l'YSZ.

De tels substrats ne sont pas disponibles sur le marché, il nous a fallu les fabriquer à partir des substrats SOI classiques de 220 nm d'épaisseur.

Pour cela, les substrats SOI ont été tout d'abord recuits sous oxygène à 1050°C pour oxyder le silicium du dessus. Lors de cette étape, une épaisseur e_{Si} de silicium est transformé en SiO_2 d'épaisseur $e_{SiO_2} \simeq 2e_{Si}$. La couche de silice peut être ensuite retirée à l'acide HF pour révéler la couche de silicium non oxydée. Ces deux étapes (recuit+HF), complétées par des mesures d'épaisseur par ellipsométrie, sont répétées autant de fois que nécessaire pour obtenir l'épaisseur de silicium restant désirée. Une fois obtenu, ce substrat est utilisé pour la croissance d'YSZ selon le procédé classique en deux étapes. La caractérisation structurale par XRD effectuée, les échantillons deviennent les supports de fabrication de guides et réseaux de couplage de différentes longueurs.

Le procédé de fabrication utilisé est celui optimisé et détaillé au chapitre 3 section 3.2. Ce procédé permet la fabrication de réseaux de couplage et guides faiblement gravés. La profondeur typique de gravure est de 75 nm et la largeur des guide 850 nm. L'épaisseur du film d'YSZ fait quant à lui 300 nm. Plus de détails concernant ces structures sont disponibles dans le chapitre 3.

#	h_{Si}	h_{YSZ}	$\Delta\alpha_{AFG}$ dB/cm	(hkl)	FWHM (ω)	FWHM ($2\theta - \omega$)
19	50	300 nm	95 ± 5	(001)	0,57°	0,2°
20	20	300 nm	32 ± 3	(001)	0,84°	0,21°

TABLEAU 5.5 – Pertes de propagation et orientation de croissance pour les guides YSZ sur substrats SOI 50 et SOI 20 à $\lambda = 1550$ nm en polarisation quasi-TE.

Deux échantillons ont été ainsi fabriqués, sur substrat de SOI 50 et sur substrat de SOI 20. La simulation des modes optiques TE dans les deux types de guides, SOI 20 ou SOI 50, a permis de mettre en évidence la différence de confinement entre les deux structures. Les paramètres importants pour nous ici sont la proportion du champ électromagnétique vue par l'interface de silicium en dessous du guide et la qualité de l'YSZ déposé. De la même manière que précédemment avec l'YSZ nous définissons la quantité Γ_{Si} qui représente la proportion du champ dans le silicium. Nous remarquons que la valeur de Γ_{Si} diminue rapidement avec l'épaisseur du silicium puisqu'elle passe de 12,9 % pour les échantillons SOI 50 à 3,9 % pour les échantillons SOI 20 (figure 5.9).

- Les **échantillons 19 et 20** ont été fabriqués dans une couche d'YSZ de qualité équivalente aux films déposés sur substrat de silicium classique et ne présen-

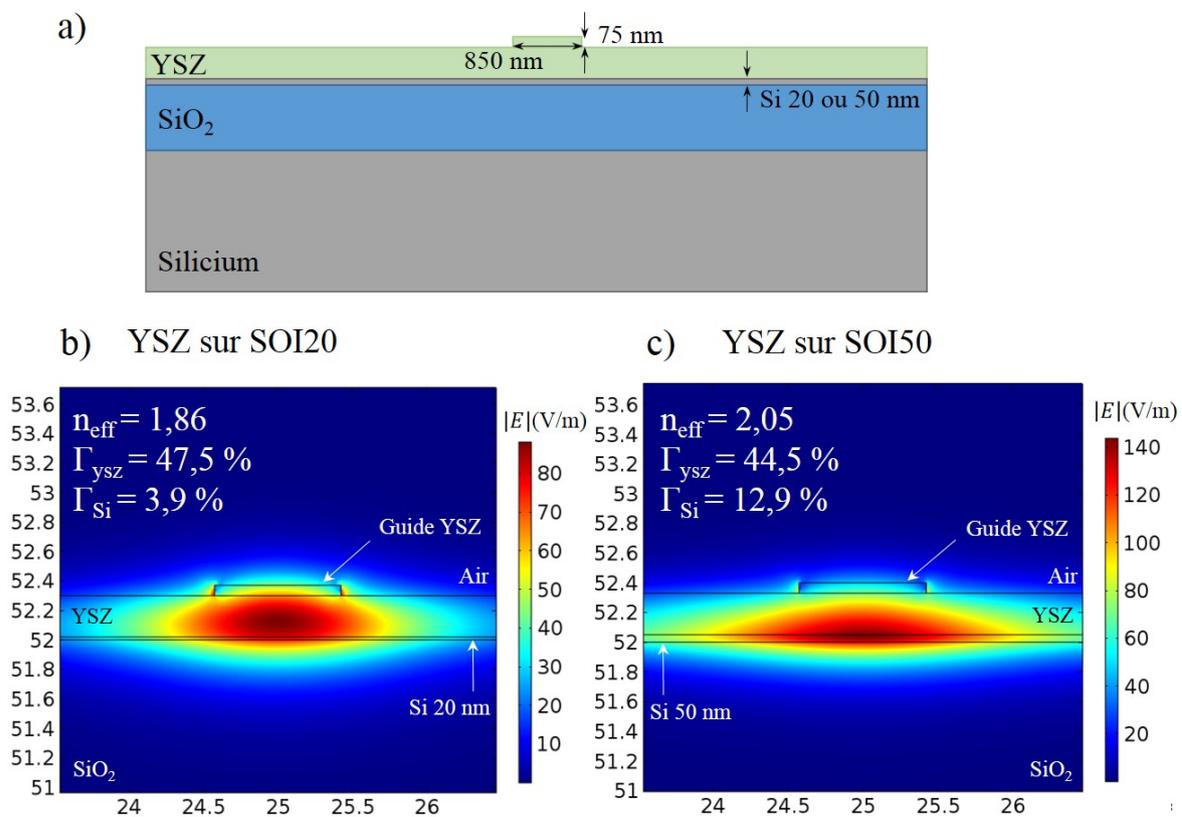


FIGURE 5.9 – a) Représentation schématique des guides YSZ fabriqués sur substrats SOI 20 ou SOI 50. b) et c) Simulation du mode TE pour les guides YSZ sur substrats SOI 20 et SOI 50 respectivement. Ces substrats sont fabriqués par oxydation et gravure humide.

tant qu'une seule orientation de croissance. Une différence de seulement 30 nm sur l'épaisseur du silicium a permis de diminuer les pertes de propagation de $\Delta\alpha_{AFG} = 95$ à $\Delta\alpha_{AFG} = 32$ dB/cm. Il semble donc possible de diminuer encore d'avantage ces pertes en réduisant l'épaisseur de silicium à 10 nm ou moins. Cependant nous remarquons que la largeur du pic de diffraction X selon ω a également augmentée pour le substrat SOI 20. Il semble donc que la qualité du film diminue avec l'épaisseur de silicium.

A la différence des structures présentées précédemment, celles-ci ont l'avantage de confiner le mode dans l'YSZ tout en donnant la possibilité de réduire encore l'épaisseur de silicium, et donc potentiellement les pertes de propagation. Une qualité équivalente d'YSZ avait été obtenue au chapitre 3 pour fabriquer des guides d'YSZ sur saphir R. Ces structures avaient alors démontré des pertes de propagation de 12 dB/cm (figure 3.24 chapitre 3). Des valeurs encore plus basses pourraient être atteintes en diminuant l'épaisseur de silicium et en optimisant la qualité du film. D'autre part, ces substrats offrent un nouveau point de départ pour la croissance et la fabrication d'hétérostructures sur silicium pour la photonique.

