HAL
open science

Couches nanostructurées par dépôt en incidence oblique : corrélations microstructure et propriétés optiques pour application aux traitements antireflets hautes performances dans le visible étendu et l'infrarouge

Florian Maudet

▶ **To cite this version:**

Florian Maudet. Couches nanostructurées par dépôt en incidence oblique : corrélations microstructure et propriétés optiques pour application aux traitements antireflets hautes performances dans le visible étendu et l'infrarouge. Optique / photonique. Université de Poitiers, 2018. Français. NNT : 2018POIT2295 . tel-02139079

HAL Id: tel-02139079

https://theses.hal.science/tel-02139079v1

Submitted on 24 May 2019

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.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées
Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016

Ecole Doctorale : SIMMEA

Secteur de Recherche : Milieux denses et matériaux

Présentée par :

Florian Maudet

Couches nanostructurées par dépôt en incidence oblique : Corrélations microstructures et propriétés optiques pour application aux traitements antireflets hautes performances dans le visible étendu et l'infrarouge

Directeurs de Thèse : Thierry Girardeau et Fabien Paumier

****

Soutenance prévue le 15/11/18

devant la Commission d'Examen

****

JURY

N. MARTIN	Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté	Rapporteur
A. GONZALES-ELIPE	Professeur, Université de Séville	Rapporteur
C. DUBOURDIEU	Professeure, Université libre de Berlin	Examinatrice
T. DUPOUX	Directeur innovation, Safran Electronics & Défense	Examinateur
R.-M. SAUVAGE	Responsable nanotechnologies DGA/DS/MRIS	Examinatrice
S. CAMELIO	Professeure, Université de Poitiers	Examinatrice
F. PAUMIER	Maître de conférences, Université de Poitiers	Examinateur
T. GIRARDEAU	Professeur, Université de Poitiers	Examinateur

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'institut P' au département D1 dirigé par Pr. Jean-François Barbot puis Pr. Sylvain Dubois. Il a pu être effectué grâce au soutien financier de la DGA et avec la participation de Safran E&D à Saint-Benoît.

Je remercie Pr. Nicolas Martin de l'université de Bourgogne Franche-Comté et Pr. Augustin Gonzales-Elipe de l'université de Séville d'avoir accepté d'assumer le rôle de rapporteur. La pertinence des questions et les discussions menées sur les travaux de cette thèse vont en nourrir sans aucun doute les perspectives de développement. Je remercie également Pr. Catherine Dubourdieu, Mr Thierry Dupoux, Mme. Rose-Marie Sauvage et Pr. Sophie Camelio d'avoir accepté d'examiner mes travaux ainsi que pour l'intérêt porté aux résultats de ce manuscrit.

Je remercie bien sûr Pr. Thierry Girardeau pour : sa rigueur, son humour, toutes ses qualités humaines ainsi que pour la relecture très attentive de ce manuscrit. Ton, euhhhhh… dynamisme, euhhhh… est largement compensé par euhhhh… ta pertinence scientifique. Un grand merci à Dr. Fabien Paumier pour dans le désordre : sa multitude d'idées (3x10x365 au compteur), son soutien indéfectible ainsi que les très nombreuses discussions scientifiques. Tu as su, je pense, me transmettre ton ouverture et ta curiosité scientifique. En espérant que tu ne te sois pas arraché les cheveux pour m'encadrer (sic). Pour compléter ce trio bien entendu je souhaite remercier Dr. Cyril Dupeyrat pour la confiance accordée, son regard critique, ses remarques pertinentes ainsi que pour ses blagues et autres jeux de mots. Tu as réussi à *remontada* mon niveau scientifique et technique ainsi qu'à étendre mes connaissances du monde de la science appliquée.

Un très grand merci à la ville d'Agen d'avoir accepté de céder son meilleur élément : Maxime Paraillous. Sans ta venue cette thèse aurait été bien plus incomplète et bien moins enthousiasmante.

Je remercie l'institut IMEYMAT et l'université de Cadix et notamment Pr. Francisco Morales Sanchez et Rafael Garcia Roja. Je ne remercierais jamais assez Dr. Bertrand Lacroix pour son aide à la rédaction d'articles, de ce manuscrit, sa rigueur scientifique ainsi que pour toutes les expériences de microscopie électronique en transmission. Je remercie Mr. Antonio Jesus Santos pour les travaux effectués pour la microscopie électronique en transmission ainsi que pour sa contribution aux différentes publications.

Je remercie Dr. Alan Corvisier pour les nombreuses expériences d'ellipsométrie généralisée réalisées. J'ai par exemple découvert grâce à toi que la bergamote est un agrume et non une plante de grand-mère.

Je souhaite remercier chaleureusement Simon Hurand pour son apport scientifique. Nos nombreuses discussions scientifiques (ou pas) ont su éveiller ma curiosité intellectuelle. Je m'excuse de ne pas avoir trouvé où placer ta citation : "Quand tu fais de la simulation, tu crois dans tes résultats mais les autres en doutent. Alors que quand tu fais une expérience tu doutes de tes résultats mais les autres y croient".

Je tiens à remercier vivement toute l'équipe technique de l'institut P' tant le service informatique (Kévin, Marie-No) que tout le service mécanique (Claude, Bruno, Frédéric, Marc, Patrick) pour la rapidité et la qualité d'intervention lors des différentes demandes effectuées au cours de cette thèse. Un remerciement particulier à Fabrice notre voisin de bureau qui a su tolérer notre présence bruyante. Je remercie par ailleurs toutes les personnes qui ont contribués à ma formation sur les différents équipements du laboratoire particulièrement Dominique Eyidi pour le MEB et Christophe Tromas pour l'AFM. Enfin je souhaite remercier Guillaume Amiard pour les travaux de qualité réalisés sur le FIB.

Je remercie Lionel Simonot pour son aide consacrée à la préparation des travaux pratiques d'optique ainsi que pour les discussions intéressantes liées aux phénomènes de diffusion.

Je remercie également toute les personnes de l'équipe de Safran E&D couches minces et autres (Antony, Jérémy, Delphine, Patrice, Charles, Pascal, Marine, Guillaume, Yann, Joël, …) qui ont pu m'aider et qui ont contribuées à rendre mes visites sur le site très agréables.

Je remercie Léa pour tout ce que tu as pu m'apporter.

Je remercie toute ma famille, mes grands-parents, oncles, tantes, mes parents et mes sœurs pour leurs encouragements permanents qui me fournit un équilibre qui a grandement simplifié cet exercice difficile.

Je remercie tous les doctorants, ancien doctorants du laboratoire qui ont participé à la vie et au dynamisme du laboratoire. Vous avez contribué à rendre les journées de cette thèse très agréables. Pour finir, parce que mine de rien à 3 cerveaux on réfléchit mieux qu'à un seul, je souhaite remercier mes deux compères de bureau Julien Dérès et Maxime Guillotte. Julien pour ta vivacité d'esprit et ta qualité d'interprète et Maxime pour ta jovialité permanente et les très nombreuses découvertes musicales.

Table des matières

Remerciements **3**

Introduction **12**

Chapitre 1 : Traitements antireflets **17**

Introduction **19**

1.1 Rappels d'optique et fonctionnement d'un antireflet **19**

1.1.1 Indice optique 19

1.1.2 Réflexion et transmission à une interface 21

1.2 Traitement antireflet pour un large domaine spectral **23**

1.2.1 Traitement antireflet monocouche 23

1.2.2 Traitement antireflet multicouche 25

1.2.3 Traitement antireflet à gradient d'indice continu 26

1.2.4 Traitement antireflet à gradient d'indice en multicouche 28

1.3 Comparaison des différents traitements et discussion **29**

1.3.1 Performances des différents traitements AR sur verre bas indice (BK7 n= 1.51) sur la gamme [400-1800nm] 30

1.3.2 Traitement antireflet sur substrat à haut indice ($SNPH_2$ n=1,88) sur la gamme [400-1800nm]35

1.3.3 Traitement antireflet infrarouge sur silicium (n= 3,54) sur la gamme [3.7µm-4.8µm]. 36

Synthèse **38**

Points clés **39**

Bibliographie **40**

Chapitre 2 Dépôt en incidence oblique **44**

Introduction **45**

2.1 Dépôts de films minces par PVD **45**

2.1.1 Dépôt par évaporation en phase vapeur 46

2.1.2 Premiers stades de croissance 47

2.2 Croissance en incidence oblique **48**

2.2.1 Formation des nanocolonnes 48

2.2.2 Description des nanostructures formées par OAD 49

2.3 Exemples de complexité de croissance **53**

2.3.1 Évolution des nanocolonnes avec l'épaisseur 53

2.3.2 Croissance anisotrope 55

2.3.3 Influence du matériau sur la croissance 56

2.4 Conditions de dépôt **57**

2.4.1 Influence de la température 58

2.4.2 Influence de la vitesse de dépôt 59

2.5 Reprise de couches 60

2.6 Moyens et conditions d'élaboration 62

2.6.1 Bâti d'évaporation 62

2.6.2 Dépôts de SiO_2 63

2.6.3 Dépôts de TiO_2 64

2.6.4 Dépôts de Ge 65

Synthèse 67

Points clés 68

Bibliographie 69

Chapitre 3 : Mesures et modélisations optiques 75

Introduction 77

3.1 Réponse optique 77

3.1.1 Polarisation de la lumière 77

3.1.2 Matrice de Jones 78

3.1.3 Matrice de Mueller 79

3.1.4 Méthode matricielle des modèles multicouche isotropes 81

3.1.5 Méthode matricielle des modèles multicouche anisotropes 83

3.1.6 Réflexion en face arrière du substrat et calcul d'intensité 85

3.2 Modèles optiques, simulations analytiques et mesures optiques 87

3.2.1 Permittivité et indice optique d'un milieu isotrope 87

3.2.2 Permittivité et indice optique d'un milieu anisotrope 91

3.2.3 Modèle des milieux effectifs de Bruggeman 93

3.2.4 Gradient d'indice 95

3.2.5 Milieux effectifs anisotropes 96

3.2.6 Pertes optiques 98

3.2.7 Ellipsométrie spectroscopique 102

3.2.8 Spectrophotométrie 105

3.2.9 Simulations et MSE 107

3.3 Simulation par éléments finis 109

3.3.1 Simulation optique par éléments finis 110

3.3.2 Simulation de spectrophotométrie par FDTD 112

3.3.3 Simulation de la matrice de Mueller par FDTD 113

3.3.4 Simulation de diffusion par FDTD 114

3.4 Comparaison et discussion sur les deux approches FDTD/Analytique 115

3.4.1 Monocouche SiO_2 115
3.4.2 Limite de validité du modèle de Bruggeman 116
Synthèse 118
Points clés 119
Bibliographie 120
Chapitre 4 : Études de monocouches déposées par OAD 124
Introduction 126
4.1 Caractérisations optiques simples, première approche 127
4.1.1 Influence de l'angle de dépôt sur la porosité, l'indice effectif et l'épaisseur de SiO_2 128
4.1.2 Influence des conditions de dépôts sur la porosité SiO_2 130
4.1.3 Influence de l'angle de dépôt sur la porosité et l'indice effectif de TiO_2 131
4.1.4 Influence de l'angle de dépôt α sur la porosité et de la température sur l'indice effectif de Ge 133
4.1.5 Comparaison des matériaux 135
4.2 Étude fine des propriétés microstructurales des films OAD 137
4.2.1 Par Microscopie Electronique à Balayage MEB 138
4.2.2 Par Microscopie à force atomique AFM 146
4.2.3 Par reconstruction 3D via la tomographie FIB 154
4.2.4 Par Microscopie Electronique en Transmission (MET) 157
4.2.5 Discussion et synthèse sur les microstructures formées par OAD 162
4.3 Corrélation fine entre microstructure et optique 166
4.3.1 Procédure d'optimisation de la segmentation des microstructures par FDTD 167
4.3.2 Affinement du modèle utilisé pour SiO_2 et TiO_2 169
4.3.3 Caractérisation optique complète d'un échantillon de SiO_2 171
4.3.4 Modèle et caractérisation optiques des couches de TiO_2 177
4.3.5 Modèle et caractérisations optiques des couches de Germanium 180
4.4 Impact des propriétés optiques des couches OAD pour la réalisation d'AR 184
4.4.1 Étude de la biréfringence de films OAD en fonction de l'angle de dépôt 185
4.4.2 Indice et degré de polarisation 188
4.4.3 Influence du gradient de porosité 192
4.4.4 Gestion de l'absorption et de la diffusion pour la réalisation d'AR 195
Synthèse 196
Points clés 198
Bibliographie 199
Chapitre 5 : Performances des traitements antireflets réalisés par OAD 203
Introduction 205

5.1 Traitement AR visible **205**

5.1.1 Sur verre bas indice 205

5.1.2 Sur verre haut indice 218

5.3 Traitement AR infrarouge sur silicium **226**

5.3.1 Elaboration de la bicouche et observations chimiques 226

5.3.2 Performances optiques et simulations poussées de l'AR OAD 228

5.3.3 Pistes d'optimisation de l'AR OAD 230

5.4 Éléments de maturité industrielle **231**

5.4.1 Dépôt d'AR par OAD sur une grande surface 231

5.4.2 Dépôt d'AR par OAD sur surface courbe 232

5.4.3 Adhérence des couches OAD 233

5.4.4 Abrasion légère et ''nettoyabilité'' des couches OAD 235

5.4.5 Influence de l'humidité sur la transmission optique 235

5.4.6 Évaluation du vieillissement d'un AR bicouche déposée par OAD 236

Synthèse **238**

Points clés **240**

Bibliographie **241**

Conclusion et perspectives **244**

Annexe 1 : Traitement à gradient d'indice et épaisseur optimale **250**

Bibliographie **254**

Annexe 2 : Optimisation de la segmentation de la tomographie MET par FDTD **255**

Introduction

Introduction

Au sens commun la lumière désigne une onde électromagnétique perceptible par l'œil constituant le visible. La sélection naturelle a mené à favoriser cette gamme de longueur d'onde, particulièrement utile pour l'observation de l'environnement, puisqu'elle constitue l'éclairement énergétique maximal du soleil. Toutefois ces rayonnements visibles forment une partie infime du spectre électromagnétique observable. Récemment des problématiques militaires et civiles liées à l'observation dans des conditions de faible luminosité, comme l'imagerie en environnement poussiéreux ou l'observation de nuit pour les voitures autonomes, ont mené au développement de moyens de détection pour des gammes spectrales plus larges. Par exemple la détection de photons de longueur d'onde du proche infrarouge offre un avantage par temps de brume car ces derniers sont moins sensibles aux phénomènes de diffusion (Figure 1).

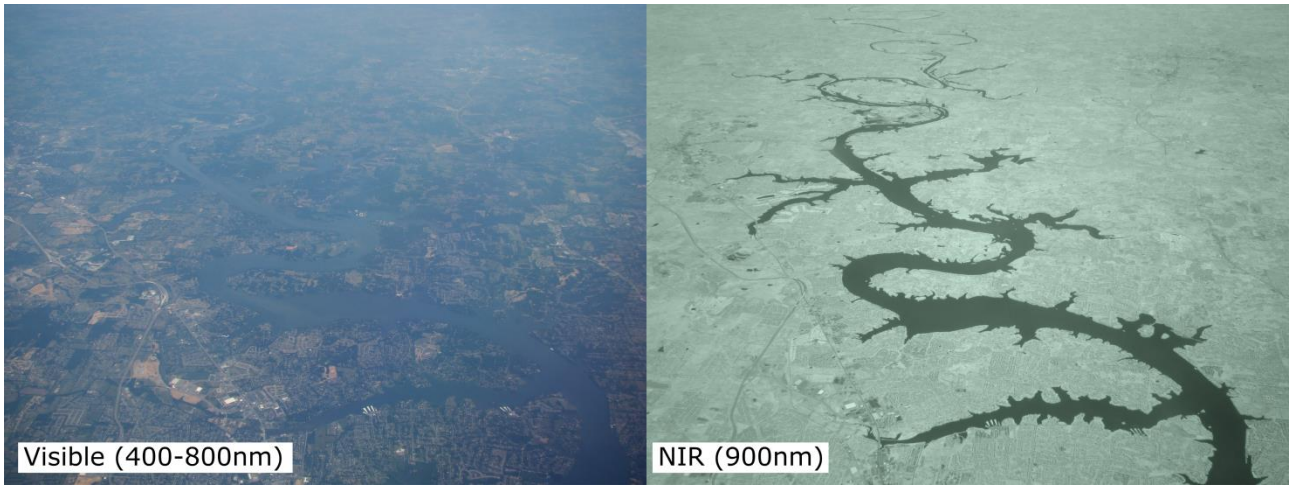

Figure 1 Photos aérienne du vieux lac Hickory au Tennessee en lumière visible et NIR prises à quelques secondes d'intervalle par Volkan Yuksel (CC-BY-SA 3.0)

Toutefois la transparence de l'atmosphère ne permet l'observation que sur quelques domaines spectraux. Ainsi comme présenté en Figure 2 une partie de la lumière est absorbé par les molécules présentes dans l'air ce qui réduit la transmission et donc les possibilités d'observation sur 3 gammes spectrales : le visible étendu au NIR de 400nm à 1800nm, le MWIR (Mid Wavlength InfraRed) de 3µm à 5µm et le LWIR (Long Wavlength InfraRed) de 8µm à 14µm. Selon les applications visées on considèrera l'utilisation d'une ou plusieurs de ces gammes spectrales avec leurs spécificités propres. Le visible étendu au NIR est particulièrement intéressant pour la détection d'objets chauds, le décamouflage et

l'observation en bas niveau de lumière. Le MWIR peut servir à la détection d'objet à température moyenne ainsi que pour la détection d'éléments chimiques. Bien que le LWIR soit également intéressant pour la détection d'éléments chimiques ou d'objets de faibles températures nous nous concentrerons dans cette thèse sur les deux autres domaines spectraux.

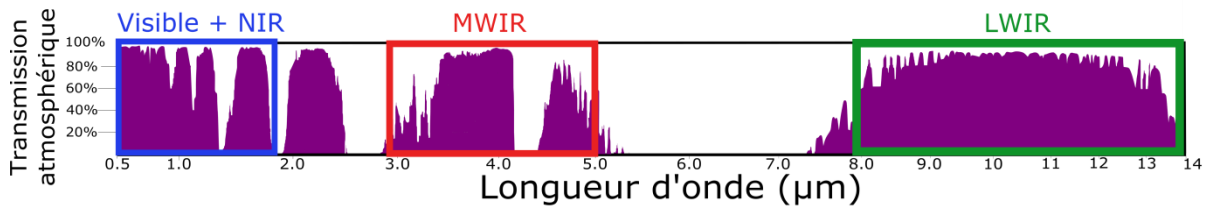

Figure 2 Transmission atmosphérique horizontale pour 1km au niveau de la mer à 15°C pour une pression atmosphérique de 1bar

L'imagerie sur ces différentes gammes spectrales est possible par utilisation de capteurs CCD, CMOS, ou encore des bolomètres pour l'infrarouge. Cependant il est nécessaire d'utiliser des systèmes optiques composés de multiples lentilles ou fenêtres pour protéger le capteur et/ou focaliser les faisceaux lumineux. La contrainte pour ces composants est d'être le plus transparent possible pour maximiser le nombre de photons captés. La présence de ces interfaces optiques induit des pertes d'intensité, notamment par réflexion de la lumière, qui constitue alors un verrou technologique à lever. L'ajout, en surface des optiques, de traitement antireflet (AR) constitue la solution à ces problématiques, qui est largement utilisée dans l'industrie optique. La réalisation de tels traitements est rendue possible par le dépôt de couches minces en phase vapeur (PVD) ou chimique (CDV). Néanmoins, les performances de ces traitements sont plafonnées, notamment pour les larges domaines spectraux, par les propriétés optiques des matériaux déposés.

Le développement récent de méthodes de nanostructuration ouvre la possibilité d'améliorer les performances de ces traitements via une conception optique innovante. Le dépôt PVD en incidence oblique constitue justement une méthode intéressante pour la réalisation de telles nanostructures à échelle industrielle. Cette méthode permet de contrôler les propriétés optiques des matériaux déposés par insertion contrôlée de porosité dans les films minces à échelle nanométrique. Cependant, devant la complexité des structures OAD produites, une meilleure compréhension des mécanismes de croissance, de la reprise de couche et des propriétés optiques est requise pour réaliser des AR par OAD.

L'objectif de cette thèse est donc de caractériser très précisément les propriétés optiques des couches OAD en lien avec leur microstructure pour optimiser leurs propriétés dans le but de réaliser des AR très hautes performances pour le visible +NIR et le MWIR.

Cette thèse se caractérise par une approche pluridisciplinaire tant académique qu'industrielle. Ainsi bien que cette thèse se soit déroulée majoritairement à l'institut P' les travaux présentés dans ce manuscrit sont le résultat d'une collaboration étroite avec Safran E&D Saint-Benoît et l'institut IMEYMAT de l'université de Cadix.

Le premier chapitre présente une comparaison approfondie par simulation analytique des différentes approches envisageables pour élaborer des traitements AR pour le visible +NIR sur différents verres et le MWIR sur silicium. Ce chapitre permet notamment d'évaluer les performances en transmission et le gain théorique d'AR à matériaux fictifs comparé aux AR classiques. Ces simulations optiques constitueront un guide des épaisseurs et propriétés optiques à obtenir pour la réalisation d'AR hautes performances.

Le deuxième chapitre constitue un bref état de l'art visant à présenter les processus de croissance des films OAD. On s'intéresse notamment aux mécanismes impactant les propriétés optiques des films minces.

Le troisième chapitre vise à présenter les moyens de caractérisations optiques (ellipsométrie et spectrophotométrie) ainsi que les modèles optiques utilisés (analytique et éléments finis). D'autre part, les phénomènes optiques induits par les nanostructures formées par OAD sont exposés.

Le quatrième chapitre constitue une étude des propriétés optiques des films OAD monocouches, préalable à la réalisation d'AR, en lien avec les caractérisations microstructurales précises effectuées. Cette analyse permet de mettre en avant la présence d'anisotropie ainsi que de gradient de porosité. Ces observations constituent une base pour établir un modèle optique permettant de reproduire avec précision les mesures optiques des couches OAD effectuées, nous renseignant par la même occasion sur leurs propriétés microstructurales. Une conclusion visant à étudier l'impact de ces propriétés spécifiques aux couches OAD sur l'élaboration d'AR est établie.

Le cinquième chapitre présente l'élaboration et les performances optiques d'AR élaborés par OAD. Une comparaison précise des performances avec les AR existants et les AR en cours de développement comme les Moth's eyes est effectuée. Une étude du niveau de maturité de la méthode est présentée accompagnée de pistes visant à améliorer l'intégration d'AR OAD aux contraintes industrielles.

Au risque de surprendre le lecteur, la conclusion de cette thèse vise à synthétiser les résultats obtenus et ouvre également sur quelques perspectives envisageables d'après les travaux réalisés comme l'amélioration de lames dichroïques ou de filtres interférentiels.

Chapitre 1 : Traitements antireflets

"Bienheureux les fêlés car ils laisseront passer la lumière" M. Audiard

Chapitre 1 : Traitements antireflets

Table des matières

Chapitre 1 : Traitements antireflets **17**

Introduction **19**

1.1 Rappels d'optique et fonctionnement d'un antireflet **19**

1.1.1 Indice optique 19

1.1.2 Réflexion et transmission à une interface 21

1.2 Traitement antireflet pour un large domaine spectral **23**

1.2.1 Traitement antireflet monocouche 23

1.2.2 Traitement antireflet multicouche 25

1.2.3 Traitement antireflet à gradient d'indice continu 26

1.2.4 Traitement antireflet à gradient d'indice en multicouche 28

1.3 Comparaison des différents traitements et discussion **29**

1.3.1 Performances des différents traitements AR sur verre bas indice (BK7 n= 1.51) sur la gamme [400-1800nm] 30

1.3.1.1 Traitement antireflet en monocouche 30

1.3.1.2 Traitement antireflet en multicouche bas indice/haut indice 31

1.3.1.3 Traitement antireflet à gradient d'indice continu 32

1.3.1.4 Traitement antireflet à gradient d'indice discret 33

1.3.1.5 Récapitulatif des traitements AR sur verre bas indice (BK7) : choix de la méthode d'élaboration 34

1.3.2 Traitement antireflet sur substrat à haut indice ($SNPH_2$ n=1.88) sur la gamme [400-1800nm] 35

1.3.3 Traitement antireflet infrarouge sur silicium (n= 3,54) sur la gamme [3.7µm-4.8µm]. 36

Synthèse **38**

Points clés **39**

Bibliographie **40**

Introduction

La lumière est une onde électromagnétique qui transporte de l'information et de l'énergie sans déplacement de matière. La collecte de cette onde est un point clé de la majorité des technologies d'observation et de communication, mais également de production énergétique, et ce pour une grande variété de domaines spectraux. Ce travail de thèse s'intéresse à des éléments de base de ces technologies : les lentilles ou les hublots qui permettent de capter et diriger la lumière. Les domaines spectraux visés dans cette étude sont : i) le visible + le NIR (NearInfraRed), correspondant à des longueurs d'onde allant de 400nm à 1800nm, et ii) une partie de l'infrarouge MWIR (Mid-Wavelength InfraRed), correspondant à des longueurs d'onde allant de 3µm à 5µm. L'amélioration de ces systèmes optiques passe par une amélioration de la transmission optique de ses composants. Augmenter la transmission à travers ces composants revient à diminuer les autres phénomènes tels que la réflexion aux interfaces et la diffusion. Bien sûr, les matériaux (diélectrique ou semi-conducteur) à privilégier pour ces applications doivent également présenter une zone de forte transparence sur la plage spectrale visée pour limiter au maximum les phénomènes d'absorption.

Les traitements antireflets (AR) sont depuis longtemps connus et utilisés pour supprimer les réflexions dans de nombreux domaines applicatifs tels que l'industrie ophtalmique, le photovoltaïque et/ou augmenter la transmission aux interfaces, pour les systèmes d'imagerie (caméra, appareil photo)… Ces traitements ont de très bonnes transmissions mais ils sont limités à des domaines spectraux relativement étroits au contraire de ceux visés dans le cadre de cette thèse. L'objectif de nos travaux est donc de développer des AR très haute performance non seulement en niveau de transmission mais aussi en largeur de gamme spectrale et pour des angles d'incidence élevés. Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les principaux traitements existants avant de décrire la méthode que nous avons privilégiée.

1.1 Rappels d'optique et fonctionnement d'un antireflet

1.1.1 Indice optique

En optique des matériaux, la grandeur physique fondamentale est l'indice de réfraction n. C'est en effet cette grandeur qui gouverne tous les phénomènes optiques se produisant au sein du matériau (absorption) mais aussi à l'interface entre deux milieux comme la transmission, la réflexion et la réfraction. L'indice de réfraction, grandeur sans dimension et complexe (dans le cas général), est définie comme étant le rapport entre la célérité de la lumière dans le vide et dans le matériau [1] :

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.1)$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide et v la vitesse de la lumière dans le matériau. La plus connue des formules utilisant cette grandeur physique est la 3ème loi de Snell-Descartes. Selon cette loi, un rayon incident caractérisé par un angle d'incidence θ_1 : dans un milieu d'indice n_1 sera réfracté (Figure 3) dans un milieu d'indice n_2 selon un angle θ_2 tel que :

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 \quad (1.2)$$

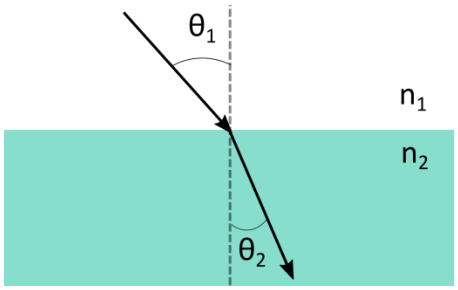

Figure 3 Schéma représentant la réfraction de la lumière à une interface optique

L'indice d'un milieu varie avec la longueur d'onde (exemple du verre Figure 4.a). Ce phénomène, appelé dispersion, est notamment à l'origine de la décomposition du spectre de la lumière par un prisme (Figure 4.b) ainsi qu'aux aberrations chromatiques que tout instrument optique se doit de corriger [1].

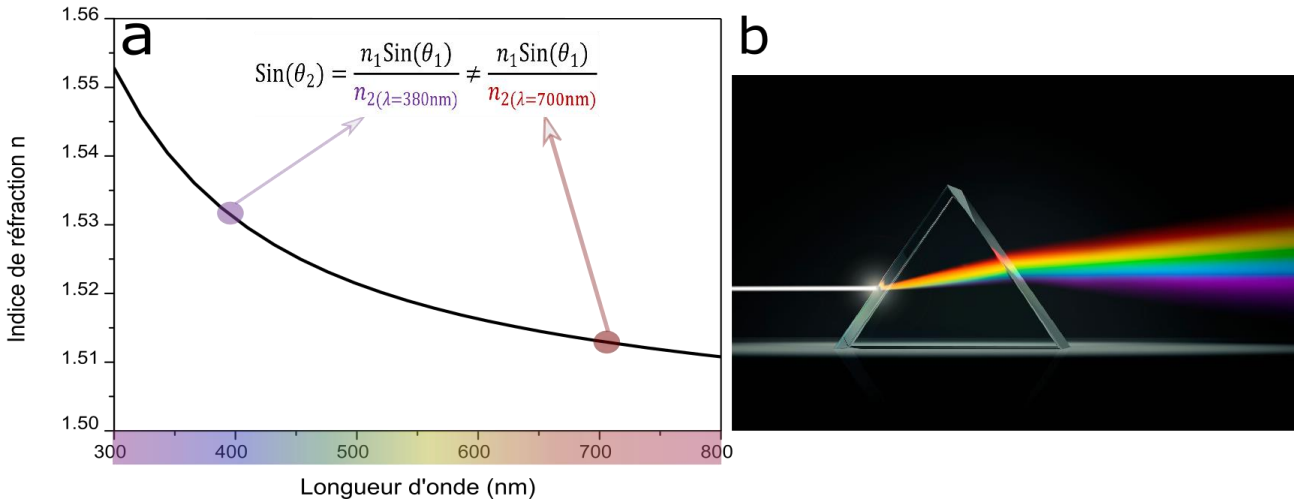

Figure 4 (a) Loi de dispersion du verre dans le domaine du visible (b) Décomposition de la lumière blanche par un prisme

À titre d'exemple, la loi de dispersion d'un verre (Figure 4.a) montre qu'aux courtes longueurs d'onde (λ=380nm pour la couleur violette), l'indice est supérieur à celui des grandes longueurs d'onde (λ=700nm, couleur rouge). L'angle de réfraction de chacun de ces rayonnements dans le verre sera donc différent comme mis en évidence dans l'exemple classique du prisme présenté en Figure 4.b.

Comme déjà évoqué, tous les matériaux utilisés dans ce travail devront bien sûr être le plus transparent possible dans le domaine spectral visé. L'indice de réfraction est alors purement réel sur cette zone. Dans le cas plus général d'un matériau non transparent, absorbant une partie de la lumière, l'indice optique est complexe :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (1.3)$$

où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Via la loi de Beer-Lambert [1]–[3], ce coefficient permet de quantifier l'absorption A, rapport de l'intensité absorbée I_f sur l'intensité incidente après traversée d'une épaisseur e d'un matériau d'indice ñ à la longueur d'onde λ :

$$A = e^{\frac{-2\pi ke}{\lambda}} \quad (1.4)$$

Ceci confirme que pour atteindre une très bonne transparence il est nécessaire que le coefficient d'extinction k soit nul. Du fait de ces différentes propriétés, les matériaux utilisés pour la fabrication de fenêtres optiques devront présenter un coefficient d'extinction le plus faible possible sur la gamme spectrale visée.

1.1.2 Réflexion et transmission à une interface

Dans ce paragraphe, nous considérons une interface séparant deux milieux : le premier d'indice n_1, le second d'indice n_2. Nous considérons également une onde plane d'intensité I_0 se propageant avec un angle d'incidence θ_1 dans le milieu 1 et donc avec un angle d'incidence θ_2 dans le milieu 2 vérifiant l'équation (1.2). Les équations de Fresnel permettent de décrire le coefficient de réflexion en amplitude (r) et le coefficient de réflexion en intensité (R) de l'onde [1] :

$$R = \frac{I_{R0}}{I_0} = r^2 = \left(\frac{n_1\mathrm{Cos}(\theta_1) - n_2\mathrm{Cos}(\theta_2)}{n_1\mathrm{Cos}(\theta_1) + n_2\mathrm{Cos}(\theta_2)}\right)^2 \quad (1.5)$$

Ce qui donne en incidence normale :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \quad (1.6)$$

De même pour la transmission, le coefficient de transmission en amplitude (t) et le coefficient de transmission en intensité (T) de l'onde[1] s'exprime par :

$$T = \frac{I_{T0}}{I_0} = t^2 = \left(\frac{2n_1\mathrm{Cos}(\theta_1)}{n_1\mathrm{Cos}(\theta_1) + n_2\mathrm{Cos}(\theta_2)}\right)^2 \quad (1.7)$$

Ce qui donne en incidence normale :

$$T = \left(\frac{2n_1}{n_1+n_2}\right)^2 \quad (1.8)$$

Dans le cas d'un composant optique complet, le système présente deux interfaces optiques mettant en jeu deux réflexions (Figure 5) : I_{R0} due à la première interface et I_{R1} due à la deuxième interface. On comprend l'intérêt d'appliquer des traitements AR sur les deux faces et ceci est d'autant plus important lorsqu'il s'agit d'optimiser un système optique complet avec un nombre important de composants optiques et donc un nombre importants d'interfaces. Certains systèmes complexes développés à Safran Electronics & Défense comportent jusqu'à 16 composants optiques soit 32 dioptres pour lequels une partie non négligeable du rayonnement incident est perdue.

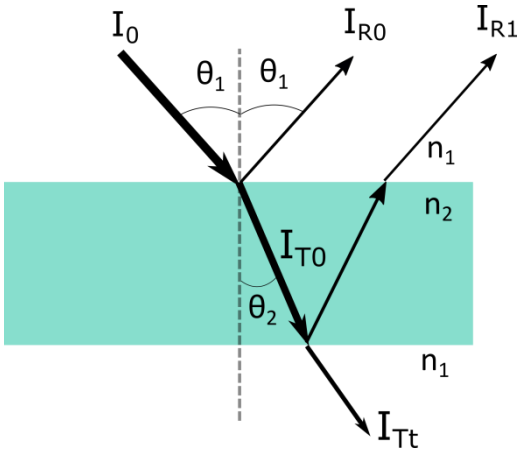

Figure 5 Principe de réflexions et transmission d'un composant optique

L'équations (1.6) montre que plus l'indice de la lentille utilisé sera grand plus la réflexion sera grande. Ainsi dans le cas d'un rayonnement provenant de l'air (n_1=1) et arrivant sur un verre sodocalcique classique (n_2=1.5), il y a 4% de réflexion à l'interface alors qu'il y a environ 30% de réflexion à dans le cas du silicium (n_2=3.45). Etant donné la durée entre les trains d'onde de rayonnement incident et la forte épaisseur du composant optique (quelques mm), il est à ce stade intéressant de noter que les ondes issues des faces avant et arrière de ce substrat sont incohérentes et ce sur la globalité du domaine envisagé du visible et infrarouge moyen [350nm-50µm]. Aucun phénomène d'interférences ne peut être observé [1], [4] entre ces deux ondes, contrairement aux cas de films minces déposés sur substrats, cas maintes fois rencontrés dans la suite de cette étude.

Les traitements AR ont dans notre cas pour objectif de minimiser ces réflexions en vue d'augmenter la transmission. La Figure 5 permet en effet de mettre en évidence que ces réflexions provoquent mécaniquement des pertes de transmission. Pour un milieu non absorbant, la transmission peut ainsi s'écrire :

$$T_t = \frac{I_{Tt}}{I_0} = 1 - \frac{I_{R0}}{I_0} - \frac{I_{R1}}{I_0} \quad (1.9)$$

1.2 Traitement antireflet pour un large domaine spectral

Différentes approches existent pour supprimer la réflexion via la réalisation d'un traitement antireflet. On s'attache dans cette partie à décrire leur principe de fonctionnement.

1.2.1 Traitement antireflet monocouche

Dès le début du 20ème siècle des méthodes chimiques, consistant en une attaque acide de la surface, ont été utilisées pour la fabrication d'AR [4]. C'est seulement après l'amélioration des méthodes de dépôt PVD vers les années 1930, que l'utilisation d'AR va se généraliser. À cette période, on voit également se développer les formalismes permettant d'optimiser le design d'AR pour une monocouche [4].

Ce type de traitement est basé sur l'ajout d'une interface optique supplémentaire en surface du substrat créant de multiples réflexions. Pour plus de clarté, la Figure 6 montre l'exemple de l'incidence oblique mais, par souci de simplicité, les calculs sont effectués en incidence normale. Le principe d'un AR monocouche est de créer des interférences destructives entre les ondes réfléchies pour annuler l'amplitude résultante.

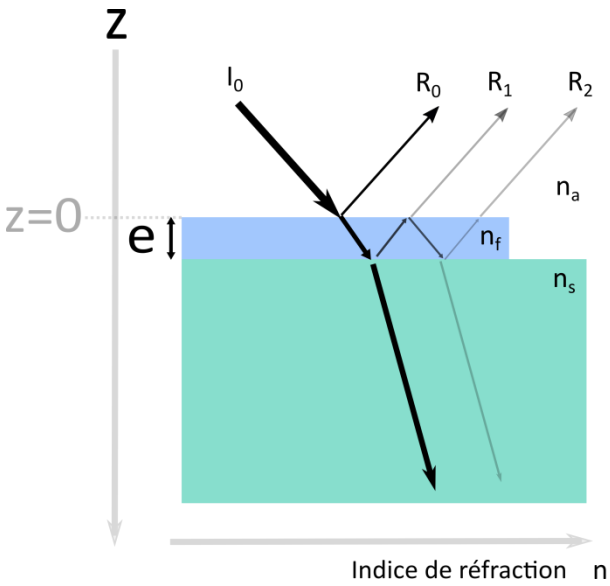

Figure 6 Schéma de principe d'un antireflet en monocouche

Considérons une onde monochromatique de longueur d'onde λ se propageant selon l'axe z, dans l'air (n_a=1) en incidence normale vers un substrat semi infini (n_s). Supposons également la présence, sur la surface du substrat, d'un film mince d'épaisseur e et d'indice n_f. Si l'origine de l'axe z est prise à l'interface air/film, l'amplitude complexe du champ électrique de cette onde en ce point (z=0) s'écrit :

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (1.10)$$

Où E_0 est l'amplitude de l'onde et ω la pulsation de l'onde.

En pratique, les coefficients de réflexion calculés à partir de l'équation de Fresnel (1.5) sont faibles. Il est alors simple de démontrer qu'à partir du troisième rayon réfléchi (R_2), l'amplitude de ces rayons est négligeable. Le système interférentiel en réflexion est donc limité à deux ondes R_0 et R_1.

En z=0, l'amplitude du premier faisceau réfléchi R_0 est alors :

$$\mathrm{r}_0 = r_{af} E_0 \mathrm{e}^{i\omega t} \quad (1.11)$$

Où r_{af} est le coefficient de réflexion air/film.

En ce même point, l'amplitude de R_1 est quant à elle égale à :

$$\mathrm{r}_1 = t_{af} r_{fs} t_{fa} E_0 \mathrm{e}^{i(\omega t + \frac{2\pi\delta}{\lambda})} \quad (1.12)$$

Où t_{af}, r_{fs}, t_{fa} sont respectivement les coefficients de transmission air/film, de réflexion substrat/film et de transmission film/air. Dans le cas de l'incidence normale, la différence de marche δ est :

$$\delta = 2n_f e \quad (1.13)$$

L'épaisseur e de film étant faible (de l'ordre de la centaine de nm), les deux rayonnements réfléchis restent cohérents. Ce sont leurs amplitudes qui doivent être sommées et un phénomène d'interférences peut donc être observé[1], [4]. L'amplitude résultante du faisceau s'écrit donc[4], [5] :

$$\mathrm{r}_t = E_0 \mathrm{e}^{i\omega t} \left(r_{af} + t_{af} r_{fs} t_{fa}\, \mathrm{e}^{\left(\frac{i2\pi\delta}{\lambda}\right)} \right) \quad (1.14)$$

En considérant $t_{af}\, t_{fa} \approx 1$, cette amplitude peut s'écrire :

$$\mathrm{r}_t = E_0 \mathrm{e}^{i\omega t} \left(r_{af} + r_{fs}\, \mathrm{e}^{\left(\frac{i2\pi\delta}{\lambda}\right)} \right) \quad (1.15)$$

L'amplitude de l'onde réfléchie sera donc nulle uniquement pour :

$$r_{af} + r_{fs}\, \mathrm{e}^{\left(\frac{i2\pi\delta}{\lambda}\right)} = 0 \text{ c'est-à-dire } r_{af} = r_{fs} \text{ et } \mathrm{e}^{\left(\frac{i2\pi\delta}{\lambda}\right)} = -1 \quad (1.16)$$

On en déduit :

$$\frac{n_a - n_f}{n_a + n_f} = \frac{n_f - n_s}{n_f + n_s} \text{ et donc } n_f = \sqrt{n_a n_s} \quad (1.17)$$

$$\text{et } \frac{4\pi n_f e}{\lambda} = (2p+1)\pi \text{ et donc } e = \frac{(2p+1)\lambda}{4n_f} \text{ avec p entier } (1.18).$$

Il est ainsi possible, théoriquement, de définir l'épaisseur et l'indice d'une monocouche permettant de supprimer totalement la réflexion pour une longueur d'onde donnée. Par exemple, pour supprimer la réflexion du verre (n=1,50) à la longueur d'onde λ=600nm, il est nécessaire d'avoir une épaisseur (pour le premier ordre) de 150nm et un indice d'environ 1.22. Ce traitement permet de supprimer la réflexion uniquement pour une longueur d'onde donnée et ses harmoniques suivant la relation (1.18). Les traitements AR monocouche montrent donc leurs limites pour supprimer la réflexion sur un large domaine de longueurs d'onde.

1.2.2 Traitement antireflet multicouche

En reprenant le principe des interférences destructives créées par l'antireflet monocouche mais en multipliant les interfaces optiques, il est possible de diminuer la réflexion et d'élargir le domaine de basse réflectivité. Les interférences sont créées entre les couches en alternant des films minces de haut et bas indice comme représenté sur la Figure 7. Les indices et épaisseurs sont choisis pour maximiser les interférences destructives entre les différentes réflexions (R_0, R_1, R_2 …) pour le domaine spectral souhaité. D'une manière générale, l'efficacité de l'empilement est améliorée en augmentant le nombre de couches et l'écart entre les indices de deux films minces successifs [5].

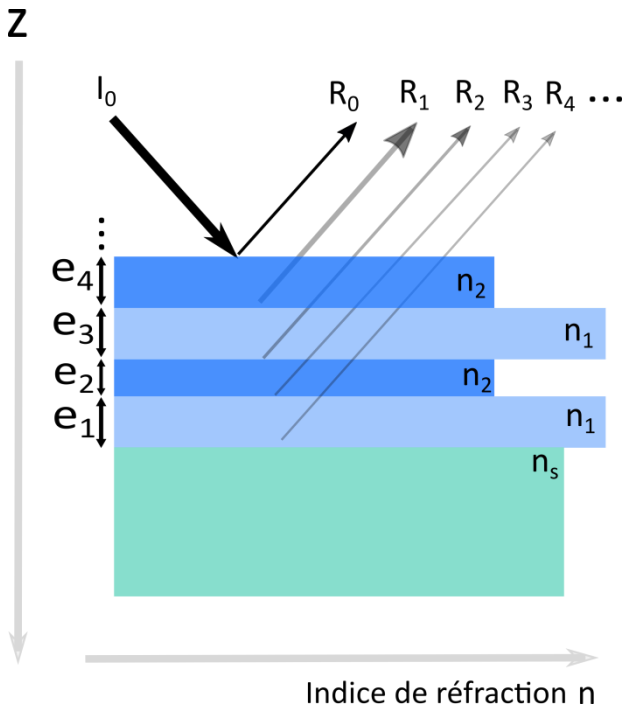

Figure 7 Schéma de principe d'un empilement multicouche

L'optimisation d'un tel empilement est non triviale et nécessite un processus itératif réalisé numériquement grâce à des logiciels comme par exemple Essential Macleod© [4], [6], [7]. Numériquement, il est

en effet possible de décomposer les différentes réflexions et interférences entre les couches et calculer la transmission et la réflexion résultantes. Le principe de l'algorithme d'optimisation est le suivant : après avoir défini différents paramètres initiaux comme le nombre de couches, les matériaux utilisés et la gamme spectrale d'optimisation, le logiciel itère, pas à pas, l'épaisseur des différents matériaux. A chaque pas, l'algorithme calcule l'écart entre la réflexion de l'empilement et la réflexion cible (imposée nulle pour les AR). L'algorithme est conçu pour converger vers un minimum de cet écart. L'inconvénient de cette approche réside dans le fait qu'il est possible de converger vers une solution constituant un minimum local assez différent de la solution optimale [4].