5.5 Conclusion

L'intégration d'YSZ sur silicium au cours de ce travail de thèse avait deux objectifs. Le premier était d'induire un maximum de contrainte dans les guides silicium et le deuxième était d'ouvrir la porte à l'intégration d'oxydes fonctionnels sur des structures à faibles pertes de propagation.

Plusieurs préparations de substrats et épaisseurs d'YSZ ont été testées mais aucun échantillon n'a permis d'induire plus de 450 MPa dans les guides SOI (cf tableau 5.2). D'après la littérature, l'interface constituée de silice SiO_x joue un rôle majeure dans la cristallisation de l'YSZ mais aussi dans la relaxation des contraintes lors de la croissance. Certaines études ont même permis de mettre en évidence que les contraintes dans l'YSZ, au premiers instants de la croissance, augmenteraient sa conductivité ionique et ainsi permettraient une relaxation plus efficace des contraintes. En d'autres termes, plus l'YSZ est contraint, plus efficacement il se relaxe par la formation de silice à l'interface avec le silicium.

Concernant les pertes de propagation induites par le dépôt d'YSZ, différentes configurations et géométries de guides ont été étudiées. Les dépôts d'YSZ sur les guides SOI ruban n'ont pas permis d'atteindre des pertes de propagation inférieures à 120 dB/cm. L'étude par microscopie électronique en transmission a révélé l'une des origines de cette forte absorption. Les ions zirconium diffusent ou s'implantent dans le silicium du guide pendant la première phase du dépôt à basse pression. La présence d'YSZ polycristallin de part et d'autre du guide, formé lors du dépôt sur la silice enterrée, joue sans doute également un rôle dans les pertes mesurées.

Une deuxième configuration de guides, où ces derniers sont plus ou moins recouverts de silice, a permis de confirmer le rôle de l'interface entre l'YSZ et le silicium dans les pertes de propagation. Ces pertes ont pu alors être considérablement diminuées en limitant l'interface de contact entre l'YSZ et le silicium à la surface au dessus du guide. Dans ce cas, pour un guide en arête faiblement gravé et une longueur d'onde de $\lambda = 1300$ nm, les pertes induites par le dépôt ont été réduites à 7,5

dB/cm.

La troisième configuration de guide se différencie des autres par le confinement du mode principalement dans l'YSZ. Pour cela, les substrats de SOI ont tout d'abord été recuits puis traités chimiquement pour réduire la couche mince de silicium à 50 ou 20 nm. Nous avons alors pu montrer grâce à ce genre de structures qu'il était possible de réduire les pertes de propagation en diminuant l'épaisseur de silicium en dessous du guide. Ces guides ont démontré des pertes de propagation de 32 dB/cm qui pourraient encore diminuer avec l'optimisation du procédé de dépôt, du procédé de fabrication et l'amincissement de la couche de silicium à 10 nm.

5.6 Références

- [1] N. Izyumskaya, Y. Alivov, and H. Morkoç, "Oxides, Oxides, and More Oxides : High-k Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 34, pp. 89–179, Nov. 2009. [170](#)
- [2] S. Hall, O. Bui, I. Z. Mitrovic, Y. Lu, and W. M. Davey, "Review and perspective of high-k dielectrics on silicon," p. 12.
- [3] J. W. Reiner, A. M. Kolpak, Y. Segal, K. F. Garrity, S. Ismail-Beigi, C. H. Ahn, and F. J. Walker, "Crystalline Oxides on Silicon," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 2919–2938, July 2010.
- [4] R. Ramesh and D. G. Schlom, "Whither Oxide Electronics?," *MRS Bulletin*, vol. 33, pp. 1006–1014, Nov. 2008. [170](#)
- [5] G. Saint Girons, R. Bachelet, R. Moalla, B. Meunier, L. Louahadj, B. Canut, A. Carretero-Genevri er, J. Gazquez, P. Regreny, C. Botella, J. Penuelas, M. G. Silly, F. Sirotti, and G. Grenet, "Epitaxy of SrTiO₃ on Silicon The Knitting Machine Strategy," *Chemistry of Materials*, vol. 28, pp. 5347–5355, Aug. 2016. [170](#)
- [6] S. Abel, T. Stoferle, C. Marchiori, D. Caimi, L. Czornomaz, M. Stuckelberger, M. Sousa, B. J. Offrein, and J. Fompeyrine, "A Hybrid Barium Titanate–Silicon Photonics Platform for Ultraefficient Electro-Optic Tuning," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 34, pp. 1688–1693, Apr. 2016. [170](#)
- [7] A. G omez, J. M. Vila-Fungueiri no, R. Moalla, G. Saint-Girons, J. G azquez, M. Varela, R. Bachelet, M. Gich, F. Rivadulla, and A. Carretero-Genevri er, "Electric and Mechanical Switching of Ferroelectric and Resistive States in Semiconducting BaTiO₃ Films on Silicon," *Small*, vol. 13, p. 1701614, Oct. 2017. [170](#)
- [8] C. Jorel, H. Colder, A. Galdi, and L. M echin, "Epitaxial PZT thin films on YSZ-buffered Si (001) substrates for piezoelectric MEMS or NEMS applications," *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 41, no. 1, p. 012012, 2012. [170](#)
- [9] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, and M. Mori, "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 613–619, Feb. 2005. [170](#)

- [10] S. N. Kallaev, G. G. Gadzhiev, I. K. Kamilov, Z. M. Omarov, S. A. Sadykov, and L. A. Reznichenko, "Thermal properties of PZT based ferroelectric ceramics," *Physics of the Solid State*, vol. 48, pp. 1169–1170, June 2006.
- [11] T. Grande, J. R. Tolchard, and S. M. Selbach, "Anisotropic Thermal and Chemical Expansion in Sr Substituted LaMnO : Implications for Chemical Strain Relaxation," *Chemistry of Materials*, vol. 24, pp. 338–345, Jan. 2012.
- [12] C. S. Montross, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Thermal stresses in planar solid oxide fuel cells due to thermal expansion differences," *British Ceramic Transactions*, vol. 101, pp. 85–93, June 2002.
- [13] N. Vourdas, E. Marathoniti, P. K. Pandis, C. Argirusis, G. Sourkouni, C. Legros, S. Mirza, and V. N. Stathopoulos, "Evaluation of LaAlO₃ as top coat material for thermal barrier coatings," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 28, pp. 1582–1592, Aug. 2018.
- [14] A. Boudali, B. Amrani, M. Driss khodja, A. Abada, and K. Amara, "Firstprinciples study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of LaAlO₃ perovskite," *Computational Materials Science*, vol. 45, pp. 1068–1072, June 2009.
- [15] Y. Yamada, J. Kawashima, J.-G. Wen, Y. Niiori, and I. Hirabayashi, "Evaluation of Thermal Expansion Coefficient of Twinned YBa₂cu₃o₇ Film for Prediction of Crack Formation on Various Substrates," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, p. 1111, Mar. 2000.
- [16] J. A. Bland, "the thermal expansion of cubic barium titanate from 350 to 1050," *Canadian Journal of Physics*, vol. 37, pp. 417–421, Apr. 1959.
- [17] D. de Ligny and P. Richet, "Hightemperature heat capacity and thermal expansion of," *Physical Review B*, vol. 53, pp. 3013–3022, Feb. 1996. [170](#)
- [18] M. Berciano, G. Marcaud, P. Damas, X. L. Roux, P. Crozat, C. A. Ramos, D. P. Galacho, D. Benedikovic, D. Marris-Morini, E. Cassan, and L. Vivien, "Fast linear electro-optic effect in a centrosymmetric semiconductor," *Communications Physics*, vol. 1, p. 64, Oct. 2018. [170](#)
- [19] I. De Wolf, "Relation between Raman frequency and triaxial stress in Si for surface and cross-sectional experiments in microelectronics components," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, p. 053101, Aug. 2015. [171](#)
- [20] S. J. Wang, C. K. Ong, L. P. You, and S. Y. Xu, "Epitaxial growth of yittria-stabilized zirconia oxide thin film on natively oxidized silicon wafer without an amorphous layer," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 15, no. 8, p. 836, 2000. [171](#), [172](#)
- [21] A. Bardal, T. Matthée, J. Wecker, and K. Samwer, "Initial stages of epitaxial growth of Y stabilized ZrO₂ thin films on a SiO_x Si(001) substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, pp. 2902–2910, Mar. 1994. [175](#), [176](#)
- [22] P. de Coux, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, L. Lupina, G. Niu, T. Schroeder, J. Fontcuberta, and F. Sánchez, "Epitaxial ferromagnetic oxide thin films on silicon with atomically sharp interfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 012401, July 2014.

- [23] S. J. Wang and C. K. Ong, "Epitaxial Y stabilized ZrO₂ films on silicon : Dynamic growth process and interface structure," *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 2541–2543, Apr. 2002. [171](#), [172](#), [175](#)
- [24] P. de Coux, R. Bachelet, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, J. Fontcuberta, and F. Sánchez, "Mechanisms of epitaxy and defects at the interface in ultrathin YSZ films on Si(001)," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 23, p. 7851, 2012.
- [25] H. Ishigaki, T. Yamada, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "Effect of the thickness of SiO₂ under layer on the initial stage of epitaxial growth process of yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin film deposited on Si(001) substrate," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 109, pp. 766–770, Sept. 2001. WOS :000171140500010. [172](#)
- [26] T. Kiguchi, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, *In situ tem investigation of structural changes in zirconia/silicon heterostructures at elevated temperature*, vol. 3. Singapore : World Scientific Publ Co Pte Ltd, 2004. WOS :000245885600002. [175](#)
- [27] P. Wang, J. Li, W. Peng, Y. F. Chen, and D. N. Zheng, "Investigation of the strain relaxation and ageing effect of YBa₂Cu₃O₇ thin films grown on silicon-on-insulator substrates with yttria-stabilized zirconia buffer layers," *Superconductor Science and Technology*, vol. 19, no. 1, p. 51, 2006. [175](#)
- [28] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, pp. 1272–1281, Aug. 1990. [177](#), [181](#)
- [29] "High Performance Positive EB Resist ZEP520a series Products ZEON CORPORATION." [178](#)

Conclusion et perspectives

J'ai présenté dans ce manuscrit mon travail de recherche sur l'intégration d'YSZ en photonique et ma contribution à la caractérisation des contraintes induites dans les guides d'onde silicium.

L'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ) a été considéré dans cette étude en raison de sa capacité à croître sur silicium par PLD, de sa transparence de l'UV au moyen-IR et de sa qualité en tant que barrière à l'interdiffusion des cations dans les systèmes multi-couches à base d'oxydes complexes. Grâce à son paramètre de maille intermédiaire entre le silicium et la plupart des oxydes fonctionnels il permet de plus l'intégration d'une grande diversité de matériaux sur silicium. L'utilisation d'oxydes complexes en photonique silicium passe donc par une caractérisation complète de l'YSZ en optique intégrée.

Afin de bien comprendre les mécanismes de croissance, l'étude de l'YSZ a principalement été effectuée sur substrat de saphir. Le contraste d'indice de réfraction entre l'YSZ et le saphir ($\Delta n = 0,41$) aux longueurs d'onde télécom permet la conception de structures photoniques.

Pour obtenir la meilleure qualité cristalline des couches minces d'YSZ sur saphir, j'ai optimisé les paramètres fondamentaux de la croissance par PLD. J'ai dans un premier temps étudié la croissance d'YSZ sur deux orientations de substrats de saphir, coupe C et R. Deux directions de croissance du film YSZ sont présentes sur saphir C, (111) et (001), alors que seulement une seule l'est sur saphir R (001).

La préparation des substrats, consistant en un recuit à 1200°C sous oxygène pendant 4 heures, apparaît comme le paramètre principal pour sélectionner la direction de croissance d'YSZ (001) et améliorer la qualité cristalline du film épitaxié sur saphir C. L'effet de la température, et de façon plus mineur, la densité surfacique de puissance du laser, jouent également un rôle sur l'orientation du film. De manière générale, j'ai démontré que la qualité et l'orientation des films d'YSZ déposés sur saphir C sont plus sensibles aux conditions de croissance que sur saphir R. Les paramètres de maille, mesurés par diffraction X, admettent une plus grande variation sur saphir C, confirmant le rôle plus important de l'interface de ce substrat avec l'YSZ.

Les caractérisations par diffraction X en condition triples axes ont enfin permis de révéler l'origine de la composante fine (FWHM=0,005° selon ω) du pic d'YSZ (002) observée en double axes sur saphir C. En effet, j'ai démontré que cette composante est issue d'une très faible mosaïcité des films sur saphir C qui n'est pas permise sur saphir R. Cette différence de qualité nous a conduit à considérer la coupe C dans la réalisation de structures photoniques.

L'influence de la pression d'oxygène lors du dépôt, et du recuit des substrats sous azote avant dépôt, sur la direction de croissance du film d'YSZ, ont également été

étudiées sur saphir C. J'ai démontré que la deuxième direction de croissance permise sur saphir C, l'YSZ (111), minoritaire devant la direction (001) lorsque les substrats sont recuits à l'oxygène avant dépôt, devient majoritaire lorsque les substrats sont recuits sous azote à 1200°C avant dépôt. Il est donc possible de sélectionner l'une ou l'autre des orientations avec la préparation du substrat. Néanmoins, la caractérisation des films révèle une transition dans la qualité (mosaïcité) pour des épaisseurs supérieures à 350 nm. En effet, pour les films plus épais, la qualité du film se dégrade brutalement et la direction de croissance ne semble plus être contrôlée par le recuit du substrat, en particulier pour les films orientés (111).

Finalement, la caractérisation structurale complète, incluant la position des grains dans le film, a été effectuée par diffraction X classique, diffraction X en incidence rasante (GIXRD) et par microscopie électronique en transmission (TEM). Ces résultats ont été justifiés par un modèle simple, basé sur les différences de réseaux à l'interface. J'ai en effet montré que les grains d'YSZ (111), qui se situe principalement à l'interface avec le substrat, possèdent le plus faible écart de réseau avec le saphir (0,8%). Selon le recuit du substrat, ces grains d'YSZ (111) sont recouverts après une dizaine de nanomètre ou après plusieurs centaines de nanomètre par les grains d'YSZ (001) dont l'écart avec le réseau du saphir est plus grand (1,6% ou 2,6 % selon l'orientation dans le plan).

Les films présentant une grande qualité cristalline (faible mosaïcité en XRD) ont été choisis pour la réalisation de structures photoniques. J'ai commencé par développer un nouveau procédé de fabrication par lithographie électronique et gravure par faisceau d'ions. Plusieurs difficultés, issues de l'étape de dépôt par PLD ont été identifiées (pollution par la laque d'argent, inhomogénéité du film...) et des solutions ont été trouvées au cours de ma thèse. J'ai par exemple utilisé une fine couche d'or de 20 nm, déposée sur la résine, pour éviter tout effet de charge lors de l'insolation en lithographie. L'étape de gravure a également été optimisée pour augmenter la profondeur de gravure des guides d'onde et des structures plus complexes comme les réseaux de couplage.

Le dimensionnement des guides et réseaux de couplage ont fait l'objet d'une étude par simulation FDTD. Une fois les dimensions optimales trouvées, les composants ont été fabriqués en suivant le procédé technologique développé et caractérisés pour déterminer les propriétés d'optiques intégrée de l'YSZ.