Dans la pratique, l'élaboration de multicouches ciblées par les logiciels peut poser d'autres problèmes. Outre ceux dus à la reproductibilité des matériaux ou la maîtrise des épaisseurs, empiler un trop grand nombre de couches peut poser des problèmes notamment de stabilité mécanique. Pour garantir l'adhérence des différents films minces, il est nécessaire d'utiliser des couches ayant une bonne affinité entre elles [4]. Les matériaux ne sont donc pas tous interchangeables. Enfin, ce type de traitement est optimisé en incidence normale mais les performances sont très vites détériorées pour des incidences obliques [5]. L'AR multicouche permet donc d'obtenir, dans une certaine mesure, un bas niveau de réflectivité, mais reste inadapté pour les très larges gammes de longueur d'onde [5], [8] et pour des angles d'incidence élevés.

1.2.3 Traitement antireflet à gradient d'indice continu

Dès 1879, en observant le comportement de la lumière à l'entrée de l'atmosphère, Lord Rayleigh a pu montrer qu'une transition graduelle d'indice entre deux interfaces permettait de réduire drastiquement la réflexion sur un large domaine spectral [9]. Cependant, ce n'est que récemment avec l'amélioration des méthodes de nanostructuration, que les traitements antireflets à gradient d'indice ont démontré un intérêt certain [10]–[14]. Ce type de traitement repose sur la réalisation en surface d'une variation graduelle d'indice allant de l'indice du substrat à celui du milieu extérieur [10] comme représenté sur la Figure 8.

.

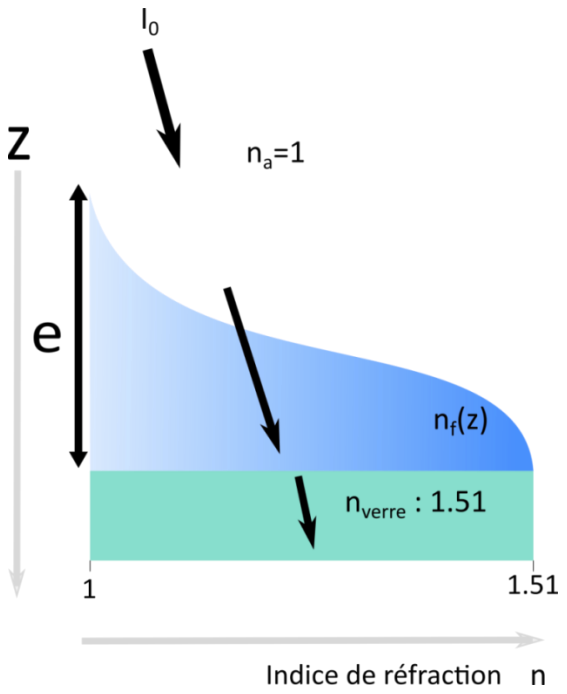

Figure 8 Schéma de principe d'un traitement AR à gradient d'indice avec un profil d'indice quintic

Le profil de ce gradient joue un rôle déterminant dans la suppression de la réflexion. Pour optimiser ce profil, une approche numérique semblable à celle décrite dans le paragraphe précédent a, dans un premier temps, été utilisée [10]. En présupposant une couche d'épaisseur supérieure à la longueur d'onde maximale, cette étude a démontré la quasi-suppression de la réflexion d'un substrat en verre en utilisant un profil d'indice dit "quintic" car basé sur une fonction d'ordre 5 [10] :

$$n(z,\lambda) = n_a + (n_s(\lambda) - n_a)(10z^3 - 15z^4 + 6z^5) \quad (1.19)$$

Dans le cas du verre, n_s=1.51, le profil du gradient d'indice quintic est tracé sur la Figure 8. Le gradient est caractérisé par une progression continue de l'indice de la valeur d'indice de l'air jusqu'à la valeur d'indice du substrat.

Plus récemment, K.H Kim et Q.H Park ont démontré qu'il est possible de déterminer analytiquement le profil du gradient d'indice et la loi de dispersion du matériau utilisé, permettant de supprimer parfaitement la réflexion entre deux milieux optiques et ce quelle que soit l'épaisseur du gradient [15]. On peut ainsi exprimer la valeur de l'indice n en fonction de la variable d'espace z, pour toute longueur d'onde par la relation suivante :

$$n(z,\lambda) = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\left(4 - \frac{6(e-2z)\lambda^2(\sqrt{n_a}-\sqrt{n_s})\left((3e-2z)z^2\sqrt{n_a}+(e-z)^2(e+2z)\sqrt{n_s}\right)^3}{e^{12}\pi^2 n_a^2 n_s^2}\right)}{4c^2\mu_0\left(\frac{1}{\sqrt{n_a}} + \frac{z^2(-3e+2z)\left(\frac{1}{\sqrt{n_a}} - \frac{1}{\sqrt{n_s}}\right)}{e^3}\right)^4}} \quad (1.20)$$

Où e est l'épaisseur totale du gradient, λ la longueur d'onde, n_a l'indice du milieu extérieur, n_s l'indice du substrat, c la vitesse de la lumière dans le vide, ε_0 la permittivité du vide et μ_0 la perméabilité du vide.

Bien que plus lourde que la relation précédente, cette relation permet de calculer le profil d'indice et la loi de dispersion associée pour n'importe quelle épaisseur de gradient et indice du substrat. Les calculs résumés dans l'annexe 1 démontrent que le « cahier des charges » imposé au matériau pour un AR idéal n'est en accord avec les potentialités des bâtis de dépôts actuels que pour une épaisseur e du gradient suffisamment importante (e=2000 nm dans l'exemple de l'annexe). Cette formule permet de déterminer à la fois l'épaisseur optimale et le profil optimal du gradient d'indice pour supprimer la réflexion.

1.2.4 Traitement antireflet à gradient d'indice en multicouche

En 2007 Xi, Schubert *et al.* ont proposé une méthode par dépôt de couches discrètes s'approchant d'un gradient d'indice [16]. Cette approche bénéficie des effets cumulés du gradient d'indice et d'interférences entre les couches [17]. Comme dans le cas d'un traitement interférentiel, il est en effet possible d'optimiser l'épaisseur des couches pour créer des interférences destructives. Il est également possible d'optimiser leurs indices de réfraction pour s'approcher d'un gradient d'indice permettant de supprimer la réflexion sur une large gamme. La structure d'un tel design optique est présentée Figure 9. Dans le cadre de cette thèse, c'est cette approche qui a été privilégiée, notamment à cause des moyens expérimentaux à notre disposition qui restent les mêmes que ceux utilisés pour les AR optiques classiques.

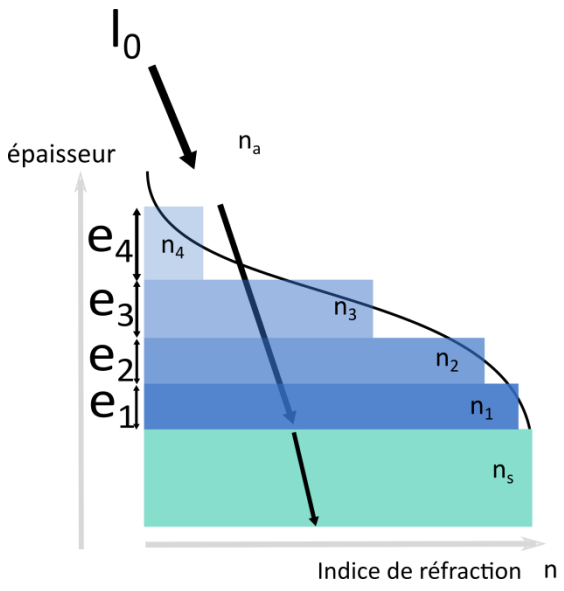

Figure 9 Principe d'un antireflet à gradient d'indice en multicouche

Pour optimiser les performances, nous avons suivi le processus suivant : les indices sont définis dans un premier temps pour coller au mieux au gradient d'indice parfait, en fonction du nombre de couches souhaité. On fait ensuite varier par processus itératif les épaisseurs et les indices pour maximiser les interférences destructives comme décrit dans le paragraphe 1.2.1. L'optimisation des paramètres est effectuée par la méthode de Nelder-Mead avec le logiciel Scout [18]. Il est important de noter que, contrairement à l'optimisation des AR interférentiels classiques, on fait varier l'indice des différentes couches. A noter également qu'en augmentant le nombre de couches le traitement est amélioré puisque l'on s'approche du gradient parfait. Cette méthode nous permet de nous assurer que la solution optimale a été trouvée et non une solution correspondant à un minimum local de l'écart entre la simulation et la transmission parfaite.

1.3 Comparaison des différents traitements et discussion

La réalisation des traitements optiques se fait de façon classique par dépôt, le plus souvent PVD, d'une couche mince d'épaisseur e allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Les techniques de dépôt actuelles permettent de contrôler très précisément l'épaisseur des films minces. En revanche, les indices de réfraction de ces couches minces sont inhérents aux matériaux utilisés. De manière classique, toutes les valeurs d'indices ne sont donc pas accessibles et seules quelques valeurs discrètes d'indices correspondant à certains matériaux sont disponibles. À titre d'exemple la valeur d'indice accessible la plus faible est celle du MgF_2 (n=1,37 à λ=800nm) [16] très supérieure à certaines valeurs évoquées dans le paragraphe précédent. La réalisation de gradients d'indices également évoquée dans le paragraphe 1.2 impose la mise en œuvre de techniques d'élaboration nouvelles pour coller au mieux aux profils d'indices optimaux discutés précédemment et permettant de passer avec le moins de discontinuités possibles, de l'indice du substrat à celui de l'air (n=1). C'est l'objectif principal de cette thèse et la technique d'élaboration qui a été choisie est l'évaporation thermique en incidence rasante qui, comme nous le verrons, donne la possibilité d'accéder à une très large gamme de nouveaux indices. Ces indices seront obtenus via un contrôle précis de la porosité des films (théorie des milieux effectifs entre air et matériau évaporé). L'objectif de ce paragraphe est de comparer les performances des AR réalisés selon les différentes approches précédemment présentées en distinguant les traitements réellement conçus avec des matériaux existants de ceux potentiellement envisageables grâce à cette technique nouvelle (indices fictifs).

On s'intéressera tout d'abord à la réalisation d'AR sur la gamme de longueur d'onde étendue [400-1800nm] dans le cas d'un verre standard (type BK7), considéré comme ayant un indice bas, puis sur un

verre "haut indice" (S-NPH2) notamment utilisé dans des dispositifs de Safran Electronics & Defense. Notons que la largeur de cette gamme, caractérisée via l'écart relatif, est importante :

$$\sigma_{[400-1800nm]} = \frac{\lambda_{max}-\lambda_{min}}{\lambda_{moy}} = 127\% \quad (1.21)$$

On s'intéressera ensuite aux AR sur la bande infrarouge [3,7-4,8µm] avec un substrat de silicium. A ce stade, notons que la largeur de gamme visée pour le visible étendu est bien supérieure à celle de l'infrarouge $\sigma_{[3,7-4,8\mu m]} = 25\%$. Par conséquent, les performances moyennées sur la globalité des gammes spectrales seront inévitablement meilleures dans l'infrarouge que dans le visible étendu.

Enfin, quel que soit l'AR considéré (visible étendu ou infrarouge), les traitements seront appliqués sur pour supprimer la réflexion sur les deux faces du substrat.

1.3.1 Performances des différents traitements AR sur verre bas indice (BK7 n= 1.51) sur la gamme [400-1800nm]

Pour ces AR et par souci de simplicité, tous les indices sont indiqués à la longueur d'onde de 800nm.

1.3.1.1 Traitement antireflet en monocouche

Pour ce type de verre, on a pu montrer (§1.2.1) que l'indice fictif idéal d'un AR monocouche était de 1.22. Le matériau réel dont l'indice est le plus proche de 1.22 est le MgF_2 d'indice n=1,37. Les performances en transmission de ces deux types d'AR (réels et fictifs) sont comparées en Figure 10. L'utilisation d'un indice fictif de 1.22 permettrait d'améliorer la transmission moyenne sur la gamme [400-1800nm] de 96,14% à 97,54% soit un gain de 1,4% pour deux faces.

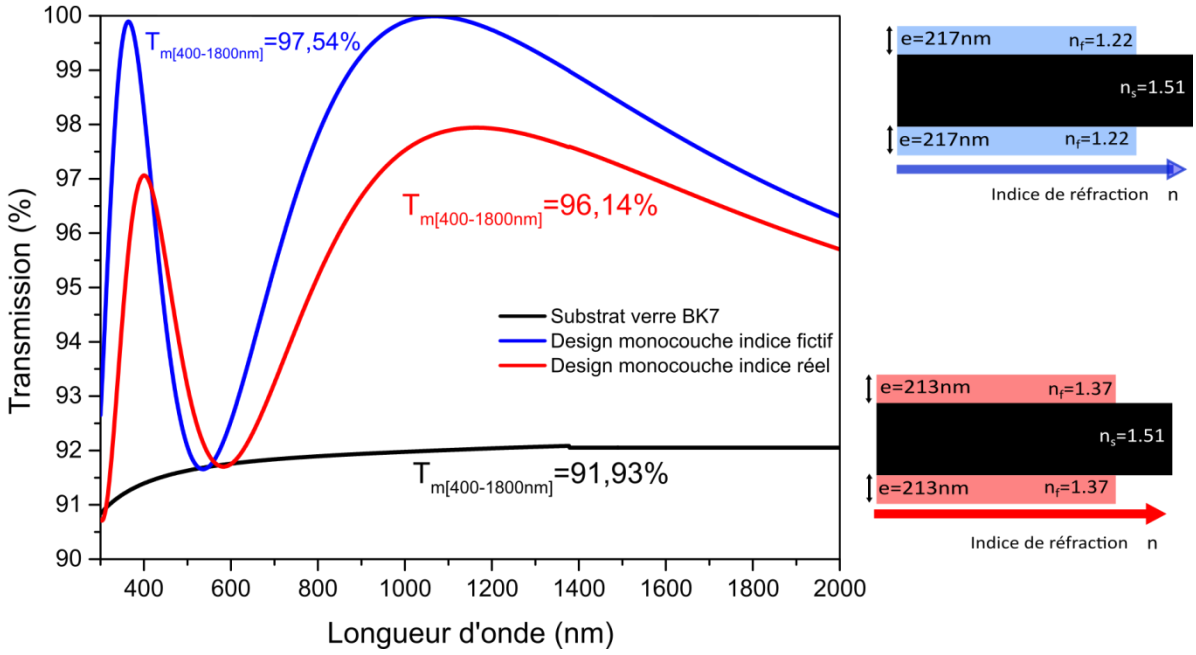

Figure 10 Spectres de transmission simulée d'antireflets monocouches à indice fictif et réel sur un substrat de verre BK7 accompagnés de leurs designs

1.3.1.2 Traitement antireflet en multicouche bas indice/haut indice

Pour ce type d'AR, le calcul de l'empilement fictif optimal conduit à un indice bas égal à n=1,08 et un indice haut égal n=1,78. Sur la Figure 11, nous comparons la performance en transmission de cet AR à celle obtenue d'une part avec un AR de même type mais réel (SiO_2 (n=1,45) et TiO_2 (n=2,20)) et d'autre part avec une monocouche à indice fictif et optimal (n=1,22).

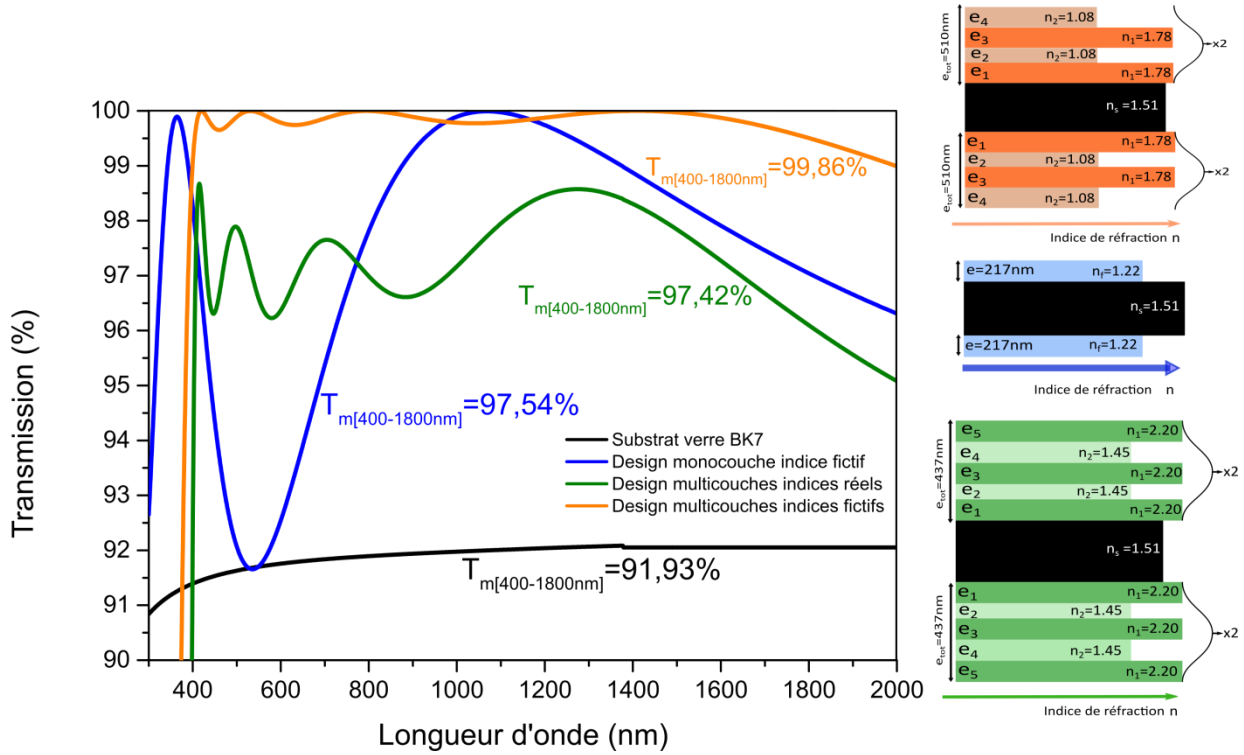

Figure 11 Spectres de transmission simulée d'antireflets monocouche à indice fictif et multicouche à indices fictifs et réels sur un substrat de verre BK7 accompagnés de leurs designs

On constate sur cette Figure 11 que la transmission moyenne de la simple monocouche à indice fictif (97,54%) est supérieure à celle de la multicouche interférentielle à indices réels (97,42%). On voit là l'enjeu de l'élaboration de ces nouveaux matériaux susceptibles de présenter des indices eux aussi nouveaux.

On constate également que la transmission moyenne de la multicouche à indices fictifs (99.86%) est quant à elle nettement supérieure à celle de la monocouche à indice fictif (97,54%) et à celle de la multicouche interférentielle à indices réels (97,42%). Que les indices soient réels ou fictifs, les AR multicouche restent donc plus performants que les AR monocouche.

1.3.1.3 Traitement antireflet à gradient d'indice continu

On rappelle que ce type de traitement consiste en une variation continue d'indice du substrat à celui de l'air. Il est donc par essence basé sur des matériaux fictifs. Nous avons jugé intéressant de comparer les performances de tels AR en fonction du profil choisi : linéaire, parabolique ou tiré du gradient parfait (cf annexe 1). Nous rappelons que dans cette annexe 1, nous avons démontré que de tels AR ne conjuguent faisabilité et efficacité que si leurs épaisseurs sont suffisamment importantes. Nous avons donc choisi une épaisseur de gradient égale à 2µm pour garantir la faisabilité éventuelle de matériaux constituant le gradient. Ce dernier a été défini comme un mélange de silice (loi de dispersion connue et fixée)

et de vide. Les profils d'indice considérés sont ainsi proches de ceux susceptibles d'être élaborés via de simples profils de porosité dans la couche. Sur la Figure 12, sont donc comparées les performances en transmission de ces différents AR à gradient d'indice continu, à celle obtenue avec un AR multicouche à indices fictifs : n=1,08 et n=1,78. Pour des raisons de lisibilité, l'extrême efficacité de ce type d'AR nous amène à zoomer l'échelle des transmissions de 99% à 100%.

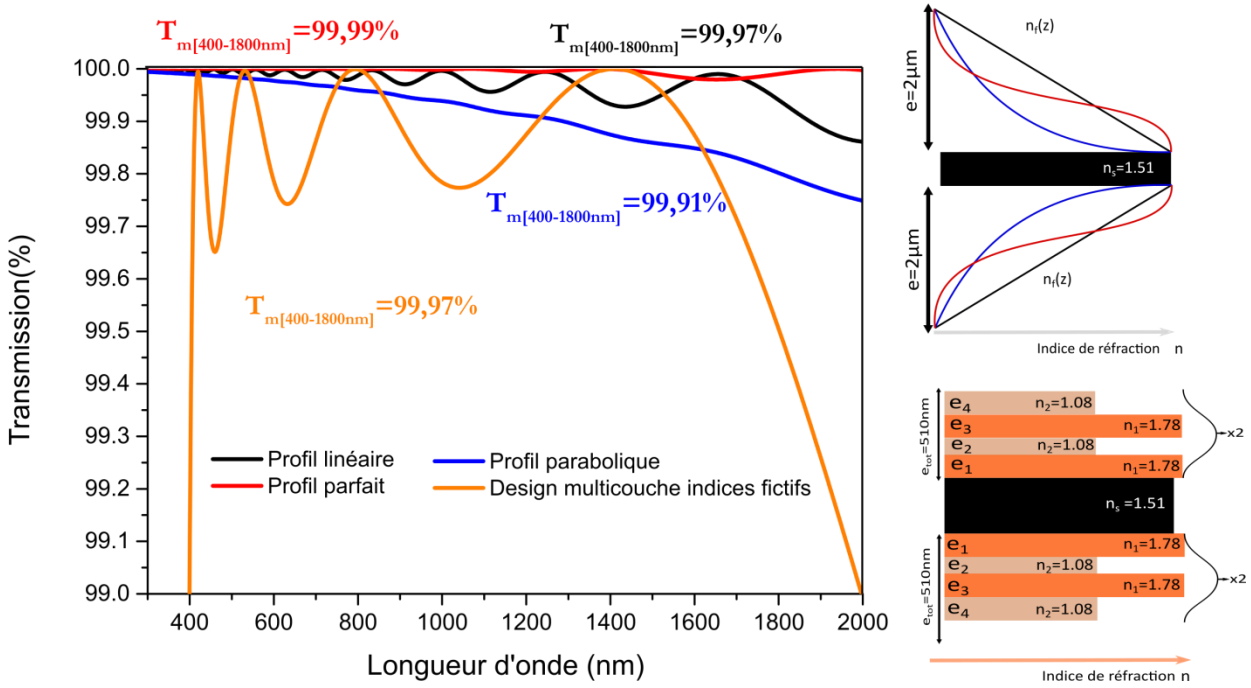

Figure 12 Spectres de transmission simulée d'AR à gradient d'indice continu d'une épaisseur de 2µm sur un substrat de verre BK7 accompagnés de leurs designs

Quel que soit le profil choisi, les valeurs de transmission obtenues par l'utilisation d'AR à gradient d'indice continu sont excellentes et meilleures que celles d'un AR multicouche à indices fictifs : n=1,08 et n=1,78. Cependant, de petites différences entre elles permettent de les classer selon les performances croissantes : le profil d'indice parabolique (99,65%), le profil linéaire (99,86%) et le profil tiré du gradient parfait (99,92%). Précisons que les 0.08% manquants par rapport à un AR parfait proviennent du choix qui a été fait de ne considérer que des lois de dispersion physiques quelle que soit la valeur de z dans la couche.

1.3.1.4 Traitement antireflet à gradient d'indice discret

Cette méthode combine l'approche interférentielle et l'approche à gradient d'indice. Nous avons simulé et optimisé par la méthode décrite dans le paragraphe 1.2.3, des AR constitués d'une bicouche et d'une tricouche utilisant des indices fictifs. La bicouche extraite consiste en la superposition de couches d'indices de 1.30 et 1.16 avec une épaisseur totale de l'empilement égale à 276nm. Quant à la tricouche, elle consiste en la superposition de couches d'indices de 1.36, 1.23 et 1.10 avec une épaisseur totale de

l'empilement égale à 404nm. Les spectres de transmission de ces deux empilements sont présentés sur la Figure 13 ainsi que ceux de la monocouche et de la multicouche interférentielle à indices fictifs.

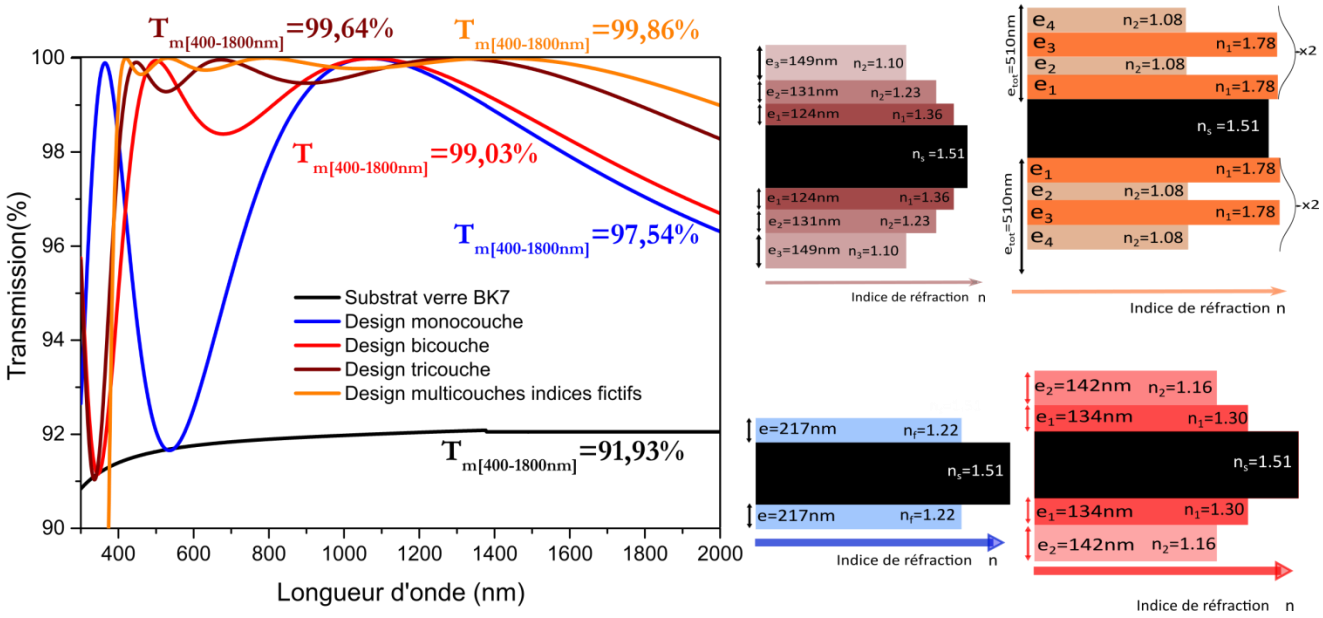

Figure 13 Spectres de transmission simulée d'AR à gradient d'indice discret sur un substrat de verre BK7 accompagnés de leurs designs

Cette Figure 13 démontre qu'en introduisant une interférence supplémentaire et un léger effet de gradient d'indice, il est possible d'améliorer assez nettement les performances de la monocouche à indice fictif : respectivement 98.99% et 99.64% de transmission pour la bicouche et la tricouche contre 97.54% pour la monocouche. Ces valeurs sont relativement proches de la transmission obtenue avec la multicouche à indices fictifs (T_m=99,86%) composée de 8 couches et de deux indices, 1.78 et 1.08.

1.3.1.5 Récapitulatif des traitements AR sur verre bas indice (BK7) : choix de la méthode d'élaboration

De manière globale, nous venons de vérifier que l'efficacité des AR augmente avec la complexité du type d'AR considéré. Quel que soit le type d'AR (monocouche, multicouche, gradient continu, gradient discret), nous venons également de démontrer l'intérêt de nouveaux indices, appelés indices fictifs dans ce chapitre. Selon les cas, ces nouveaux indices peuvent donc, soit largement améliorer les performances, soit largement limiter la complexité de l'empilement et le nombre de couches (à performance comparable). À titre d'exemple, l'introduction de ces nouveaux indices permet de passer d'une transmission moyenne de 97,42% avec un traitement AR multicouche classique à indices réels (composée de 10 couches) à une transmission moyenne de 98,99% avec un empilement moins complexe constitué d'une bicouche à indices fictifs.

Mais l'introduction de ces indices nouveaux conduit à des empilements qui peuvent être difficiles à élaborer. Il semble par exemple difficile d'envisager la croissance d'une couche d'indice 1.88 (donc relativement dense) sur une couche d'indice 1.08 (donc très poreuse). De même, bien que de nombreuses études portent sur la fabrication de gradients [12], [19]–[22] (potentiellement très performants), il reste aujourd'hui relativement compliqué d'obtenir une variation continue d'indice par un procédé industrialisable [8]. En pratique la fabrication de gradients d'indice d'épaisseur importante, en plus d'être compliquée, génère d'autres phénomènes optiques limitant la transmission du traitement [19], [23].

En conclusion, ce qui différencie les approches multicouche (indices fictifs) ou bien gradient continu (nécessairement épais) de l'approche gradient discret, c'est la faisabilité des empilements et la possibilité de transfert industriel plutôt que le niveau de performance démontré par chacune de ces approches.

La faisabilité et la moindre complexité des empilements conjuguées aux très bons niveaux de transmission affichés font que l'approche choisie dans cette thèse pour la fabrication d'AR est celle du gradient d'indice discret. Nous venons de démontrer son intérêt dans le cas du verre bas indice sur la gamme [400-1800nm]. Son intérêt est également démontré dans §1.3.2 et §1.3.3 respectivement pour le verre haut indice également sur la gamme [400-1800nm] et pour le silicium dans la gamme infrarouge [3.7-4.8µm].

1.3.2 Traitement antireflet sur substrat à haut indice ($SNPH_2$ n=1,88) sur la gamme [400-1800nm]

Pour ces AR et par souci de simplicité, tous les indices sont indiqués à la longueur d'onde de 800nm.

Suite aux conclusions du paragraphe 1.3.1.e, nous avons déterminé le design optimum d'un AR à gradient d'indice discret (indices fictifs) en se limitant à la bicouche et à la tricouche. La Figure 14 décrit les empilements obtenus et compare les performances en transmission qui s'y rattachent à celles obtenues pour un AR interférentiel à indices réels.

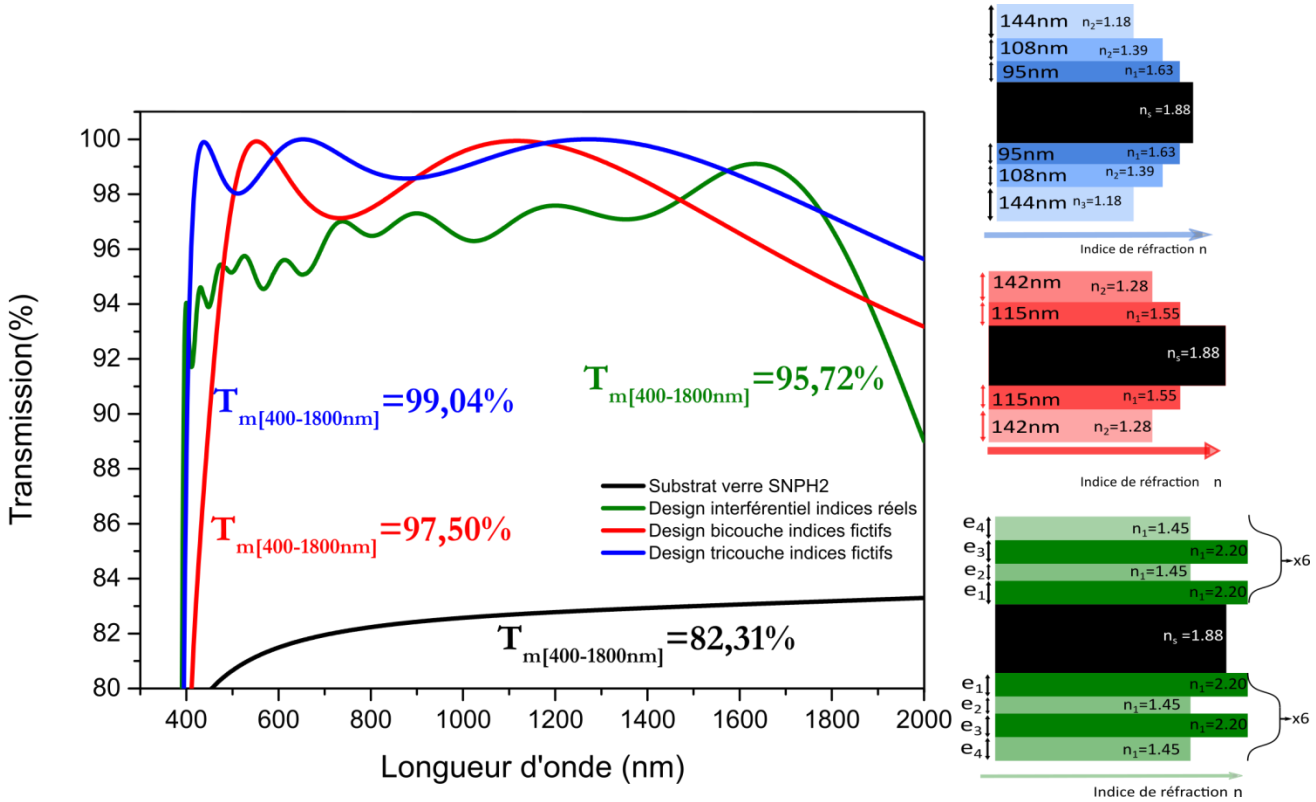

Figure 14 Spectre de transmission simulée d'AR interférentiels multicouche, d'AR à gradient d'indice discret et à gradient d'indice continu sur un substrat de verre BK7 accompagnés de leurs designs

Une bicouche à gradient d'indice discret permet donc d'améliorer les performances de 1,68% par rapport à un traitement interférentiel classique. Une tricouche permet quant à elle d'améliorer les performances de 3.32% par rapport à un traitement interférentiel classique. Dans le cas d'un substrat à haut indice, le gain apporté par l'utilisation d'un AR à gradient d'indice discret est donc très significatif. Ceci est notamment dû au fait que le contraste d'indice entre substrat et milieu ambiant est bien supérieur dans le cas d'un verre haut indice. La réflexion à éliminer est donc beaucoup plus importante.

1.3.3 Traitement antireflet infrarouge sur silicium (n= 3,54) sur la gamme [3.7µm-4.8µm].

Pour cette partie, les indices sont indiqués à la longueur d'onde de 4µm.

Pour le domaine infrarouge la transparence atmosphérique limite l'observation à quelques gammes de longueurs d'onde non absorbantes [24]. On s'intéresse ici à la réalisation d'un traitement AR sur silicium optimisé pour la gamme de longueur d'onde [3.7µm-4.8µm]. Comme pour les verres bas et haut indice, nous avons déterminé le design optimum d'un AR à gradient d'indice discret (indices fictifs) en se limitant à la bicouche et à la tricouche. La Figure 15 décrit les empilements obtenus et compare les performances en transmission qui s'y rattachent à celles obtenues pour un AR interférentiel à indices réels.

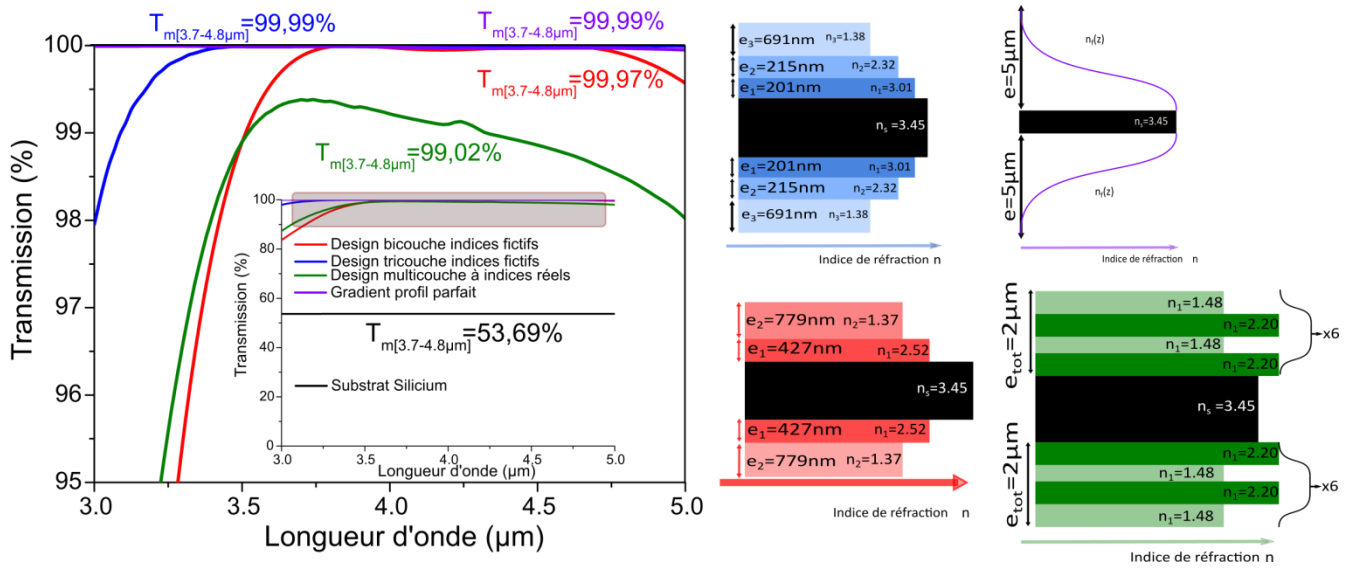

Figure 15 Spectre de transmission simulée d'AR interférentiels, d'AR à gradient d'indice discret et à gradient d'indice continu sur un substrat en silicium accompagnés de leurs designs

Pour cette gamme plus restreinte, l'utilisation d'AR interférentiel à indices réels permet d'obtenir des performances en transmission relativement bonnes (T_{moy}=99,02%). Toutefois un empilement bicouche, moins complexe, permet d'obtenir une transmission quasi parfaite (T_{moy}=99,97%) et l'ajout d'une couche supplémentaire ne génère pas de gain substantiel T_{moy}=99,99%. Il en va de même pour le gradient d'indice mais qui, pour être intéressant comparé à la bicouche, doit avoir une épaisseur minimum de 5µm.

Synthèse

Les traitements AR réalisés de façon classique par dépôt de monocouche ou multicouche montrent leurs limites dès lors qu'il s'agit d'optimiser la transmission sur une large gamme de longueurs d'onde. D'autre part, la faible quantité de matériaux transparents disponibles (notamment dans l'IR) rend difficile l'amélioration des performances de ces AR. Des AR reposant sur le principe du dépôt en surface d'un gradient d'indice continu peuvent en théorie permettre de supprimer complètement la réflexion sur une large gamme de longueur d'onde. Cependant, la réalisation de tels gradients s'avère compliquée à industrialiser. Dans cette thèse, on privilégiera donc l'approche « gradients d'indices discrets » basée sur la combinaison des effets interférentiels et du gradient d'indice. La faisabilité et la (relative) simplicité des empilements ainsi obtenus conjuguées aux très bons niveaux de transmission affichés expliquent ce choix.

En ce qui concerne le domaine du moyen infrarouge [3.7µm-4.8µm] les performances des AR multicouches à indices réels sont déjà relativement bonnes. Toutefois le nombre élevé d'interfaces dans les produits optroniques visés fonctionnant dans l'IR fait qu'il peut être préférable d'utiliser un gradient d'indice discret qui dès la bicouche donne de très bonnes performances optiques.

En conclusion, les méthodes de traitements AR permettant d'obtenir un très haut niveau de transmission sur une large gamme de longueurs d'onde reposent sur l'obtention d'indices fictifs. L'élaboration de matériaux d'indices nouveaux et contrôlés est donc cruciale pour la conception d'AR, qu'ils soient utilisés dans le visible ou dans l'infrarouge. Dans cette thèse, l'approche que nous avons choisie pour l'élaboration de ces nouveaux AR est celle des gradients d'indices discrets. Cette approche conjugue en effet la faible complexité de mise en œuvre, la faisabilité des couches à partir de moyens de production simples et industrialisables et les très bonnes performances en transmission des empilements.

Points clés

- La réflexion à une interface optique engendre des pertes de transmission qu'il est possible de supprimer en utilisant des AR.
- Les AR sont réalisés de façon classique par dépôt d'une ou plusieurs couches minces de matériaux d'indices différents créant des interférences destructives pour supprimer la réflexion.
- Les performances des traitements antireflets basés sur des matériaux réels sont limitées dans le cas d'une utilisation sur une large gamme spectrale.
- Les indices fictifs élargissent les possibilités d'amélioration des AR.
- Comparé à l'existant, les traitements antireflets basés sur l'utilisation de matériaux à indices fictifs, comme les gradients d'indices discrets ou continus, permettent de simplifier les empilements et/ou d'améliorer les performances en transmission sur une large gamme spectrale.
- Par rapport aux autres approches, les antireflets à gradient discret constituent un bon compromis entre performances, faisabilité et faible complexité de mise en œuvre.
- Le dépôt d'une simple bicouche à indices fictifs permet d'atteindre pour la gamme visible étendu +NIR [400-1800nm] 98,99% de transmission pour un substrat en verre BK7. Pour la gamme infrarouge [3,4-4,7µm] une bicouche à indices fictifs permet d'atteindre 99.97% de transmission pour un substrat en silicium.

Bibliographie

[1] E. Hecht, *Optics, 4th ed., Pearson Education,*. 2002.

[2] THEOPHILLUS FREDERIC GEORGE MULLER, "Optical Modeling of Amorphous and Metal Induced Crystallized Silicon With an Effective Medium Approximation," 2009.

[3] M. S. Dresselhaus, "Solid State Physics Part II: Optical Properties of Solids," *Proceedins Int. Sch. Phys.*, p. 198, 1966.

[4] H. A. Macleod, "Thin-Film Optical Filters," *Thin Solid Films*, pp. 110–117, 2001.

[5] François Guillemot, "Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure , propriétés mécaniques et applications optiques," 2010.

[6] H. . P. N Kaiser, *Optical Interference Coatings*, vol. 88. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.

[7] "Optical Thin-Film Software: The Essential Macleod (Thin Film Center Inc., Version 8.18.0), http://www.thinfilmcenter.com/essential.html (accessed March 25, 2013). 21."

[8] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, "Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 3779, 2011.

[9] Lord Rayleigh, "On Reflection of Vibrations at the Confines of two Media between which the Transition is Gradual," *Proc. London Math. Soc.*, vol. s1-11, no. 1, pp. 51–56, Nov. 1879.

[10] W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings," *Opt. Lett.*, vol. 8, no. 11, p. 584, Nov. 1983.

[11] J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, and M. Acree, "Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation," *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 16, p. 3075, Jun. 2002.

[12] S. Ji, K. Song, T. B. Nguyen, N. Kim, and H. Lim, "Optimal moth eye nanostructure array on transparent glass towards broadband antireflection," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 21, pp. 10731–10737, 2013.