Les pertes de propagation ont ainsi pu être mesurées sur différentes plateformes comme YSZ sur saphir C et R et pour différentes orientations du film et qualité cristalline. J'ai démontré que l'orientation principale ((001) ou (111)) du film et sa composition (YSZ 8%mol ou YSZ 15%mol) n'influençaient que très peu les pertes de propagation, laissant ainsi une liberté dans les configurations possibles. Par contre, la qualité cristalline joue un rôle important sur les pertes de propagation. En effet, elles augmentent jusqu'à $\simeq 12$ dB/cm pour un film d'YSZ sur saphir R ou un film de mauvaise qualité sur saphir C alors qu'elles sont de $\simeq 2$ dB/cm pour un film de bonne qualité ($H < 350$ nm, $\text{FWHM} = 0,005^\circ$ selon ω en XRD). D'après ces résultats, j'ai conçu, fabriqué et caractérisé sur la plateforme d'YSZ sur saphir C ($\simeq 2$ dB/cm) des structures photoniques plus complexes comme les résonateurs en anneau, microdisques et filtres de Bragg intégrés. Ces structures résonantes ont présenté des résultats prometteurs comme des facteurs de qualité de l'ordre de $Q = 24\,000$ pour les micro-disque et $Q = 10\,000$ pour les résonateurs en anneau. Les filtres de Bragg ont également démontré leur potentiel avec des extinction de 16 dB à $\lambda = 1593$ nm. J'ai

ainsi montré que les caractéristiques optiques obtenues sur les structures intégrées passives sont très prometteuses pour une utilisation de l'YSZ en photonique.

Je me suis également intéressé à quantifier les propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre dans les guides d'YSZ 8%mol sur saphir C en collaboration avec le Laboratoire Charles Fabry de l'IOGS. Les mesures ont, dans un premier temps, confirmé l'absence d'absorption à deux photons (TPA), en accord avec le gap électronique de l'YSZ autour de $E_g = 5$ eV. L'indice de réfraction Kerr n_2 a été estimé d'après l'élargissement des spectres par le processus d'auto-modulation de phase, en sortie du guide YSZ sur saphir. Des valeurs de $n_2^{YSZ} = 3,23 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$, comparables à celles dans les guides en nitrure de silicium (SiN) $n_2^{SiN} = 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ ont été obtenues. D'autre part, les premiers calculs théoriques, faits en collaboration avec l'Université de Pau, confirment les résultats expérimentaux puisque les parties réelles de la susceptibilité $Re(\chi^{(3)})$ sont comparable : $Re(\chi^{(3)}) = 5,28 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ pour la valeur expérimentale et $Re(\chi^{(3)}) = 5,10 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2\text{V}^{-2}$ pour la valeur calculée. Ces valeurs ouvrent la voie, d'une part à l'utilisation d'YSZ comme nouveau matériau non-linéaire, et d'autre part à l'étude de ses propriétés non-linéaires en fonction de son orientation ou de sa composition (YSZ 8% ou YSZ 15%).

Les propriétés de l'YSZ en optique intégrée sont remarquables et nous ont permis de continuer l'étude de ce matériau lorsqu'il est intégré sur silicium. D'après les différences de paramètre de maille et de coefficients de dilatation thermique, il était attendu que l'YSZ induisent de fortes contraintes dans le silicium. Pour quantifier expérimentalement le recouvrement du mode optique avec les contraintes dans le guide d'onde silicium, j'ai mis en place un banc expérimental de Raman intégré. La méthode originale que j'ai proposée, tire profit des règles de sélection de l'effet Raman pour observer et identifier les trois modes Raman dans les guides fortement contraints. Cette identification nous a permis de calculer directement jusqu'à trois composantes indépendantes du tenseur des contraintes, vues par le mode. Cependant, la comparaison des résultats avec les simulations FEM ne montre pas un véritable accord. La principale différence porte sur les composantes de cisaillement, très fortes dans les calculs des contraintes basés sur les résultats expérimentaux, et très faibles dans les résultats de simulation FEM sous Comsol. Etant donné que nous observons un dédoublement du pic Raman en incidence normale, l'existence d'un fort cisaillement dans la direction normale au guide semble être la seule explication pour le moment, mettant en cause les simulations FEM.

Cette étude nécessite donc d'être poursuivie, et pour cela plusieurs axes de recherche sont envisageables. Le premier concerne les simulations. L'utilisation d'un deuxième logiciel, plus spécialisé que Comsol MultiPhysics dans l'étude des contraintes, comme ANSYS, permettrait d'obtenir une meilleure précision sur les contraintes. En ce qui concerne les mesures expérimentales, l'utilisation d'un détecteur plus sensible et mieux résolu spectralement améliorerait la lecture des positions et le suivi des intensités de chaque mode Raman dans les différentes configurations de mesure. Enfin, la confrontation des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par d'autres techniques, comme la microscopie électronique en transmission est envisageable.

Grâce aux résultats obtenus au chapitre 3 et 4, concernant les propriétés de l'YSZ en optique intégrée et la mesure des contraintes par spectroscopie Raman, nous avons pu nous tourner vers l'intégration et la caractérisation des films d'YSZ sur silicium.

D'après les études présentes dans la littérature, j'ai tout d'abord défini un procédé de dépôt standard permettant la croissance d'YSZ selon (001) sur substrat SOI. Ce procédé a ensuite été utilisé pour la croissance locale d'YSZ sur des guides d'onde silicium. La caractérisation par spectroscopie Raman en incidence normale a révélé des contraintes induites dans le silicium relativement faible et de signe opposée par rapport à celles attendues par la différence de dilatation thermique ou écarts entre les réseaux cristallins.

Certaines études justifient les faibles contraintes transférées dans le silicium par la formation, au cours du dépôt ou pendant l'étape de refroidissement, d'une fine couche de silice SiO_x à l'interface. En l'absence de caractérisation in-situ, et malgré les traitements de surface du silicium à l'acide HF avant dépôt, nous n'avons pas observé de contraintes significatives transférées dans le silicium après dépôt, et ce, quelque soit l'épaisseur du film d'YSZ. Les contraintes tout de même mesurées, de signe opposé à celles attendues pourraient prendre leur origine dans la différence de dilatation thermique entre la silice enterrée et le guide en silicium.

La caractérisation des pertes de propagation des guides d'onde rubans hybrides YSZ sur SOI étaient, au départ de notre étude, de l'ordre de 150 dB/cm à $\lambda = 1550$ nm. Les dépôts d'YSZ sur les guides rubans, de différentes épaisseurs et sur substrats traités chimiquement à l'HF ou pas avant dépôt, ont permis de mettre en évidence le rôle de l'interface dans les pertes optiques mesurées. L'étude par microscopie électronique en transmission a confirmé l'une des origines de ces pertes, en révélant l'interdiffusion d'oxyde de zirconium ZrO_x dans le guide en silicium.

Une deuxième géométrie de guide, en arête faiblement gravée, et partiellement protégée par de la silice, a permis de réduire les pertes de propagation à 7,5 dB/cm à $\lambda = 1300$ nm. Ces pertes peuvent même atteindre 4 dB/cm si l'on considère les pertes intrinsèques à l'étape de croissance par PLD, qui engendre 3,5 dB/cm sans dépôt d'YSZ.

Finalement, une troisième géométrie de guide, permettant la propagation dans l'YSZ a été mise en place. Pour cette dernière, l'YSZ est tout d'abord déposé sur un SOI dont l'épaisseur de silicium est réduite à 50 ou 20 nm. Le film d'YSZ est ensuite structuré par le procédé de fabrication détaillé au chapitre 3. Les deux substrats utilisés, dont les épaisseurs de silicium sont de 50 ou 20 nm, permettent de faire varier la proportion du mode dans le silicium. Les pertes de propagation des guides fabriqués sur ces substrats augmentent avec la proportion du mode dans le silicium. Ceci démontre l'influence de l'interface entre l'YSZ et le Si et la nécessité de son contrôle.