[13] Y. Zhao, F. Chen, Q. Shen, and L. Zhang, "Optimal Design of Graded Refractive Index Profile for Broadband Omnidirectional Antireflection Coatings Using Genetic Programming," *Prog. Electromagn. Res.*, vol. 145, no. February, pp. 39–48, 2014.

[14] M. Chen, H. Chang, A. S. P. Chang, S.-Y. Lin, J.-Q. Xi, and E. F. Schubert, "Design of optical path for wide-angle gradient-index antireflection coatings," *Appl. Opt.*, vol. 46, no. 26, p. 6533, Sep. 2007.

[15] K.-H. Kim and Q-Han Park, "Perfect anti-reflection from first principles," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 1062, Dec. 2013.

[16] J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, and J. A. Smart, "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection," *Nat. Photonics*, vol. 1, no. 3, pp. 176–179, Mar. 2007.

[17] M. F. Schubert, D. J. Poxson, F. W. Mont, J. K. Kim, and E. F. Schubert, "Performance of Antireflection Coatings Consisting of Multiple Discrete Layers and Comparison with Continuously Graded Antireflection Coatings," *Appl. Phys. Express*, vol. 3, no. 8, p. 082502, Aug. 2010.

[18] W. Theiss and G. Scout Hard- and Software: Aachen, "Technical manual," no. April. 2014.

[19] Z. Diao, M. Kraus, R. Brunner, J.-H. Dirks, and J. P. Spatz, "Nanostructured Stealth Surfaces for Visible and Near-Infrared Light," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 6610–6616, Oct. 2016.

[20] L. Chan, A. Ghoshal, E. A. DeCuir, Y. P. Chen, D. E. Morse, and M. J. Gordon, "Fabrication and optical behavior of graded-index, moth-eye antireflective structures in CdTe," *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 35, no. 1, p. 011201, 2017.

[21] S. Ji, J. Park, and H. Lim, "Improved antireflection properties of moth eye mimicking nanopillars on transparent glass: flat antireflection and color tuning," *Nanoscale*, vol. 4, no. 15, p. 4603, 2012.

[22] S. Ji, K. Song, T. B. Nguyen, N. Kim, and H. Lim, "Optimal Moth Eye Nanostructure Array on Transparent Glass Towards Broadband Antire fl ection," 2013.

[23] F. L. Gonzalez, D. E. Morse, and M. J. Gordon, "Importance of diffuse scattering phenomena in moth-eye arrays for broadband infrared applications," *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 1, pp. 13–16, 2014.

[24] D. M. Gates and W. J. Harrop, "Infrared transmission of the atmosphere to solar radiation," *Sol. Energy*, vol. 9, no. 1, pp. 70–71, Jan. 1965.

Chapitre 2 : Dépôt en incidence oblique

"Cette thèse c'est un peu une OAD à la joie" J. Dérès

Chapitre 2 Dépôt en incidence oblique

Table des matières

Chapitre 2 Dépôt en incidence oblique **44**

Introduction **45**

2.1 Dépôts de films minces par PVD **45**

2.1.1 Dépôt par évaporation en phase vapeur 46

2.1.2 Premiers stades de croissance 47

2.2 Croissance en incidence oblique **48**

2.2.1 Formation des nanocolonnes 48

2.2.2 Description des nanostructures formées par OAD 49

2.3 Exemples de complexité de croissance **53**

2.3.1 Évolution des nanocolonnes avec l'épaisseur 53

2.3.2 Croissance anisotrope 55

2.3.3 Influence du matériau sur la croissance 56

2.4 Conditions de dépôt **57**

2.4.1 Influence de la température 58

2.4.2 Influence de la vitesse de dépôt 59

2.5 Reprise de couches **60**

2.6 Moyens et conditions d'élaboration **62**

2.6.1 Bâti d'évaporation 62

2.6.2 Dépôts de SiO_2 63

2.6.3 Dépôts de TiO_2 64

2.6.4 Dépôts de Ge 65

Synthèse **67**

Points clés **68**

Bibliographie **69**

Introduction

Nous avons pu montrer dans le chapitre précédent que la réalisation d'AR pour des applications optiques est possible par dépôt à l'échelle nanométrique de couches de matériaux, d'épaisseurs et d'indices optiques bien contrôlés. Cependant, l'amélioration des performances des AR pour de larges gammes de longueurs d'ondes nécessite l'obtention d'indices très faibles. En introduisant de la porosité à échelle nanométrique, il est possible d'obtenir ces propriétés. Le dépôt en phase vapeur réalisé en incidence oblique peut permettre d'atteindre ces objectifs. Cependant la maîtrise de cette méthode de dépôt passe par une compréhension fine des mécanismes de croissance mis en jeux.

Ce chapitre constitue un bref état de l'art visant à présenter les processus de croissance menant à la formation de nanostructures par dépôt PVD en incidence oblique ou OAD (Oblique Angle Deposition). Une attention particulière est portée sur les propriétés morphologiques des nanostructures susceptibles d'impacter les propriétés optiques. Les points introduits dans ce chapitre serviront de base à la discussion des observations microstructurales présentées en Chapitre 4.

Le principe des dépôts PVD est dans un premier temps introduit. Le mécanisme fondateur du dépôt en incidence oblique, l'effet d'ombrage qui permet la réalisation de nanocolonnes, est ensuite présenté. On s'intéresse par la suite aux processus de la croissance OAD conduisant à la formation de morphologies complexes. L'impact de quelques conditions de dépôt sur les nanostructures ainsi que la problématique liée à l'empilement de plusieurs couches est ensuite discuté. On présentera pour finir les matériaux et conditions d'élaborations utilisés dans cette thèse. Ces conditions ont été choisies pour les études optique et microstructurale présentées en Chapitre 4.

2.1 Dépôts de films minces par PVD

Le dépôt de couches minces peut s'effectuer par l'utilisation de nombreuses méthodes : dépôt physique en phase vapeur [1], dépôt chimique en phase vapeur, épitaxie par jet moléculaire, spin-coating, plasma de suspension… Le dépôt physique en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition) est une des méthodes les plus utilisées pour le dépôt de couches minces pour l'optique. En effet, malgré un coût d'investissement plus important que certaines méthodes de dépôt, les avantages de la PVD sont nombreux [1], [2] :

- très grande flexibilité des matériaux utilisables : métaux, alliages, céramiques, et oxydes sont déposables par cette méthode.

- très grande flexibilité pour la température de dépôt (possibilité de déposer à basse température).
- grande pureté des dépôts obtenus.
- bonne adhésion de la couche au substrat.
- excellent état de surface final.
- grande maîtrise des épaisseurs et de l'uniformité des dépôts.
- accès à des épaisseurs de dépôt élevées.
- possibilité de traiter de grandes surfaces.

Dans ce travail, parmi les méthodes de PVD existantes, nous nous intéresserons plus particulièrement au dépôt par évaporation thermique qui est un procédé industrialisable permettant de traiter de grandes surfaces.

2.1.1 Dépôt par évaporation en phase vapeur

Le dépôt de couches minces par évaporation repose sur trois étapes [1] schématisées sur la Figure 16 :

1- transition du matériau à déposer d'une phase solide vers une phase vapeur.

2- le transport des vapeurs créées vers le substrat.

3- la condensation des vapeurs sur le substrat permettant de former le film mince.

Pour éviter de polluer le matériau déposé, ou le substrat, par des espèces chimiques non souhaitées, l'ensemble du processus est réalisé à l'intérieur d'une enceinte sous vide. Le matériau à évaporer est placé dans un creuset sous la forme d'une charge solide la plus pure possible. La transition vers une phase vapeur s'effectue à l'aide d'une source de chaleur comme un canon à électrons qui permet de chauffer localement la charge du matériau à évaporer. Ce creuset est lui-même refroidi ou placé dans un cœur en cuivre refroidi à l'eau par conduction thermique [2]. La distribution spatiale des espèces évaporées forme un cône dont la géométrie dépend principalement du matériau évaporé et du ratio entre la profondeur de la charge fondue et la surface de la charge fondue [3] (La distribution des espèces dans ce cône n'est pas prise en compte, car comme présenté plus tard un mouvement de rotation est appliqué pour homogénéiser les surfaces). En plaçant un cristal oscillant (quartz) proche du substrat, il est possible de contrôler précisément la quantité de matière donc l'épaisseur déposée [1].

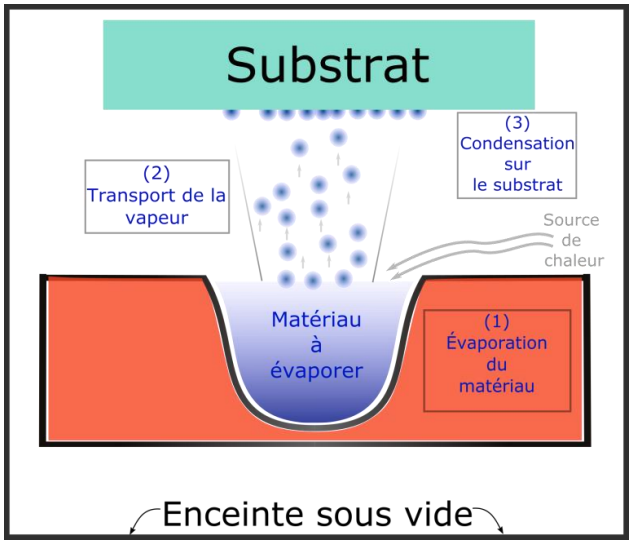

Figure 16 Schéma du principe de la PVD par évaporation

La vapeur se condense ensuite sur la surface du substrat pour former le film mince selon des mécanismes décrits dans le paragraphe suivant. Les espèces déposées par évaporation se condensent sur le substrat avec une faible énergie (<0,1eV) comparée à la pulvérisation (quelques eV à quelques centaines d'eV). On considère que les espèces déposées par évaporation sont thermalisées, i.e. seule la température de dépôt contribue à l'énergie cinétique des espèces déposées. Cette caractéristique va influencer le processus de croissance des films minces ainsi déposés.

2.1.2 Premiers stades de croissance

De façon traditionnelle, le dépôt de films minces PVD s'effectue en orientant le substrat pour que les espèces en phase vapeur arrivent en incidence normale à sa surface. La formation d'un film mince continu est le résultat d'une succession de nombreux mécanismes de croissance. L'étude de ces mécanismes a constitué et constitue encore un sujet d'étude à part entière [4]–[9]. On s'attache, dans ce paragraphe, à résumer les principaux phénomènes mis en jeu lors des premiers stades de croissance.

Les atomes évaporés interagissent avec la surface à revêtir via trois mécanismes : l'adsorption, l'absorption et la réflexion [4], [6]. L'adsorption est le phénomène permettant la liaison de l'atome à la surface via des forces d'interactions faibles de type Van der Waals. Il n'y a pas d'échange d'électrons entre les deux espèces. Elles sont liées par un moment dipolaire. Mettant en jeux de faibles énergies de liaison, il est peu probable que ces espèces se maintiennent car la désorption est très probable du fait de l'énergie cinétique conférée par la température [6]. A contrario, dans le cas de l'absorption, une liaison chimique de forte énergie est formée entre l'atome en phase vapeur et l'atome en surface. La formation de ces liaisons dépend fortement de l'énergie des espèces, de l'élément déposé, de l'élément du substrat et de la position sur le plan de surface [6]. Ce type de liaisons confère à l'atome une position stable sur

la surface. L'atome ainsi lié est appelé adatome. Enfin une dernière partie des atomes incidents sont réfléchis à la surface sans former de liaison. L'ensemble des mécanismes évoqués dans ce paragraphe est représenté sur la Figure 17.

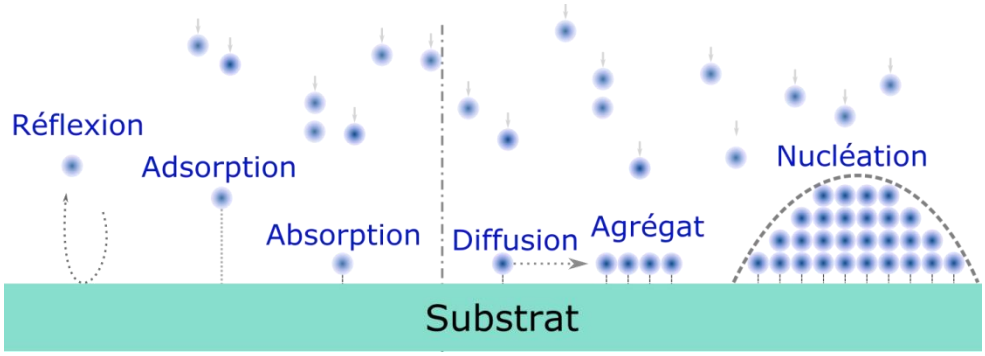

Figure 17 : Schéma représentant les évènements se produisant aux premiers stades de croissance du film en PVD

Une fois liés à la surface, les adatomes peuvent diffuser. En effet, si l'énergie de l'adatome est suffisante, la barrière de potentiel d'une position stable peut être franchie permettant la mobilité de l'élément [6]. Ainsi, plus l'énergie de l'espèce est grande plus cette espèce pourra diffuser. La diffusion augmente donc avec la température [6]. Via ce mécanisme, les adatomes vont coalescer et s'associer entre eux au cours du dépôt pour former des paires puis des agrégats. Le processus d'assemblage de ces adatomes est appelé nucléation. Ces agrégats peuvent à leur tour migrer, s'associer et grossir jusqu'à former des îlots. La barrière d'énergie à franchir lors de ce mécanisme est généralement faible dans le cas de dépôt par évaporation à faible température. En grossissant et en s'associant ces îlots peuvent former un film mince continu. Ce modèle de croissance est valable pour des espèces arrivant en incidence normale. En incidence oblique de nouveaux mécanismes vont apparaître.

2.2 Croissance en incidence oblique

La croissance en incidence oblique ou OAD (Oblique Angle Deposition) permet la nanostructuration de matériaux déposés par PVD via un mécanisme d'ombrage [10]. Nous nous attachons dans cette partie à décrire les processus gouvernant les premiers stades de la croissance oblique et les nanostructures formées.

2.2.1 Formation des nanocolonnes

On se place dans le cas d'un dépôt PVD pour lequel le substrat est incliné d'un angle α par rapport à la direction des espèces évaporées comme représenté sur la Figure 18. Les premiers stades de dépôt (Figure 18.a) suivent les mêmes mécanismes de croissance que ceux d'un dépôt PVD en incidence normale (absorption, diffusion, coalescence d'adatomes formant des agrégats…).

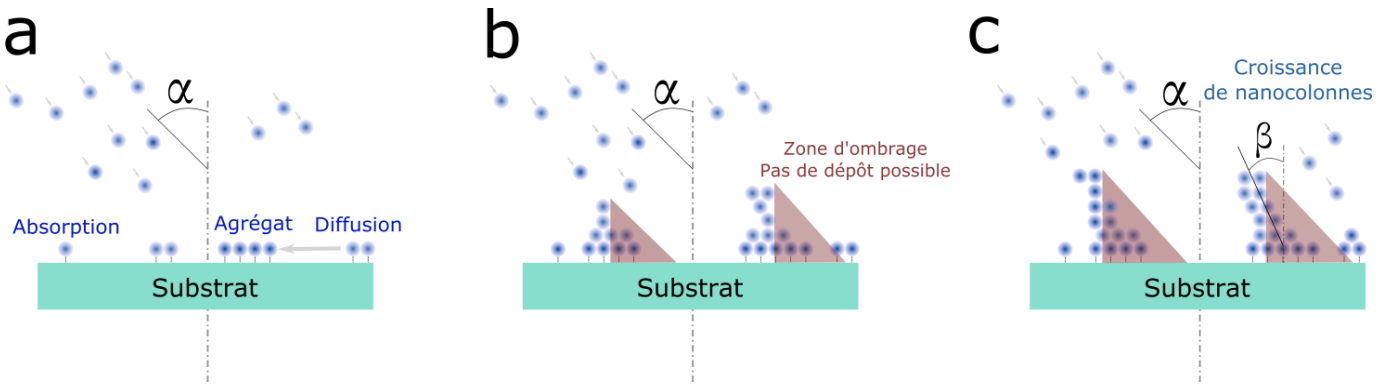

Figure 18 Premiers stades de croissance d'un film en OAD (a) Les espèces déposées se regroupent et forment des agrégats par diffusion (b) Les agrégats forment des îlots et les plus grands ont plus de chance de croître et ont un effet d'ombrage de plus en plus important (c) Cet effet ombrage donne lieu à la formation de nanocolonnes

Lors de la croissance, les agrégats se forment en îlot. Par projection géométrique, une zone d'ombre est formée au-delà de ces îlots empêchant le dépôt de nouvelles espèces (Figure 18.b) [11]. Les îlots les plus grands ont plus de chance de croître augmentant de ce fait l'effet d'ombrage (Figure 18.c) [6]. On parle alors de croissance compétitive : les plus grand ilots masquent les plus petits [12]. En poursuivant leur croissance, ces îlots forment par effet d'ombrage ainsi des nanocolonnes [10].

On note ainsi qu'un dépôt élaboré avec un angle de dépôt α produira par effet d'ombrage des nanocolonnes ayant un angle β<α [13]. D'autre part, l'effet d'ombrage sera d'autant plus important que l'angle α sera grand. L'espacement entre les colonnes augmente donc avec l'angle de dépôt [14].

Pour les mêmes conditions de dépôt, la différence de croissance entre différent matériaux sera due principalement aux phénomènes de diffusion et de nucléation qui dépendent des matériaux mis en jeu [11].

2.2.2 Description des nanostructures formées par OAD

Très tôt après la découverte de la formation de nanocolonnes inclinées par OAD, une loi empirique a été établie pour exprimer la relation liant l'angle de dépôt α et l'angle des colonnes β, appelée la loi de la tangente [13] :

$$\tan\beta = \frac{\tan\alpha}{2} \quad (2.1)$$

Cependant il a été montré que cette équation déterminée pour un dépôt d'aluminium n'est valable que pour quelques métaux et pour un angle de dépôt α<60° [13]. Différentes approches ont par la suite été envisagées pour étudier de façon plus approfondie les phénomènes de croissance à incidence oblique.

Une approche analytique développée par Tait *et al.* [15] décrit la croissance des colonnes qui se forment pour un dépôt à incidence oblique de la façon suivante. Les auteurs considèrent un dépôt séquentiel de

disques de diamètre δ, très faible devant le diamètre des colonnes d formées en surface du substrat, espacées d'une valeur moyenne dépendant de leur diamètre δ. Ces auteurs considèrent ensuite que ces dont la direction fait un angle α par rapport à la normale seront captés par la colonne s'ils se trouvent à une distance inférieure à (d+δ)/2 d'une colonne (Figure 19). Cette approche a permis à ces auteurs de déterminer une nouvelle expression analytique décrivant l'angle des colonnes :

$$\beta = \alpha - \sin^{-1}\left(\frac{1-\cos\alpha}{2}\right) \quad (2.2)$$

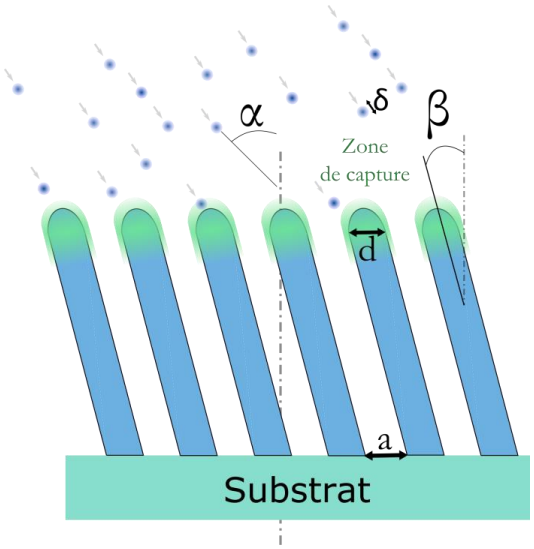

Figure 19 Géométrie du modèle analytique développé par Tait *et al.* [15]

Une fois introduit, l'espacement moyen a entre les colonnes, il est possible d'en déduire la densité ρ du film nanostructuré, ρ, et donc la porosité f comme étant :

$$\rho = 1 - f = \frac{d}{ad} = \frac{1}{a} = \frac{2}{1+\frac{1}{\cos\alpha}} \quad (2.3)$$

Où a est l'espacement entre ces colonnes.

L'évolution de la porosité et de la densité en fonction de l'angle de dépôt décrit par l'équation précédente est présentée sur la Figure 20.

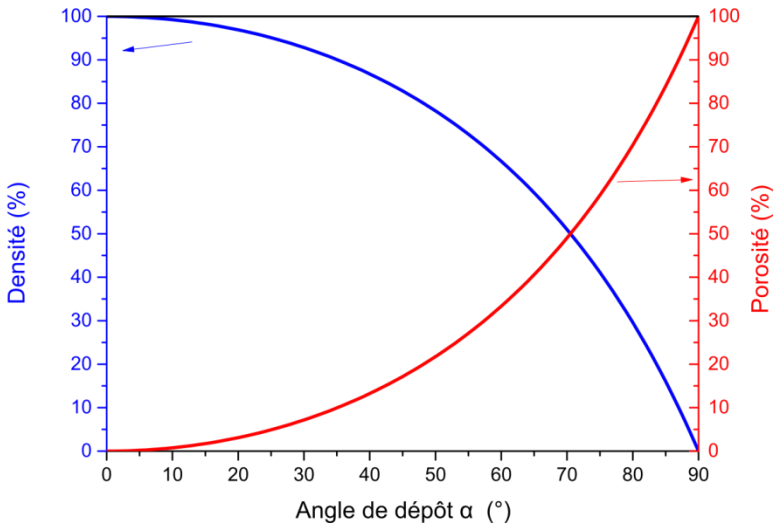

Figure 20 Évolution de la densité et de la porosité en fonction de l'angle de dépôt selon l'équation (2.3)

La porosité du film, à l'inverse de la densité, croit avec l'angle de dépôt. Par conséquent ce modèle permet de prédire qu'il est possible de contrôler la porosité d'un film mince de 0 à 100% en contrôlant l'angle de dépôt de 0° à 90°. Cette propriété est centrale pour le développement de nos AR.