Ce travail de thèse ouvre la voie à l'intégration d'oxydes complexes en photonique silicium par l'intermédiaire de l'YSZ, déposé par PLD. La caractérisation complète, structurale et en optique intégrée de l'YSZ, que nous avons présenté, offre une base solide et une vue globale du potentiel de ce matériau. L'outil de caractérisation des contraintes en optiques intégrée a également démontré son potentiel mais nécessite encore d'être validé, par la confrontation à d'autres techniques ou résultats de simulation. Mes travaux de thèse ont également permis d'étendre l'utilisation de l'YSZ sur Si pour la réalisation de structures photonique actives complexes. La figure 5.10 présente une vue schématique d'un circuit photonique silicium dont l'élément central est l'YSZ, en profitant des possibilités offertes sur son dopage par des terres rares et ses propriétés optiques non-linéaires.

En effet, l'une des perspectives de mon travail de recherche est de réaliser un émetteur multi-longueurs d'onde. Un générateur de peignes de fréquences basé sur

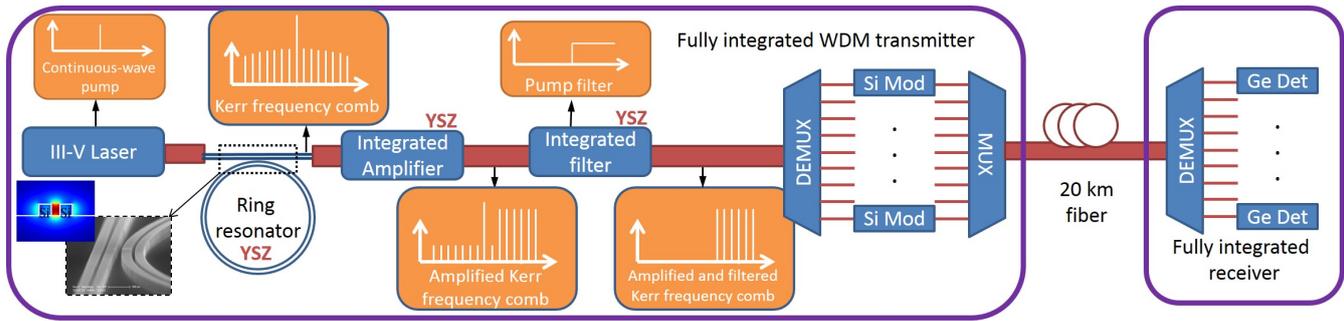


FIGURE 5.10 – Représentation schématique d'un circuit photonique hybride YSZ/Si complexe. L'YSZ est l'élément central du circuit. Ses propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre permettent de générer un peigne de fréquence, l'YSZ dopé Erbium est utilisé comme amplificateur optique et les filtres YSZ intégrés éliminent les longueurs d'onde non désirables.

les effets non-linéaires de 3ème ordre dans l'YSZ crée une source multi-spectrale, suivi d'un amplificateur optique à base d'YSZ dopé Erbium et d'un filtre en longueur d'onde pour éliminer les longueurs d'onde non amplifiées de la pompe.

Une autre voie de recherche très prometteuse concerne l'hybridation des circuits photoniques silicium avec différents oxydes, en utilisant le buffer d'YSZ, pour exploiter de nouvelles propriétés optiques, magnétiques et électriques. Sans optimisation, ni du dépôt ni de l'étape de fabrication, nous avons en effet d'ores et déjà mesuré des pertes de propagation de 78 dB/cm dans des guides fabriqués dans un système multi-couche sur saphir, dont le coeur du guide est en PZT (figure 5.11).

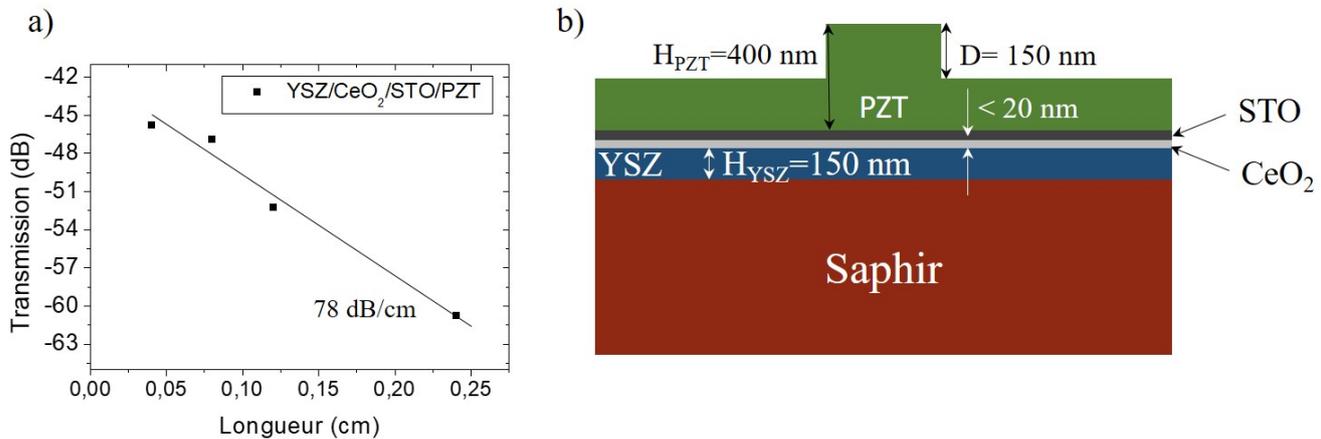


FIGURE 5.11 – a) Première démonstration des pertes optiques sur b) une structures multi-couche dont le coeur du guide d'onde est en PZT.

Liste des Publications

I-Articles

KAZUMA AKIKUBO, IWAO MATSUDA, DIDIER SCHMAUS, **GUILLAUME MARCAUD**, RO-YA LIU, MATHIEU G. SILLY, FAUSTO SIROTTI, MARIE D'ANGELO

“Observation of an e_g -derived metallic band at the Cs/SrTiO₃ interface by polarization-dependent photoemission spectroscopy”

Thin solid film, vol. 63, January 2016, DOI: 10.1016/j.tsf.2016.01.042

DANIEL BENEDIKOVIC, CARLOS ALONSO-RAMOS, DIEGO PÉREZ-GALACHO, SYLVAIN GUERBER, VLADYSLAV VAKARIN, **GUILLAUME MARCAUD**, XAVIER LE ROUX, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PAVEL CHEBEN, FRÉDÉRIC BOEUF, CHARLES BAUDOT, AND LAURENT VIVIEN

“L-shaped fiber-chip grating couplers with high-directionality and low-reflectivity fabricated with deep-UV lithography,”

Optics Letters, August 2017, DOI: 10.1364/OL.42.003439

PEDRO DAMAS, MATHIAS BERCIANO, **GUILLAUME MARCAUD**, CARLOS ALONSO RAMOS, DELPHINE MARRIS-MORINI, ERIC CASSAN, LAURENT VIVIEN

“Comprehensive description of the electro-optic effects in strained silicon waveguides”

Journal of applied physics, October 2017, DOI: 10.1063/1.4985836

GUILLAUME MARCAUD, SYLVIA MATZEN, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, PASCAL AUBERT, LUDOVIC LARGEAU, VALÉRIE PILLARD, SAMUEL SERNA, DANIEL BENEDIKOVIC, CHRISTOPHER PENDENQUE, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, AND LAURENT VIVIEN

“High-quality crystalline yttria-stabilized-zirconia thin layer for photonic applications”

Phys. Rev. Materials, March 2018, DOI: DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.035202

MATHIAS BERCIANO, **GUILLAUME MARCAUD**, PEDRO DAMAS, XAVIER LE ROUX, PAUL CROZAT, CARLOS ALONSO RAMOS, DIEGO PÉREZ GALACHO, DANIEL BENEDIKOVIC, DELPHINE MARRIS-MORINI, ERIC CASSAN AND LAURENT VIVIEN