On peut toutefois noter quelques limites à ce modèle :

- il ne prend pas en compte la diffusion entre colonnes.
- il considère une diffusion isotrope des espèces captées par les colonnes.
- il néglige l'influence de la distribution du flux de matière sur la croissance des colonnes.
- il ne traite que les faibles températures et que des colonnes aux extrémités sphériques donc non cristallines.

Pour prendre en compte la diffusion de surface D. J. Poxson *et al.* ont développé une autre description analytique [14]. En prenant en compte les facteurs géométriques des îlots formés lors des premiers stades de croissance, leur hauteur h et leur section efficace A_{cs} ainsi que la diffusion de surface (Figure 21.a et b), ils ont pu exprimer la porosité P et le taux de croissance normalisé GR_n. Ce taux est défini comme le rapport entre l'épaisseur totale du film à un angle α=0° et l'épaisseur du film à un angle α donné.

$$P = \frac{\alpha \tan \alpha}{c+\alpha \tan \alpha} \text{ où } c = \frac{\pi V_{materiau}}{2A_{cs}h} \quad et \quad GR_n = \frac{\cos \alpha}{1-\frac{\alpha \tan \alpha}{c+\alpha \tan \alpha}} \quad (2.4)$$

Ce modèle introduit donc un paramètre ajustable c qui est fonction du matériau déposé car fonction de la section efficace des îlots, de leur hauteur et de leur volume. Ces paramètres géométriques permettent

de prendre en compte la diffusion de surface et la nucléation plus ou moins marquées selon les matériaux. Les auteurs ont ainsi comparé ces résultats analytiques aux résultats expérimentaux pour le dépôt de SiO_2 en OAD par évaporation (Figure 21.c et d).

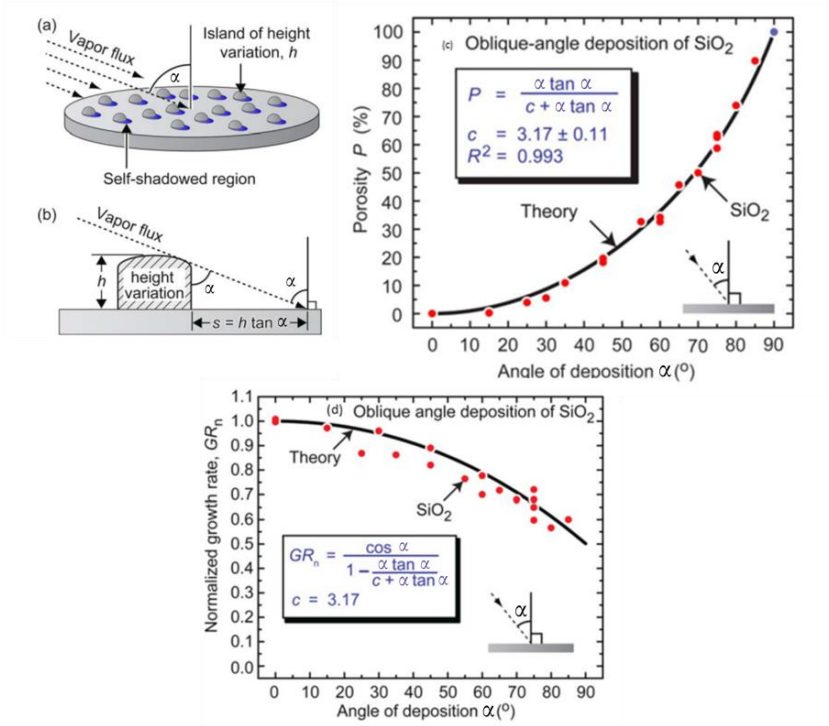

Figure 21 Modèle de Poxon *et.al* : (a) et (b) Schéma de principe du modèle analytique, (c) évolution de la porosité expérimentale et simulée en fonction de l'angle de dépôt, (d) évolution du taux de croissance expérimental et simulé en fonction de l'angle de dépôt

On note un bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux. Cependant ce modèle présente des limites :

- il néglige l'angle des colonnes,
- il considère la diffusion comme isotrope
- il considère un flux de matière incident homogène
- ses calculs sont basés sur un effet d'ombrage non limité (une porosité de 100% pour un angle de 90°)

Malgré leurs quelques limites, les modèles précédemment discutés décrivent correctement les premiers stades de croissance et restent donc plutôt valables pour des faibles épaisseurs de dépôt. Toutefois d'autres mécanismes sont à prendre en compte pour expliquer les morphologies obtenues pour des films de plus grandes épaisseurs déposés par OAD.

2.3 Exemples de complexité de croissance

La croissance par OAD créé des structures qui peuvent être anisotropes et dont la porosité évolue au cours de la croissance. Pour expliquer ces phénomènes, on s'intéresse à la description les mécanismes gouvernant la croissance au-delà des premiers stades.

2.3.1 Évolution des nanocolonnes avec l'épaisseur

Pour pallier certaines des limites précédemment exprimées, des modèles basés sur des simulations Monte-Carlo ou par dynamique moléculaire ont été utilisés. Barranco *et al.* ont étudié la croissance OAD en prenant en compte une divergence et une distribution dans le faisceau de matière évaporée (Figure 22) [16], [17].

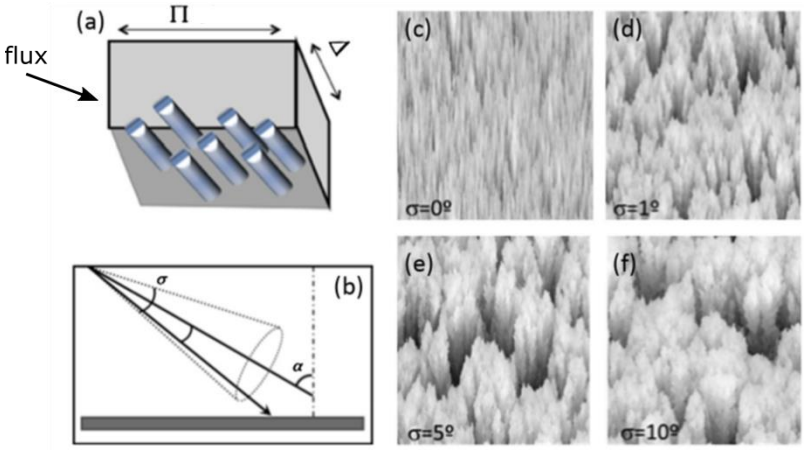

Figure 22 : (a)Définition des plans Π et Δ, (b) Représentation du flux de matière (c) Vue du dessus de la simulation d'un film mince obtenu avec un angle α=80° et pour σ=0°,(d) σ=1°,(e) σ=5°, (f) σ=10° selon Barranco *et al* [16].

Les simulations de la Figure 22 ont ainsi pu mettre en évidence l'effet d'élargissement des colonnes sur lequel l'angle d'ouverture σ du cône d'évaporation joue un rôle important. Ceci s'explique par son influence sur le flux de matière dans la direction des deux plans Π et Δ autour de l'angle de dépôt α. On remarque ainsi que pour un angle aussi faible que σ=1° la structure des colonnes est affectée. Cet angle contribue à une coalescence des colonnes entre elles. L'angle σ dépendant des caractéristiques géométriques du bâti d'évaporation comme démontré dans le §2.6.1 [10], ce seul paramètre ne permet donc pas d'expliquer les différences de structures entre matériaux.

Les auteurs mettent également en avant que contrairement aux modèles balistiques typiques de croissance de films minces, où les espèces évaporées dans la phase gazeuse sont supposées suivre des trajectoires rectilignes, il existe un mécanisme de piégeage de surface [18]. Ce mécanisme part de l'hypothèse que les espèces en phase vapeur passant à quelques angströms de la surface peuvent s'écarter de leur trajectoire et se déposer sur un emplacement voisin (Figure 23-a). On parle alors d'effet directionnel ou steering effect. Cet effet est dû aux forces attractives à longue portée, de type Van Der Waals, exercées

par les atomes de la couche formée. Ces forces conduisent à un point de collage préférentiel d'atomes au sommet des îlots en début de croissance ou des colonnes lorsqu'elles sont formées [19]. Les auteurs ont mis en évidence cette interaction entre les espèces en phase vapeur et la surface du film en définissant une probabilité de piégeage de surface, s_t, selon les règles suivantes :

- lorsqu'une espèce en phase vapeur impacte en incidence normale la surface, on définit sa probabilité de coller à cet endroit comme étant égale à 1
- lorsqu'une espèce en en phase vapeur se déplace proche de la surface à une distance inférieure à 4-5 Å, sa probabilité de coller à cette position est s_t

Les auteurs ont pris en compte ce mécanisme, ainsi que l'angle d'ouverture du flux de matière, pour réaliser des simulations de croissance visant à reproduire la croissance de matériaux par évaporation en faisant varier ces deux paramètres (Figure 23-b et d). Les valeurs de s_t sont empiriques et resteront difficiles à déterminer selon le matériau et les conditions de dépôts.

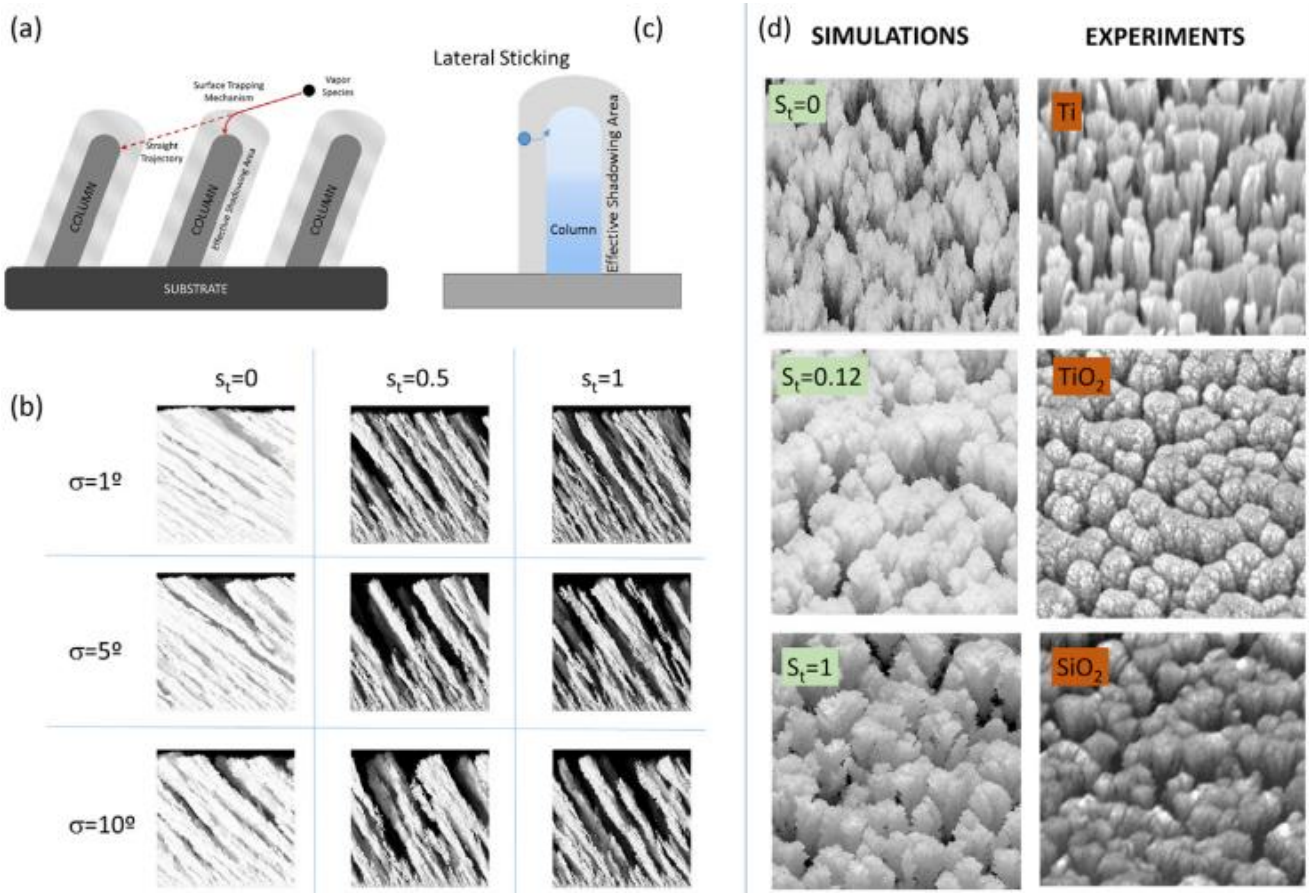

Figure 23 : (a) Illustration du mécanisme de piégeage de surface, (b) Vues transverses pour différentes valeurs de σ et st , (c) Illustration du processus de collage latéral induit par le mécanisme de piégeage de surface, (d) Confrontation de micrographies MEB expérimentales et simulées de films minces obtenus pour différents St et matériaux.

Ce mécanisme qui modifie la surface effective d'ombrage et donc la croissance des nanostructures, conduit à des structures proches de celles observées expérimentalement par MEB. On remarque ainsi un évasement des colonnes notamment pour des matériaux pour lesquels s_t est non nul (Figure 23.b) [16].

D'autres mécanismes comme la diffusion de surface des espèces sont également responsables de l'élargissement colonnaire [20]. Il a ainsi été montré que la largeur moyenne des colonnes, w, augmente avec la hauteur h suivant une loi de puissance [21] :

$$w = Ah^p \quad (2.5)$$

Le facteur p, dépendant de la diffusion en surface des colonnes, étant propre à chaque matériau[20].

Cet évasement conduit à une évolution de la porosité au cours du dépôt. Ce gradient de porosité au cours de la croissance a été mis en évidence par d'autres auteurs pour les premiers stades de croissance[22], [23]. Cependant peu de publications s'attachent à décrire précisément cette propriété. Cette étude constituera une partie des travaux de cette thèse.

2.3.2 Croissance anisotrope

Le mécanisme de captage des espèces décrit précédemment est également valable lorsqu'un élément passe à proximité d'une colonne (Figure 23.c). De plus, l'effet d'ombrage n'est effectif que selon la direction du flux de matière, selon la direction transversale à ce flux il n'y a pas d'ombrage. La combinaison de ces deux aspects peut conduire à une coalescence des colonnes selon la direction perpendiculaire au flux de vapeur. On observe alors un évasement elliptique de la section des colonnes et une réduction du nombre de colonnes dû entre autre à une coalescence latérale comme cela a pu être montré sur SiO_2 (Figure 24) [10].

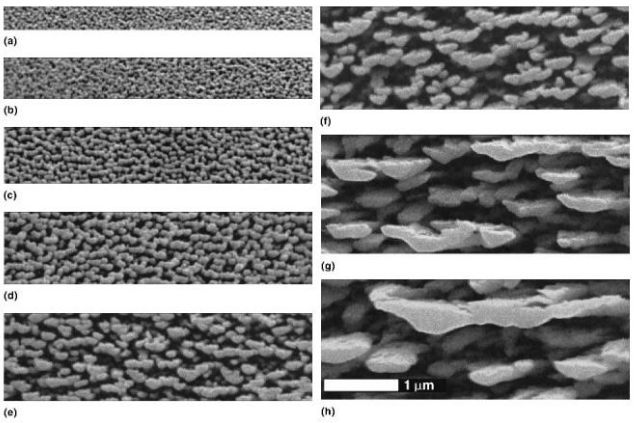

Figure 24 : Images MEB d'un film de SiO_2 obtenu par OAD pour un angle de dépôt α=87° avec une épaisseur de : (a) 35nm, (b) 70nm, (c) 120nm, (d) 300nm, (e) 600nm, (f) 1100nm, (g) 2200nm et (h) 3000nm

Sur cette figure l'auteur a étudié la morphologie des nanostructures de SiO_2 pour angle de dépôt de 87° obtenues pour différentes épaisseurs. On note ainsi un évasement directionnel de la section des colonnes au fur et à mesure de leur croissance. On peut alors définir deux directions des colonnes comme décrit sur la Figure 25 : a la direction perpendiculaire au flux de matière et b la direction du flux de matière.

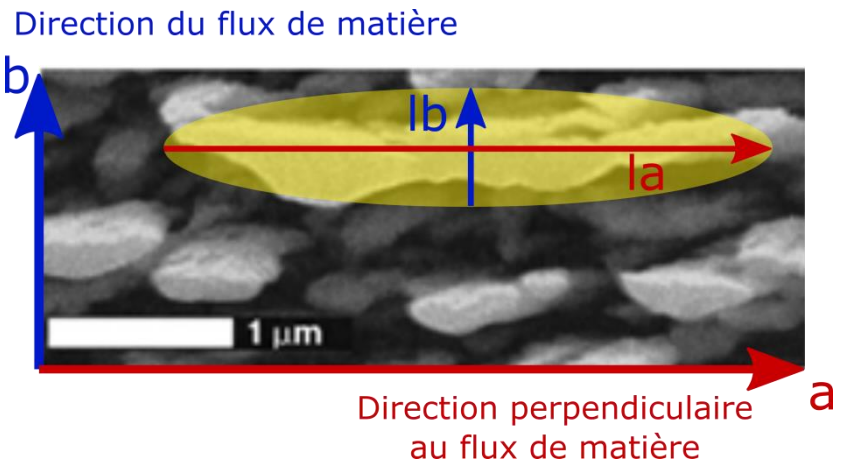

Figure 25 : Schéma descriptif des deux directions perpendiculaires des colonnes

Pour la suite les axes des ellipses des colonnes seront caractérisés par une dimension la suivant la perpendiculaire au flux de matière et lb dans la direction du flux de matière.

Ainsi, les matériaux dont le coefficient s_t est important, c'est-à-dire dont les éléments des colonnes exercent des forces de longue portée importantes, comme SiO_2 verront un effet marqué de croissance anisotrope [16]. Le comportement de croissance est donc fortement dépendant du matériau évaporé.

2.3.3 Influence du matériau sur la croissance

Les premiers stades de croissance sont dictés par les mécanismes de diffusion et de nucléation. Il est bien connu que ces mécanismes dépendent des matériaux évaporés, du substrat et des conditions de dépôt. Ainsi la formation de nanocolonnes par effet d'ombrage sera plus ou moins rapide selon les matériaux [6]. Pour les espèces dont la diffusion de surface est importante, l'effet d'ombrage sera moins important [4].

D'autre part, les mécanismes de diffusion en surface des adatomes génèrent un élargissement colonnaire [20]. Cette diffusion en surface dépendant entre autre de la nature des espèces déposées, l'élargissement colonnaire sera accentué pour les matériaux pour lesquels ces mécanismes sont fortement présents [20].

Alvarez *et al.* ont également montré une différence de l'effet d'évasement des colonnes selon les matériaux déposés en utilisant le modèle décrit dans le §2.3.1. En effet chaque matériau évaporé ayant une

probabilité de piégeage différente, les mécanismes conduisant à l'évasement des colonnes seront différent. Ainsi des matériaux comme Ag, Ti et Ni font apparaître un évasement des colonnes est limité alors que pour des matériaux comme Si, SiO_2 et TiO_2 cet effet sera marqué [18].

En utilisant les résultats de la simulation prenant en compte le mécanisme de piégeage et l'angle d'ouverture du cône d'évaporation, Alvarez *et al.* ont décrit l'angle des colonnes en fonction de l'angle de dépôt. Ces résultats ont étés comparés en Figure 26 aux lois décrites par les équations (2.1) et (2.2) pour différents matériaux.

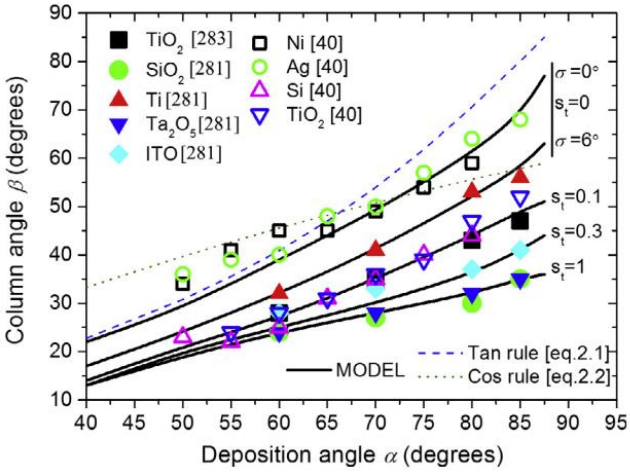

Figure 26 : Évolution expérimentales et modélisées de l'angle des colonnes en fonction de l'angle de dépôt pour différents matériaux [17]

En prenant en compte le mécanisme de collage et l'angle d'ouverture du cône d'évaporation σ les auteurs montrent ainsi que l'on obtient des résultats différents de la loi de la tangente ou du cosinus. L'écart est d'autant plus important que l'angle σ est grand et que le coefficient s_t est élevé. Il est de fait différent pour chaque matériau.

L'angle formé par les colonnes et le mécanisme d'évasement sont également dépendants de l'énergie des espèces incidentes et donc des conditions de dépôt. Ces conditions de dépôt, propres à chaque bâti, seront très influentes sur les structures obtenues expérimentalement [19].

2.4 Conditions de dépôt

Les conditions de dépôts constituent un élément clé de la croissance des nanocolonnes formées par OAD. L'objectif de cette section est d'étudier l'influence de deux d'entre elles :

2.4.1 Influence de la température

Pour prendre en compte l'effet de la température sur la croissance lors d'un dépôt OAD, de nombreuses études se basent sur des modèles de structure de zone ou SZM (structure zone model) [24], [25]. Pour ces modèles, on raisonne selon le rapport T_s/T_m avec T_s la température du substrat et T_m la température de fusion du matériau ; rapport qui tient compte de l'influence de la température sur la diffusion de surface ainsi que de la diffusion intergranulaire [10]. Dans le cas d'un dépôt par évaporation avec très peu d'impuretés, Barna *et al.* ont suivi l'évolution du rapport T_s/T_m de 0 à 1. Ils ont ainsi défini différentes zones de croissances comme démontré sur la Figure 27.

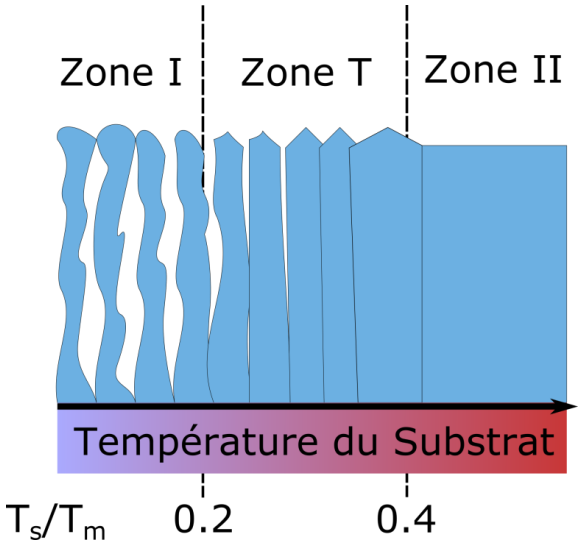

Figure 27 : Illustration des différentes zones définies pour le SZM proposé Barna *et.al*[26]

Ce diagramme est ici décrit pour un film mince déposé avec un angle de dépôt normal α=0. On distingue ainsi trois zones :

- **Zone I (T_s/T_m<0,2) :** la diffusion est limitée et rend impossible un réarrangement permettant de combler les porosités. c'est la zone la plus intéressante pour les dépôts OAD. En effet cette limitation privilégie la formation d'îlots précurseurs de l'effet d'ombrage. Plus le rapport T_s/T_m est faible plus cet effet sera marqué.
- **Zone T (0,2<T_s/T_m<0,4) :** la diffusion de surface est prépondérante et favorise une structure avec des grains assemblés. Les porosités sont comblées par diffusion et le film présentent des propriétés proches d'un matériau dense.
- **Zone II (0,4<T_s/T_m) :** la diffusion intergranulaire est possible. Cette recristallisation conduit le plus souvent à des films cristallins et denses.

Ainsi le contrôle du paramètre de la température est un moyen de contrôle de la croissance des structures obtenues par OAD.

2.4.2 Influence de la vitesse de dépôt

A partir d'une approche thermodynamique prenant en compte les effets de diffusion, les effets directionnels ainsi que les effets d'ombrage propres aux dépôts OAD, Kun-Dar Li et Yu-Wei Dong ont étudié les effets de la vitesse de dépôt sur les nanostructures obtenues par OAD [19]. Ils ont ainsi comparé pour différents angles de dépôt les structures obtenues avec une vitesse de dépôt élevée et une vitesse de dépôt faible (Figure 28). Ils se sont placés dans les conditions de diffusion de la zone I du SZM précédemment décrit (T_s/T_m faible).

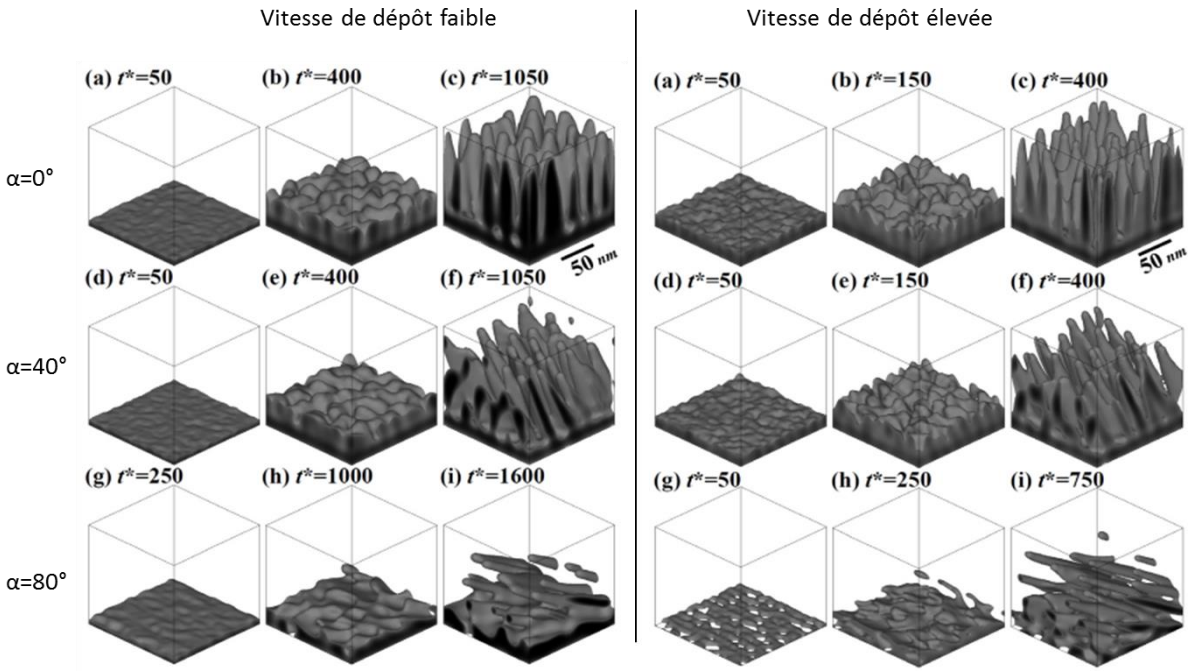

Figure 28 : Simulations de films minces obtenues pour différents temps de simulation (ou épaisseurs de films) présentées pour différents angles de dépôt et pour des vitesses de dépôt faibles à gauche et élevées à droite

Ils montrent ainsi que, pour des faibles épaisseurs, les différences sont peu perceptibles entre une vitesse de dépôt élevée et faible. Pour des épaisseurs plus importantes, des différences apparaissent. Les structures pour des vitesses de dépôt faibles sont plus grossières que pour des vitesses élevées. Cet effet est d'autant plus marqué que l'angle de dépôt augmente. Les auteurs ont ainsi comparé l'évolution du ratio surface/volume avec l'accroissement du volume (donc de l'épaisseur, Figure 29).

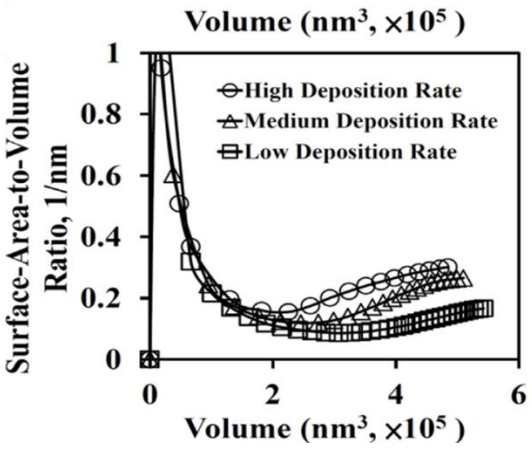

Figure 29 : Évolution du ratio surface/volume en fonction du volume du film

La Figure 29 montre que, pour de faibles épaisseurs, l'effet de la vitesse de dépôt sur le ratio surface/volume est négligeable. Un écart important est par contre observé pour des épaisseurs plus élevées : le dépôt effectué à vitesse de dépôt élevée possède un ratio surface/volume plus élevé (et donc une porosité plus élevée) que les dépôts effectués à vitesse moyenne ou faible. Les auteurs attribuent cet effet à la prépondérance, lorsque les vitesses de dépôt sont élevées, du mécanisme d'ombrage sur celui de diffusion. Les vitesses de dépôt élevées sont donc favorables à la formation de structures plus poreuses.

2.5 Reprise de couches

Comme décrit dans le Chapitre 1, la réalisation d'AR performants sur une large gamme spectrale passe par l'empilement de plusieurs couches aux propriétés optiques différentes. Il est possible de réaliser un tel empilement en déposant de nouvelles couches sur un film mince déjà nanostructuré par OAD. La présence des colonnes formées par la première couche va modifier la croissance de la nouvelle couche[12]. Harris *et al.* se sont ainsi intéressés à la croissance de structure OAD en chevron[27]. Pour un même angle de dépôt α, on effectue au cours du dépôt la rotation rapide de l'échantillon sur lui-même pour lui faire faire un demi-tour (Φ+180°). La croissance reprend par la suite à partir des colonnes déjà formées (Figure 30.a).

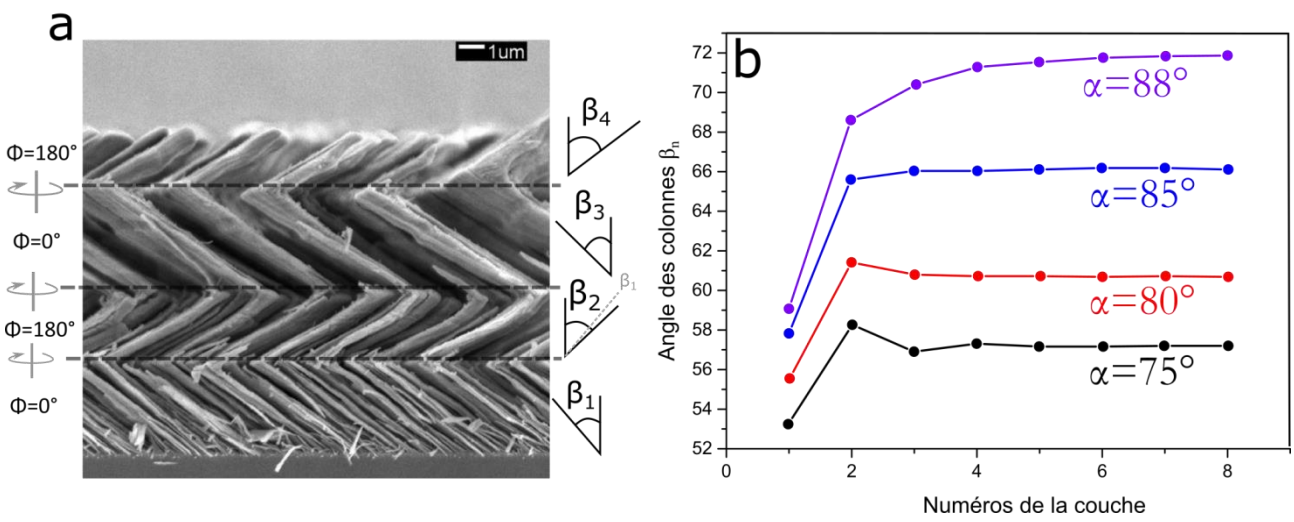

Figure 30 (a) Micrographie MEB en coupe transverse d'une structure en zigzag obtenue par dépôt à un angle α fixe avec 4 rotations de la direction d'incidence des espèces déposées formant 4 bras de nanocolonnes avec 4 angles d'inclinaison[27] (b) angle des colonnes obtenues en fonction du numéro de couche déposée[12]

Les colonnes de la première couche constituent des sites de nucléation préférentiels qui vont plus facilement croître et ombrer [27]. Les auteurs se sont intéressés à l'angle des colonnes en fonction du numéro de la couche déposée (Figure 30.b). On note ainsi que l'angle des colonnes formées dans la deuxième couche est supérieur à celui des colonnes de la première couche. Cet effet se stabilise pour les couches suivantes puisque pour ces couches, la croissance se rapproche de celle de la deuxième couche, c'est-à-dire d'une croissance sur des nanocolonnes déposées par OAD. La modification de cet angle pour les différentes couches s'accompagne d'une modification de la porosité. Compte tenu de la rugosité de surface formée par une couche OAD, la couche obtenue à un angle donné sur substrat nu n'aura pas la même porosité que celle déposée sur une couche OAD [12]. Cet effet est à prendre en compte pour la réalisation d'AR basé sur l'empilement de plusieurs couches.

2.6 Moyens et conditions d'élaboration

2.6.1 Bâti d'évaporation

Les dépôts OAD ont été réalisés sur un bâti d'évaporation industriel à Safran Electronics & Defense, présenté en Figure 31.

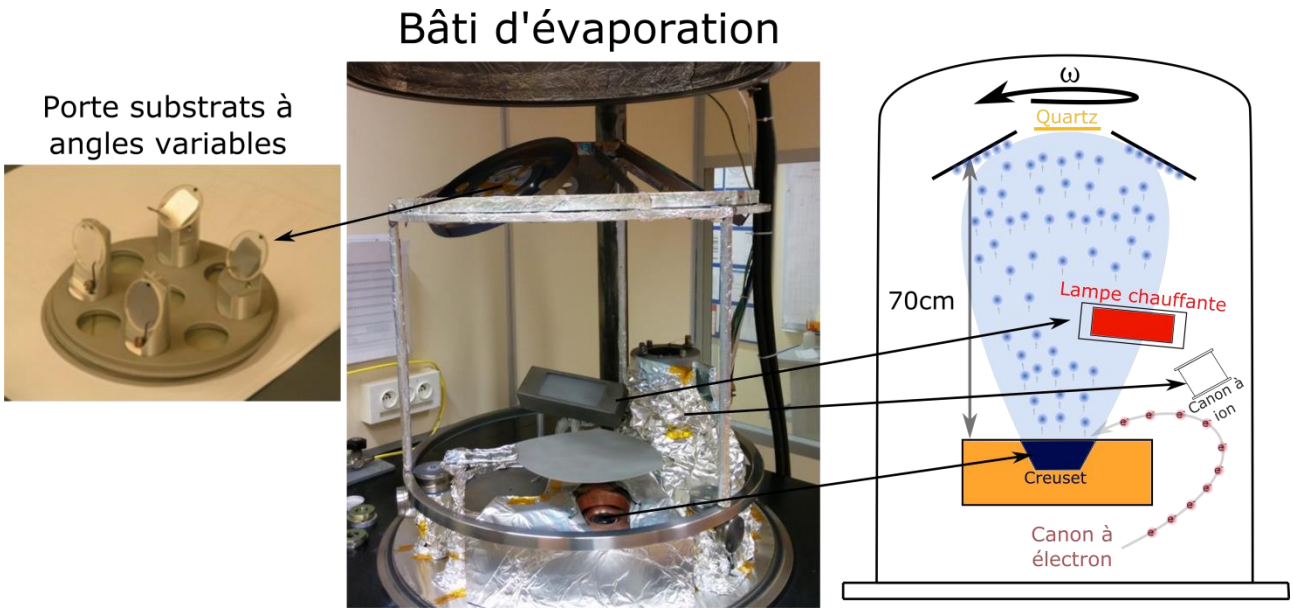

Figure 31 Photographies et schéma de principe du bâti d'évaporation utilisé

La charge du matériau à évaporer est placée dans un creuset dont le réceptacle en cuivre est refroidi par un circuit d'eau. L'évaporation des matériaux se fait en focalisant un faisceau d'électrons sur la surface de la charge. Ce faisceau, généré par un filament, est dirigé à l'aide d'un champ magnétique. En contrôlant la puissance du canon à électrons, il est possible de faire varier la vitesse de dépôt. Une balance à quartz, élément piézoélectrique, permet de contrôler in-situ la masse de matière évaporée. Cet élément assure, par une boucle de rétroaction sur le canon à électrons, le maintien de la vitesse de dépôt constante. Une pompe primaire et une pompe à diffusion permettent de maintenir le vide pendant le dépôt proche de 2.10^{-6}mbar.

Des calles ajustables en angle permettent de fixer les échantillons et de contrôler l'angle de dépôt à une position fixe (Figure 31).

Les substrats sont placés à une distance R_0=70cm de la source d'évaporation comme montré sur la Figure 32. Le rayon du creuset est de R_c=2.5cm. En un point donné d'un échantillon, la divergence de l'angle de dépôt est définie par l'angle solide formé par R_c et R_0. La connaissance de ces deux quantités permet de calculer la divergence $\Delta\alpha$ de l'angle de dépôt des espèces. La géométrie du bâti conduit à une

divergence de Δα=4°. Du fait du mouvement de rotation la distribution des espèces évaporées est négligée.

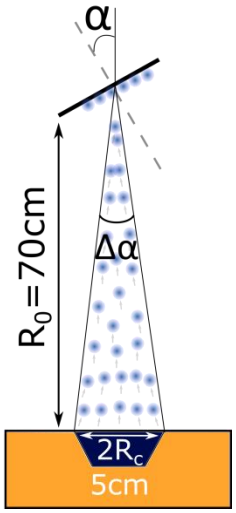

Figure 32 : Distribution d'orientation des espèces incidentes du bâti utilisé

Un carrousel permet d'imposer une rotation aux échantillons et ainsi d'homogénéiser le dépôt. Ce mouvement introduit un temps de pose dans le dépôt qui dépend de la vitesse de rotation.

Le bâti d'évaporation dispose d'une lampe de chauffage permettant de contrôler la température de 20°C à 200°C au cours du dépôt.

Par cette méthode de dépôt cinq paramètres de contrôle des dépôts par OAD sont accessibles : l'angle, l'épaisseur, la température, la vitesse de dépôt ainsi que la vitesse de rotation du carrousel.

2.6.2 Dépôts de SiO_2

Le SiO_2 est transparent (k=0) sur la gamme du visible étendu [400nm-1800nm]. Ce matériau constitue un cas d'étude intéressant de par son indice (n=1,46 à λ=500nm) proche de celui d'un verre BK7 lorsqu'il est dense. Nous avons étudié différentes conditions de dépôt pour évaluer leurs influences sur la croissance des couches et sur la porosité. Pour chaque dépôt, nous avons fait varier l'angle de dépôt α de 40° à 90°. Une partie importante de l'étude a été menée pour décrire l'évolution des nanostructures pour différentes épaisseurs. D'autre part, en faisant varier la température de dépôt, nous avons pu nous placer sur différentes positions du SZM (Figure 27). A T_s=20°C, et en considérant $T_m(SiO_2)$=1713°C on a $T_s/T_m(SiO_2)$ =0,011. A 200°C on se place à $T_s/T_m(SiO_2)$ =0,11. Ce matériau possède un fort coefficient de collage s_t=1, les mécanismes d'évasement colonnaires devraient donc être particulièrement marqués [17].Pour finir nous nous sommes intéressés à l'influence de la vitesse de dépôt et de la vitesse de rotation du carrousel sur la porosité.

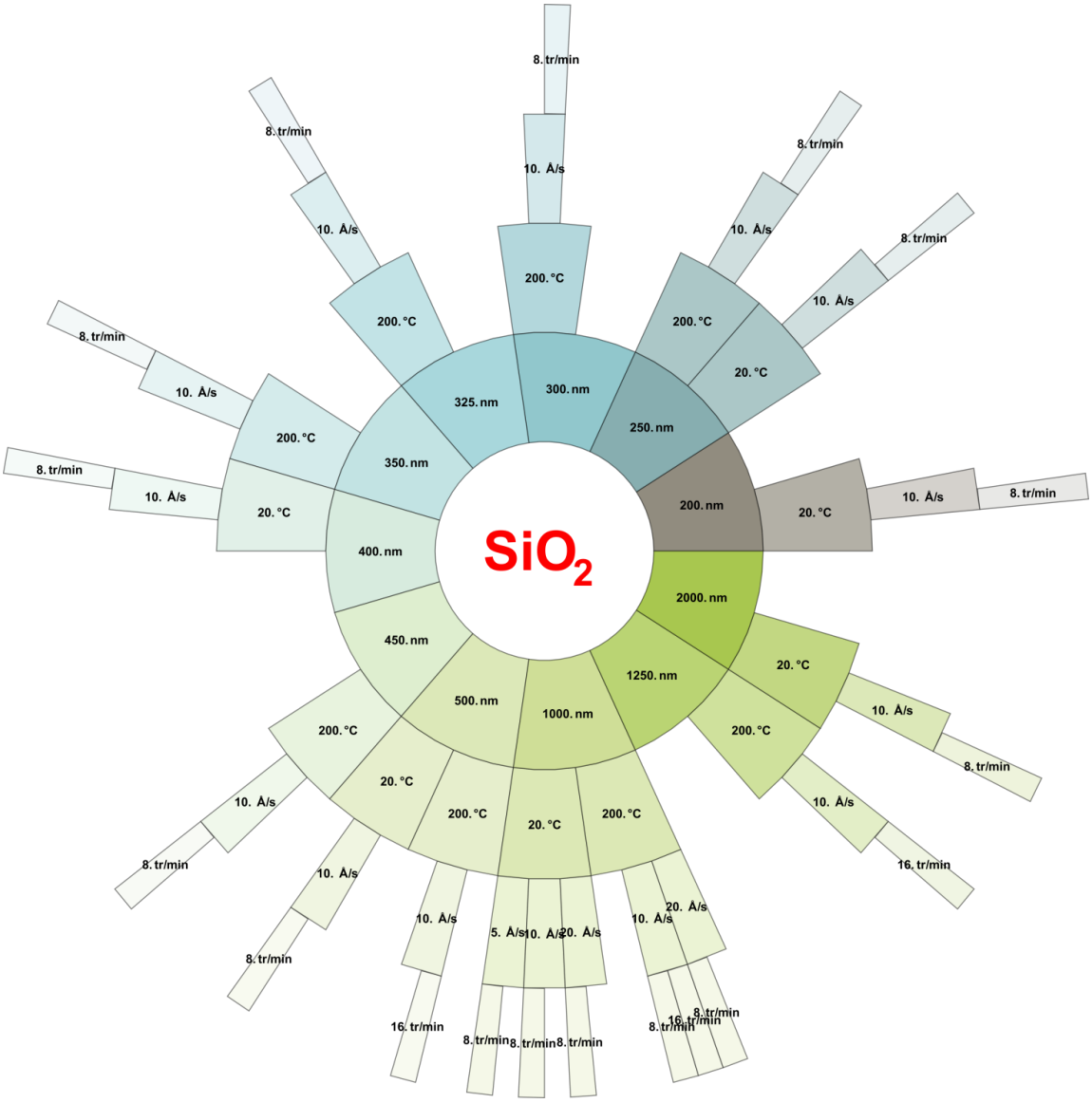

Figure 33 : Diagramme descriptif des conditions de dépôt du SiO_2 étudiées

2.6.3 Dépôts de TiO_2

Le TiO_2 est le matériau transparent dans le domaine du visible étendu et proche infrarouge [400nm-1800nm] avec l'indice optique le plus élevé (n=2,2 à λ=800nm). Par utilisation du dépôt à incidence oblique ce matériau permet potentiellement d'obtenir une large plage d'indice de réfraction.

Le matériau évaporé est du Ti_2O_3. Pour obtenir du TiO_2 et pour s'assurer d'obtenir la bonne stœchiométrie, les dépôts ont été réalisés avec une pression partielle d'oxygène de 3.10^{-4}mbar. Ayant un point de fusion élevé (T_m=2130°C), la puissance nécessaire à l'évaporation de ce matériau n'a pas permis le dépôt à des vitesses de dépôt supérieures à 4Å/s. Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment ce matériau a été évaporé à 200°C, les températures d'évaporation inférieures étant instables.