“Fast linear electro-optic effect in a centrosymmetric semiconductor”

Communication physics, Oct. 2018, Vol. 1, p.68

GUILLAUME MARCAUD, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, PASCAL AUBERT, ERIC CASSAN, SYLVIA MATZEN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN

“Integrated polarized Raman spectroscopy in silicon waveguides for strain analysis”

In Progress

GUILLAUME MARCAUD, SAMUEL SERNA, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, PASCAL AUBERT, ARNAUD JOLLIVET, LUDOVIC LARGEAU, ERIC CASSAN, SYLVIA MATZEN, DELPHINE MARRIS-MORINI, NICOLAS DUBREUIL, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN

“Third-order nonlinear optical property of crystalline oxide yttria-stabilized zirconia waveguides”

In progress

II-Tutorial, plenary, keynote

VIVIEN L., MARRIS–MORINI D., E. CASSAN, CHAISAKUL P., VIROT L., DAMAS P., **MARCAUD G.**, BERCIANO M., CROZAT P., FRIGERIO J., ISELLA G., CHRASTINA D., HARTMANN J.–M., FEDELI J-M., BAUDOT C., BOEUF F.

“Recent advances in silicon photonics”

Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference – NANOP 2016, Paris, December 2016, Plenary

VIVIEN L., MARRIS–MORINI D., E. CASSAN, CHAISAKUL P., VIROT L., DAMAS P., **MARCAUD G.**, BERCIANO M., CROZAT P., FRIGERIO J., ISELLA G., CHRASTINA D., HARTMANN J.–M., FEDELI J-M., BAUDOT C., BOEUF F..

“Recent advances and trends in silicon photonics”

SPIE Photonics North 2018, Montreal, Canada, keynote

III-Conférences internationales invitées

P. DAMAS, X. LE–ROUX, M BERCIANO, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC D. MARRIS–MORINI, E. CASSAN, L. VIVIEN

“Recent Advances in strained Silicon photonics”

SPIE Photonics North, Quebec, Canada, May 2016

P. DAMAS, X. LE–ROUX, M BERCIANO, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC D. MARRIS–MORINI, E. CASSAN, L. VIVIEN

“Recent Advances in strained Silicon photonics”

18th European Conference on Integrated Optics (ECIO 2016), Warsaw, Poland, May 2016

P. DAMAS, X. LE–ROUX, M BERCIANO, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC, D. MARRIS–MORINI, E. CASSAN, L. VIVIEN

“Silicon Photonics for Low Power Consumption Communications”

Emerging Technology CMOS, May 2016, Montreal, Canada

P. DAMAS, X. LE–ROUX, M BERCIANO, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC D. MARRIS–MORINI, E. CASSAN, L. VIVIEN

“Recent Advances in strained Silicon photonics”

18th International Conference on transparent Optical Networks (ICTON), July 2016, Trento, Italy

P. DAMAS, X. LE–ROUX, M BERCIANO, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC D. MARRIS–MORINI, E. CASSAN, L. VIVIEN

“Advances in second-order nonlinear effect in silicon”

OECC, Niigata, July - Japan 2016

P. DAMAS, X. LE–ROUX, M BERCIANO, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC D. MARRIS–MORINI, E. CASSAN, L. VIVIEN

“Advances in Pockels effect in silicon”

Sino-German Joint Symposium on Opto- and Microelectronic Devices and Circuits (SODC), September 2016, Changchun, China

P. DAMAS, X. LE–ROUX, M BERCIANO, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC D. MARRIS–MORINI, E. CASSAN, L. VIVIEN

*“Second-order nonlinearities in strained silicon photonic structures”
SPIE Photonics West 2017, San Francisco, February 2017*

*MATHIAS BERCIANO, PEDRO DAMAS, **GUILLAUME MARCAUD**, XAVIER LE ROUX, PAUL CROZAT, CARLOS A. ALONSO-RAMOS, DANIEL BENEDIKOVIC, DELPHINE MARRIS-MORINI, AND ERIC CASSAN, LAURENT VIVIEN,*

*“Pockels effect in strained silicon photonics,”
In Proc.: SPIE Optics and Optoelectronics 2017, Prague, Czech Republic, April 2017.*

*M. BERCIANO, **G. MARCAUD**, D. BENEDIKOVIC, A. RUIZ-CARIDAD, S. SERNA, E. CASSAN, D. MARRIS-MORINI, L. VIVIEN, C. ALONSO-RAMOS, P. CROZAT, AND P. DAMAS*

*“Towards low power electro-optics modulators”
In Proc.: 9th International Conference on Optical Communication Systems, Porto, Portugal, July 2018.*

*M. BERCIANO, **G. MARCAUD**, P. DAMAS, X. LE ROUX, C. ALONSO-RAMOS, D. PÉREZ-GALACHO, V. VAKARIN, P. CROZAT, D. BENEDIKOVIC, D. MARRIS-MORINI, E. CASSAN, AND L. VIVIEN*

*“High speed Pockels effect in strained silicon waveguide”
In Proc.: SPIE Photonics West 2018, San Francisco, California, USA, February 2018.*

*M. BERCIANO, **G. MARCAUD**, P. DAMAS, X. LE ROUX, P. CROZAT, C. ALONSO-RAMOS, D. PÉREZ-GALACHO, V. VAKARIN, D. BENEDIKOVIC, D. MARRIS-MORINI, E. CASSAN, AND L. VIVIEN*

*“Optical nonlinearities in strained silicon”
20th International Conference on transparent Optical Networks (ICTON), July 2018, Bucharest, Romania.*

*M. BERCIANO, **G. MARCAUD**, X. LE ROUX, C. ALONSO-RAMOS, C. LAFFORGUE, P. DAMAS, D. PÉREZ-GALACHO, D. BENEDIKOVIC, V. VAKARIN, A. RUIZ-CARIDAD, P. CROZAT, , D. MARRIS-MORINI, E. CASSAN, AND L. VIVIEN*

*“Analysis of second order nonlinearity in strained silicon waveguides”
ACP 2019*

*M. BERCIANO, **G. MARCAUD**, X. LE ROUX, C. ALONSO-RAMOS, C. LAFFORGUE, P. DAMAS, D. PÉREZ-GALACHO, D. BENEDIKOVIC, V. VAKARIN, A. RUIZ-CARIDAD, P. CROZAT, , D. MARRIS-MORINI, E. CASSAN, AND L. VIVIEN*

*“Fast electro-optics effect in strained silicon waveguide”
SPIE OPTO photonic west 2019*

*A. RUIZ-CARIDAD, **G. MARCAUD**, J. M. RAMIREZ, L. LARGEAU, T. MAROUTIAN, S. MATZEN, C. ALONSO-RAMOS, G. AGNUS, E. CASSAN, D. MARRIS-MORINI P. LECOEUR, L. VIVIEN*

*“Towards Optical Amplification in Complex Functional Oxides: Exploring Optical Gain in Erbium-doped Ytria-stabilized Zirconia Waveguides”
SPIE OPTO photonic west 2019*

IV-Conférences nationales invitees

*L. VIVIEN, D. MARRIS-MORINI, L. VIROT, D. BENEDIKOVIC, D. PEREZ-GALACHO, P. DAMAS, M BERCIANO, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, P. CROZAT, X. LE ROUX, J-M. HARTMANN, E. CASSAN, P. CROZAT, S. OLIVIER, C. BAUDOT, F. BOEUF, J-M. FEDELI,*

*“Advances in silicon photonics”
L'école d'électronique numérique, IN2P3, Juin 2016, Aussois*

V-Conférences internationales avec actes

PEDRO DAMAS, X LE ROUX, M. BERCIANO, C. ALONSO-RAMOS, **G. MARCAUD**, D.MARRIS-MORINI, E. CASSAN, L. VIVIEN,
“Pockels effect in strained silicon”
SPIE Photonics Europe, April 2016, Brussels, Belgium.

MATHIAS BERCIANO, PEDRO DAMAS, **GUILLAUME MARCAUD**, XAVIER LE ROUX, PAUL CROZAT, CARLOS ALONSO-RAMOS, DANIEL BENEDIKOVIC, DELPHINE MARRIS-MORINI, ERIC CASSAN, AND LAURENT VIVIEN,
“Strained Silicon Photonics for Pockels Effect Based Modulation,”
In Proc.: 14th IEEE International Conference on Group IV Photonics (GFP) 2017, Berlin, Germany, August 2017.

DANIEL BENEDIKOVIC, MATHIAS BERCIANO, XAVIER LE ROUX, VLADYSLAV VAKARIN, **GUILLAUME MARCAUD**, CARLOS ALONSO-RAMOS, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, AND LAURENT VIVIEN,
“Sub-wavelength Silicon Grating Metamaterial Ring Resonators,”
In Proc.: 14th IEEE International Conference on Group IV Photonics (GFP) 2017, Berlin, Germany, August 2017.

MATHIAS BERCIANO, PEDRO DAMAS, XAVIER LE ROUX, **GUILLAUME MARCAUD**, PAUL CROZAT, CARLOS ALONSO-RAMOS, DANIEL BENEDIKOVIC, DELPHINE MARRIS-MORINI, ERIC CASSAN, AND LAURENT VIVIEN,
“Pockels Effect in Strained Silicon Waveguides,”
In Proc.: 19th European Conference in Integrated Optics (ECIO 2017) 2017, Eindhoven, Netherlands, April 2017.

MATHIAS BERCIANO, PEDRO DAMAS, **GUILLAUME MARCAUD**, XAVIER LE ROUX, PAUL CROZAT, CARLOS ALONSO-RAMOS, DANIEL BENEDIKOVIC, DELPHINE MARRIS-MORINI, ERIC CASSAN, AND LAURENT VIVIEN,
“Strain-induced Pockels effect in silicon waveguides,”
In Proc.: SPIE Microelectronics 2017, Barcelona, Catalonia, Spain, May 2017.

G. MARCAUD, S. MATZEN, C. ALONSO-RAMOS, X. LE ROUX, M. BERCIANO, P. DAMAS, T. MAROUTIAN, G. AGNUS, L. LARGEAU, E. CASSAN, D. MARRIS-MORINI, P. LECOEUR, L. VIVIEN,
“Functional oxide induced strain for silicon photonics applications,”
SPIE Optics & Optoelectronics, April 2017, Prague, Czech Republic

VI-Conférences internationales sans actes

G. MARCAUD, S. MATZEN, C. ALONSO-RAMOS, X. LE ROUX, P. DAMAS, V. PILLARD, T. MAROUTIAN, G. AGNUS, E. CASSAN, D. MARRIS-MORINI, P. LECOEUR, L. VIVIEN.
“Oxides on Silicon and Sapphire substrates for photonic applications,”
European Materials Research Society (EMRS), May 2016, Lille, France.

M. BERCIANO, P. DAMAS, X. LE-ROUX, P. CROZAT, **G. MARCAUD**, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC, D. MARRIS-MORINI, E. CASSAN AND L. VIVIEN.
“Study of Pockels effect in strained silicon”
ePIXfab-plat4M summer school, Ghent, Belgium, August, 2016.

GUILLAUME MARCAUD, SYLVIA MATZEN, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, PEDRO DAMAS, MATHIAS BERCIANO, VALÉRIE PILLARD, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN
“Functional oxides on Silicon and Sapphire substrates for photonic applications”
ePIXfab-plat4M summer school, Ghent, Belgium, August, 2016.

GUILLAUME MARCAUD, SYLVIA MATZEN, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, VALÉRIE PILLARD, PEDRO DAMAS, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, LUDOVIC LARGEAU, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN
"Functional oxides on Silicon and Sapphire substrates for photonic applications"
Towards oxide-based Electronics (TO-BE), April 2017, Luxembourg, Luxembourg

GUILLAUME MARCAUD, SYLVIA MATZEN, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, VALÉRIE PILLARD, PEDRO DAMAS, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, LUDOVIC LARGEAU, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN
"Functional oxides on Silicon and Sapphire substrates for photonic applications"
SPIE Photonics North, Juin 2017, Ottawa, Canada

GUILLAUME MARCAUD, SYLVIA MATZEN, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, VALÉRIE PILLARD, PEDRO DAMAS, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, LUDOVIC LARGEAU, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN
"Functional oxides on Silicon and Sapphire substrates for photonic applications"
European Materials Research Society (EMRS), May 2017, Strasbourg, France.

M. BERCIANO, P. DAMAS, G. MARCAUD, X. LE ROUX, P. CROZAT, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC, D. MARRIS-MORINI, E. CASSAN, AND L. VIVIEN
"Study of Pockels effect in strained silicon"
International OSA network of students (IONS), Palaiseau, France, June, 2017.

CARLOS A. ALONSO-RAMOS, DANIEL BENEDIKOVICH, DIEGO PÉREZ-GALACHO, SYLVAIN GUERBER, VLADYSLAV VAKARIN, GUILLAUME MARCAUD, XAVIER LE ROUX, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PAVEL CHEBEN, FRÉDÉRIC BOEUF, CHARLES BAUDOT, LAURENT VIVIEN
"High-directionality L-shaped fiber-chip grating couplers realized in 300-mm silicon-on-insulator platform with deep-ultraviolet lithography"
SPIE Photonics West 2018, San Francisco, USA.

GUILLAUME MARCAUD, SAMUEL SERNA, SYLVIA MATZEN, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, VALÉRIE PILLARD, PEDRO DAMAS, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, LUDOVIC LARGEAU, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN
"Functional oxide for linear and nonlinear optics"
Materials Research Society (MRS), April 2018, Phoenix, USA.

GUILLAUME MARCAUD, SAMUEL SERNA, SYLVIA MATZEN, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, VALÉRIE PILLARD, PEDRO DAMAS, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, LUDOVIC LARGEAU, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN
"Functional oxide waveguides for nonlinear optics"
SPIE Photonic europe, April 2018, Strasbourg, France.

D. BENEDIKOVIC, C. ALONSO-RAMOS, S. GUERBER, D. PÉREZ-GALACHO, V. VAKARIN, G. MARCAUD, X. LE ROUX, E. CASSAN, D. MARRIS-MORINI, P. CHEBEN, F. BOEUF, C. BAUDOT, AND L. VIVIEN
"Low-loss grating-coupled optical interfaces for large-volume fabrication with deep-ultra-violet optical lithography"
In Proc.: SPIE Photonics Europe 2018, Strasbourg, France, April 2018..

GUILLAUME MARCAUD, SAMUEL SERNA, SYLVIA MATZEN, CARLOS ALONSO-RAMOS, XAVIER LE ROUX, MATHIAS BERCIANO, VALÉRIE PILLARD, PEDRO DAMAS, THOMAS MAROUTIAN, GUILLAUME AGNUS, LUDOVIC LARGEAU, ERIC CASSAN, DELPHINE MARRIS-MORINI, PHILIPPE LECOEUR, LAURENT VIVIEN
"Ytria-Stabilized Zirconia waveguides for linear and nonlinear optics"
European Materials Research Society (EMRS), June 2018, Strasbourg, France.

M. BERCIANO, G. MARCAUD, P. DAMAS, X. LE ROUX, P. CROZAT, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC, D. MARRIS-MORINI, E. CASSAN, AND L. VIVIEN
"Demonstration of Pockels effect in strained silicon waveguides"
, In Proc.: 20th IEEE Photonics North 2018, Montreal, Quebec, Canada, June 2018.

M. BERCIANO, G. MARCAUD, P. DAMAS, X. LE ROUX, P. CROZAT, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC, D. MARRIS-MORINI, E. CASSAN, AND L. VIVIEN

"High speed characteristics of strained-induced Pockels effect in silicon"
In Proc.: SPIE Photonics Europe 2018, Strasbourg, France, April 2018.

*RUIZ-CARIDAD A., MARCAUD G., RAMIREZ J.M., LARGEAU L., MAROUTIAN T., MATZEN S. ALONSO-RAMOS C.,
AGNUS G., CASSAN E., MARRIS-MORINI D., LECOEUR P., VIVIEN*
"Engineering erbium-doped oxide thin layers for integrated optics"
Materials Research Society (MRS), November 2018, Boston, USA.

VII-Conférences nationales sans actes

*M. BERCIANO, P. DAMAS, G. MARCAUD, X. LE ROUX, P. CROZAT, C. ALONSO-RAMOS, D. BENEDIKOVIC, D.
MARRIS-MORINI, E. CASSAN, AND L. VIVIEN.*
"POSTAR European research council"
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), Saclay, France, June, 2017

*A. BENAMAR, D. LE BOURDAIS, L. GUILLEMOT, G. MARCAUD, N. T. NGUYEN, M. ZAHRADNIK, T. MAROUTIAN, S.
MATZEN, P. AUBERT, PH. LECOEUR, L. VIVIEN, GUILLAUME AGNUS*
"Strain in oxide thin films: From epitaxy to dynamic strain modulation"
GDR Oxyfun 2018, Mars 2018, Piriac sur Mer, France,

Titre : Intégration d'oxydes fonctionnels pour applications en photonique

Mots clés : Epitaxie, Oxydes, Photonique, Raman,

Résumé

Le 21^e siècle est marqué par une nouvelle ère du numérique, notamment due au développement d'objets connectés toujours plus nombreux et variés. L'incroyable croissance, du flux de données produites, échangées et stockées au niveau mondial, a permis l'émergence de nouvelles technologies comme la photonique silicium. Cette dernière est cependant limitée par les propriétés intrinsèques du silicium, comme son gap indirect et sa structure cristalline centro-symétrique.

En parallèle, la famille des oxydes fonctionnels présente une incroyable diversité de propriétés, comme la ferroélectricité ou la piézoélectricité. Leur intégration en photonique est principalement limitée par l'épitaxie sur silicium. En effet, la différence de paramètre de maille entre la plupart des oxydes et le silicium engendre une grande quantité de défauts et donc une forte dégradation de leurs propriétés. L'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ), qui présente un paramètre de maille intermédiaire, assure la transition entre les réseaux cristallins. Ce travail de thèse s'articule ainsi autour de la croissance d'YSZ et la caractérisation de ses propriétés en optique intégrée.

Dans un premier temps, nous avons étudié la croissance d'YSZ par ablation laser pulsé (PLD), ainsi que la fabrication et caractérisation de structures photoniques sur substrat de saphir. Nous avons mis en évidence le rôle du recuit du substrat avant dépôt, sur l'orientation et la qualité du film. L'optimisation du dépôt et le développement d'un procédé de fabrication, a permis la démonstration de guides d'onde à faibles pertes, d'environ 2 dB/cm, et de composants passifs plus complexes comme des structures résonantes en anneau, micro-disques et filtres de Bragg.

Nous avons également caractérisé les propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre de l'YSZ dont les résultats expérimentaux ont été confirmés par des calculs théoriques. La valeur de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 , de l'YSZ, est comparable à celle du nitrure de silicium (SiN), déjà utilisé comme matériau non-linéaire.

En raison de la différence de paramètre de maille et du coefficient d'expansion thermique, l'intégration d'YSZ est susceptible d'induire de larges contraintes dans le silicium, et de briser sa centro-symétrie. De récentes études, expérimentales et théoriques, ont démontré que les contraintes permettent d'exploiter des propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux dans le silicium, normalement inexistantes dans ce matériau. Pour caractériser la distribution des contraintes, vues par un mode optique se propageant dans un guide d'onde silicium, nous avons mis en place une nouvelle technique expérimentale basée sur l'effet Raman en optique intégrée. Des signatures d'évolutions de phonons très intéressantes ont été mesurées. Cependant, les modèles théoriques n'ont pas permis de calculer des valeurs de contraintes comparables à celles prévues par les simulations et des études complémentaires sont nécessaires.

Enfin, l'intégration d'YSZ en photonique silicium a été étudiée selon trois approches. La première et la deuxième consistent au dépôt d'YSZ sur des guides d'onde silicium, encapsulés ou non par une couche de silice. La troisième comprend la fabrication de guides d'onde dans une couche d'YSZ, déposée sur un substrat de silicium non structuré. Nous avons mis en évidence l'absence de contrainte dans chacune des configurations, justifiée par la présence de silice à l'interface entre l'YSZ et le silicium. Les pertes de propagation dans de tels guides hybrides YSZ/Si, initialement supérieures à 250 dB/cm ont été réduites à 7,5 dB/cm par l'optimisation de la croissance et de la géométrie des guides.



Title : Integration of functional oxides for photonic applications

Keywords : Epitaxy, Oxides, Photonic, Raman

Abstract

21st century stands out as a new numeric area, particularly due to the development of Internet of Things. The exceptional growth of produced, transmitted and stored data all around the world led to new emerging technologies such as silicon photonics. However, silicon has intrinsic limitations for photonic applications including indirect bandgap and centrosymmetry of its lattice.

In parallel, functional oxides family exhibits an impressive panel of properties such as ferroelectricity or piezoelectricity. The epitaxial growth is the main limitation for their integration in silicon photonics. Indeed, the lattice mismatch between most of the oxides and silicon induces high defects density which strongly degrades their properties. Nevertheless, one of these oxides, Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ), can be used for the lattice transition. The objectives of the PhD work was then to study the YSZ growth mechanisms and to determine its properties in integrated optics.

First, the epitaxial growth of YSZ, using Pulsed-Laser Deposition (PLD), as well as the fabrication and characterization of photonics structures have been developed on sapphire substrate. We reported the role of substrate annealing before deposition, on the orientation and quality of YSZ thin film. The optimization of the epitaxial growth, and the development of a fabrication process, allowed the demonstration of YSZ-based waveguides with propagation losses as low as 2 dB/cm. We also characterized more complex passives structures, in particular ring resonators, micro-disks and Bragg filters. Furthermore, third-order optical nonlinear properties in YSZ waveguides were experimentally determined for the first time. The n_2 value, obtained experimentally, is in agreement with theoretical calculation and is in the same order of magnitude than the value reported for silicon nitride SiN, a well-known nonlinear material.

Due to lattice mismatch and thermal expansion coefficient difference, the growth of YSZ is expected to induce large strain in silicon, breaking its crystal centrosymmetry. Recent experimental and theoretical studies have demonstrated the possibility to exploit second-order optical nonlinear effects in strained silicon, usually vanishing in this material. To probe the strain distribution, seen by an optical mode propagating in a silicon waveguide, we developed an innovative Raman-based experimental technique for integrated optics. Even if typical phonons behaviors have been revealed, theoretical modeling of experimental data did not lead to strain values comparable to the simulation predictions and complementary studies are required.

Finally, three approaches have been tested for the integration of YSZ in silicon photonics. The first and second one include the growth of YSZ on silicon waveguides, buried or not in a silica layer. The third one involves the fabrication of waveguides in a YSZ thin film, deposited on a flat silicon substrate. No strains in the silicon have been observed, justified by the silica interfacial layer between YSZ and silicon. Propagation losses of hybrid YSZ/Si waveguides, initially more than 250 dB/cm, have been reduced to 7.5 dB/cm thanks to YSZ growth optimization and an adapted waveguides geometry.