A cette température T_s/T_m=0,09, on se situe dans une zone de faible diffusion du SZM. Ce matériau possède un coefficient de collage de s_t=0,1. Les mécanismes d'évasement colonnaires seront probablement moins présents que sur SiO_2 [17]. Pour chaque dépôt, l'angle de dépôt α varie de 40° à 90°. La Figure 34 représente les conditions de dépôt étudiées pour le TiO_2.

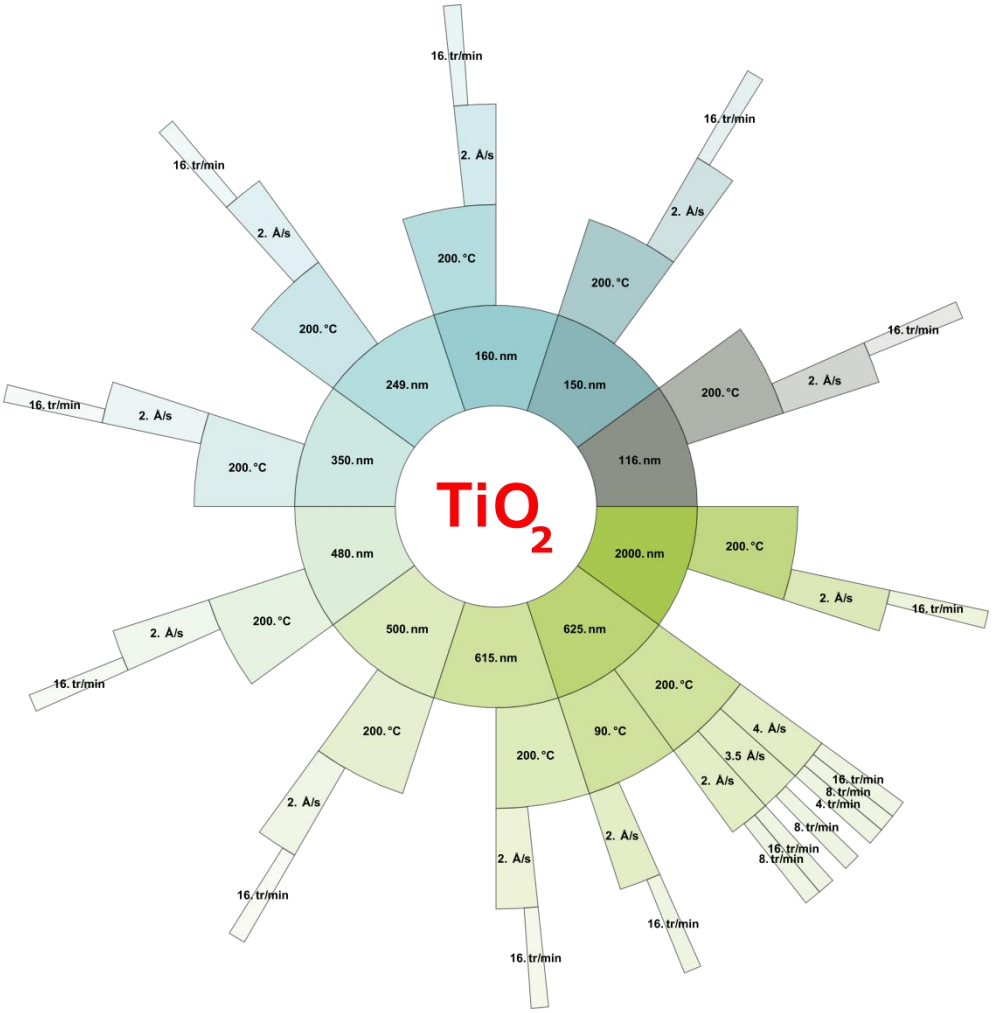

Figure 34 Diagramme descriptif des conditions de dépôt de TiO_2 étudiées

2.6.4 Dépôts de Ge

Le Ge est transparent sur la gamme du moyen au lointain infrarouge [2-14µm]. Son indice très élevé (n=4,02 à λ=4µm) est particulièrement intéressant pour obtenir, en diminuant l'indice par OAD, une large gamme d'indice. Son point de fusion est T_m=938°C. Deux configurations en température ont étés étudiées : 20°C (T_s/ T_m= 0,021) et 200°C (T_s/ T_m= 0,21) pour lesquelles on se situe dans une zone de faible diffusion du SZM. Pour chaque dépôt, nous avons fait varier l'angle de dépôt α de 30° à 90°. La Figure 35 représente les conditions de dépôt étudiées pour le Ge.

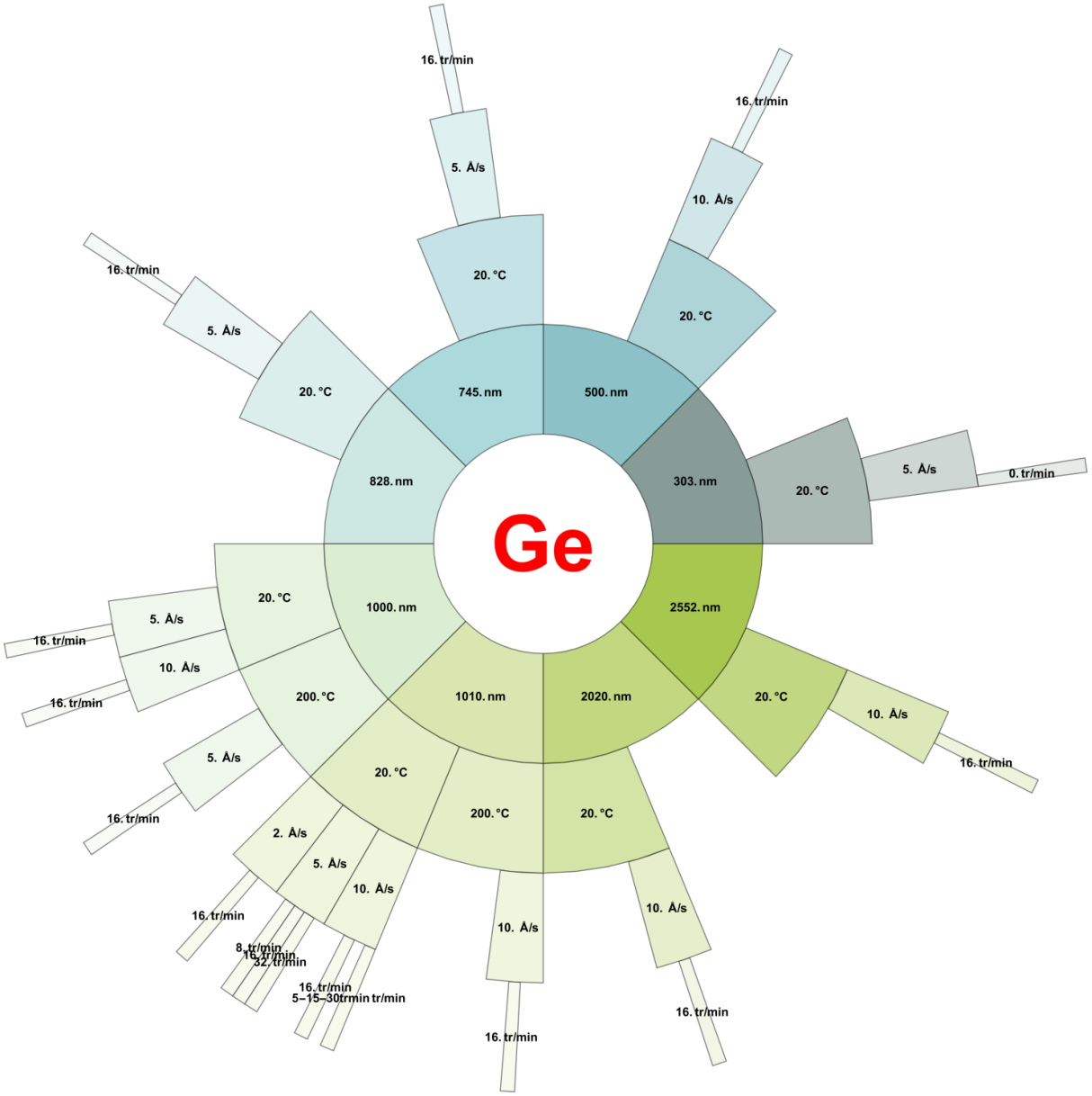

Figure 35 Diagramme représentant les conditions de dépôt de Ge étudiées

Synthèse

La réalisation d'AR à large gamme spectrale est possible en modifiant les propriétés optiques des matériaux par nanostructuration. L'OAD est une méthode dérivée de la PVD qui permet de concevoir des nanostructures avec un certain niveau de contrôle de leur porosité et donc de leurs propriétés. Cette méthode repose sur des mécanismes de croissance PVD.

On évapore les espèces pour créer un flux de matière incident que l'on souhaite déposer en surface du substrat selon un angle α par rapport à la normale du substrat. Au cours des premiers stades de croissance l'absorption puis la diffusion d'espèces va mener à la formation d'agrégats puis à la formation d'îlots. Du fait de l'incidence oblique, les îlots les plus gros vont générer une zone d'ombre empêchant le dépôt d'espèces dans certaines régions. Les îlots les plus grands ont plus de chances de croître et le mécanisme d'ombrage va ensuite promouvoir à la formation de nanocolonnes inclinées d'un angle β. L'effet d'ombrage est également responsable de l'extinction de la croissance de certaines colonnes. Cette croissance compétitive permet, au travers du contrôle de l'angle α, de contrôler l'espacement des colonnes et donc la porosité du film formé.

Cette approche un peu simpliste de la formation de nanostructures par OAD masque toutefois des processus de croissances plus compliqués. Ainsi pour des épaisseurs importantes de dépôt on observe un élargissement de la section des colonnes. Ceci est dû à un phénomène de diffusion et de captage des espèces évaporées. Cet effet est à l'origine d'un gradient de porosité dont la forme est fonction du matériau. L'élargissement peut être anisotrope et est fortement dépendant des matériaux évaporés. D'autres paramètres sont également susceptibles d'influencer la croissance comme la température ou la vitesse de dépôt. Enfin, l'étude des monocouches ne permet pas d'expliquer les propriétés globales d'un empilement multicouches. Pour pouvoir réaliser des empilements multicouches performants, il sera donc nécessaire de caractériser le comportement de croissance et les structures complètes obtenues après reprise de couches.

Ces différents effets morphologiques sont susceptibles d'influencer les propriétés optiques. Face à la complexité de ces systèmes et du nombre important de paramètres influents mis en jeu nous avons réalisé une approche empirique, en se concentrant sur quelques paramètres, pour caractériser leur influence sur la croissance des structures obtenues.

Points clés

- L'évaporation est une méthode de dépôt PVD industrielle qui permet le dépôt de couche mince d'une large gamme de matériaux.
- Le dépôt à incidence oblique (OAD) permet par effet d'ombrage la formation de nanocolonnes.
- L'OAD permet de contrôler la porosité des films minces via le contrôle de l'angle de dépôt.
- La porosité du film mince formé évolue en fonction de l'épaisseur du fait de la compétition de l'élargissement colonnaire et de l'extinction progressive des colonnes par effet d'ombrage.
- L'évasement colonnaire est généralement accompagné d'une anisotropie morphologique.
- Les mécanismes de croissance diffèrent fortement selon les matériaux. Les nanostructures formées dépendent donc des matériaux déposés.
- Dans l'optique de réaliser des AR, nous avons étudié le dépôt par OAD de SiO_2 et TiO_2 pour le domaine optique du visible et proche infrarouge et Ge pour le domaine optique du moyen infrarouge.
- Les conditions de dépôt influençant les propriétés structurales et optiques des dépôts, nous avons étudié différentes combinaisons de paramètres pour déterminer leurs influences sur les nanostructures obtenues.

Bibliographie

[1] P. M. Martin, "Deposition Technologies," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, vol. 1, no. 9, Intergovernmental Panel on Climate Change, Ed. Cambridge: Elsevier, 2010, pp. 1–31.

[2] M. Ohring, "Thin-Film Evaporation Processes," in *Materials Science of Thin Films*, Elsevier, 2002, pp. 95–144.

[3] H. K. Pulker, *Coatings on Glass*. 1999.

[4] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, "Microstructural evolution during film growth," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128, 2003.

[5] Canola Council of Canada, *Growth Stages*, no. 1592. 2014.

[6] P. Ghekiere, "Structure Evolution of Biaxially Aligned Thin Films Deposited by Sputtering," p. 217, 2007.

[7] H. N. . Wadley, X. Zhou, R. . Johnson, and M. Neurock, "Mechanisms, models and methods of vapor deposition," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 3–4, pp. 329–377, Jan. 2001.

[8] E. Chason, M. Karlson, J. J. Colin, D. Magnfält, K. Sarakinos, and G. Abadias, "A kinetic model for stress generation in thin films grown from energetic vapor fluxes," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 14, 2016.

[9] T. Karabacak, "Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects," *J. Nanophotonics*, vol. 5, no. 1, p. 052501, 2011.

[10] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, and M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films*, no. April. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

[11] A. Barranco, A. Borras, A. R. Gonzalez-Elipe, and A. Palmero, "Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 76, pp. 59–153, 2016.

[12] M. T. Taschuk, M. M. Hawkeye, and M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition*. 2010.

[13] A. G. Dirks and H. J. Leamy, "Columnar microstructure in vapor-deposited thin films," *Thin Solid Films*, vol. 47, no. 3, pp. 219–233, 1977.

[14] D. J. Poxson, F. W. Mont, M. F. Schubert, J. K. Kim, and E. F. Schubert, "Quantification of porosity and deposition rate of nanoporous films grown by oblique-angle deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 10, p. 101914, Sep. 2008.

[15] R. N. Tait, T. Smy, and M. J. Brett, "Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films," *Thin Solid Films*, vol. 226, no. 2, pp. 196–201, Apr. 1993.

[16] R. Álvarez, L. González-García, P. Romero-Gómez, V. Rico, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, and A. Palmero, "Theoretical and experimental characterization of TiO 2 thin films deposited at oblique angles," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 38, p. 385302, Sep. 2011.

[17] A. Barranco, A. Borras, A. R. Gonzalez-Elipe, and A. Palmero, "Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices," *Progress in Materials Science*, vol. 76. Elsevier Ltd, pp. 59–153, 2016.

[18] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, and A. Palmero, "Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule," *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 32, no. 4, p. 041802, Jul. 2014.

[19] K. Li and Y. Dong, "Modeling the influence of incident angle and deposition rate on a nanostructure grown by oblique angle deposition," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 6, p. 065302, 2017.

[20] S. Mukherjee and D. Gall, "Power law scaling during physical vapor deposition under extreme shadowing conditions," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 8, p. 084301, Apr. 2010.

[21] T. Karabacak, J. P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, "Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 12, p. 125408, Sep. 2003.

[22] F. Nita, C. Mastail, and G. Abadias, "Three-dimensional kinetic Monte Carlo simulations of cubic transition metal nitride thin film growth," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 6, p. 064107, Feb. 2016.

[23] A. BESNARD, "Relations strucutre- conductivité électrique dans des fims de chrome architecturés," 2010.

[24] J. A. Thornton, "Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 830–835, 1975.

[25] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical

structure," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 2, no. 2, pp. 500–503, 1984.

[26] P. . Barna and M. Adamik, "Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models," *Thin Solid Films*, vol. 317, no. 1–2, pp. 27–33, 1998.

[27] K. D. Harris, D. Vick, T. Smy, and M. J. Brett, "Column angle variations in porous chevron thin films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 20, no. 6, p. 2062, 2002.

Chapitre 3 : Mesures et modélisations optiques

''Il y a deux sortes de livres de maths : ceux dont on ne lit que la première ligne et ceux dont on ne dépasse pas la première page''
C.N. Yang

Chapitre 3 : Mesures et modélisations optiques

Table des matières

Chapitre 3 : Mesures et modélisations optiques **75**

Introduction **77**

3.1 Réponse optique **77**

3.1.1 Polarisation de la lumière 77

3.1.2 Matrice de Jones 78

3.1.3 Matrice de Mueller 79

3.1.4 Méthode matricielle des modèles multicouche isotropes 81

3.1.5 Méthode matricielle des modèles multicouche anisotropes 83

3.1.6 Réflexion en face arrière du substrat et calcul d'intensité 85

3.2 Modèles optiques, simulations analytiques et mesures optiques **87**

3.2.1 Permittivité et indice optique d'un milieu isotrope 87

3.2.1.a Modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz 88

3.2.1.b Modèle de Tauc-Lorentz 90

3.2.2 Permittivité et indice optique d'un milieu anisotrope 91

3.2.3 Modèle des milieux effectifs de Bruggeman 93

3.2.4 Gradient d'indice 95

3.2.5 Milieux effectifs anisotropes 96

3.2.6 Pertes optiques 98

3.2.6.1 Simulation de l'absorption 99

3.2.6.2 Simulation de la diffusion 99

3.2.7 Ellipsométrie spectroscopique 102

3.2.8 Spectrophotométrie 105

3.2.9 Simulations et MSE 107

3.3 Simulation par éléments finis **109**

3.3.1 Simulation optique par éléments finis 110

3.3.2 Simulation de spectrophotométrie par FDTD 112

3.3.3 Simulation de la matrice de Mueller par FDTD 113

3.3.4 Simulation de diffusion par FDTD 114

3.4 Comparaison et discussion sur les deux approches FDTD/Analytique 115

3.4.1 Monocouche SiO_2 115

3.4.2 Limite de validité du modèle de Bruggeman 116

Synthèse 118

Points clés 119

Bibliographie 120

Introduction

La caractérisation optique est nécessaire tant pour vérifier les performances des traitements optiques que pour les optimiser. En effet, les mesures telles que l'ellipsométrie ou la spectrophotométrie sont des méthodes de caractérisation riches en informations sur l'échantillon mesuré. Ces informations permettent de déterminer les propriétés optiques des échantillons comme l'épaisseur ou l'indice optique des couches minces déposées. Pour les extraire, une étape de modélisation optique se basant sur le formalisme de la matrice de transfert est nécessaire. Les modèles analytiques comme le modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz permettent de simuler le comportement en longueur d'onde de l'indice optique pour un milieu diélectrique homogène. D'autre part, la loi de mélange des milieux effectifs permet de simuler le comportement optique de milieux hétérogènes isotropes ou anisotropes. Ce modèle est basé sur l'approximation de structures de faibles tailles par rapport à la longueur d'onde. La simulation par éléments finis permet de s'affranchir de cette limite en contrepartie d'un temps de simulation relativement long. En utilisant cette méthode il est possible de mettre en avant la présence de phénomènes optiques qui ne sont pas pris en compte par les modèles analytiques comme la diffusion.

Ce chapitre a comme objectif de détailler les différents aspects des techniques et modèles optiques utilisés dans cette thèse.

3.1 Réponse optique

3.1.1 Polarisation de la lumière

Dans le cas d'une onde électromagnétique plane dans le vide, le vecteur champ électrique appartient au plan normal à la direction de propagation (supposée ici portée par le vecteur e_z). Dans le cas général, le champ électrique E a alors deux 2 composantes (suivant x et suivant y) déphasées de φ_y-φ_x. L'onde est dite polarisée si, en un point de l'espace, cette phase est constante au cours du temps. Son état de polarisation représente l'évolution au cours du temps de l'extrémité de ce vecteur champ électrique [1]. Dans le cas le plus général, cette extrémité décrit une ellipse : on parlera alors de polarisation elliptique. Les autres polarisations souvent rencontrées sont la polarisation rectiligne (la direction du champ est alors invariante dans le temps) et circulaire (l'extrémité du champ décrit un cercle dans le temps). Mais une onde peut aussi être partiellement polarisée ou non polarisée ; c'est le cas de la lumière naturelle qui peut être vue comme la somme d'ondes dont le champ est orienté aléatoirement [2]. Les éléments optiques permettant de contrôler la polarisation d'une onde sont les déphaseurs et les polariseurs. A titre d'exemple, un polariseur transformera une onde non polarisée en une onde polarisée rectilignement avec un champ électrique dirigé suivant l'axe privilégié de ce polariseur (Figure 36).

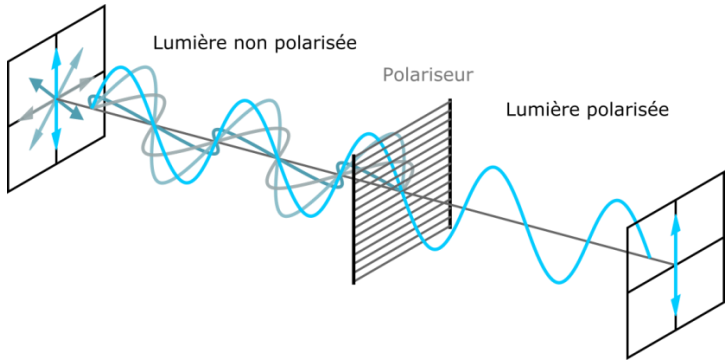

Figure 36 Schéma de la polarisation d'une lumière non polarisée au passage d'un polariseur

3.1.2 Matrice de Jones

Pour étudier l'interaction d'une onde avec un système optique on choisit de la décomposer suivant deux directions : la composante p est dans le plan d'incidence, et la composante s est perpendiculaire au plan d'incidence. Rappelons ici que le plan d'incidence est formé par deux axes : la normale à l'interface optique et la direction de propagation. La modification apportée à l'état de polarisation par un système optique quelconque est alors décrite par une matrice de Jones [3](2x2). Ce système optique pourra être considéré en réflexion ou en transmission et aller de la simple interface entre deux milieux à un empilement très complexe. Les coefficients de cette matrice sont bien entendu fonctions des propriétés optiques du système optique considéré. A titre d'exemple, la matrice de Jones J décrivant l'interface optique reliant une onde incidente A à une onde réfléchie B s'écrira :

$$\begin{pmatrix} B_p \\ B_s \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} A_p \\ A_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_p \\ A_s \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Où r_{pp}, r_{ps}, r_{sp}, r_{ss} sont les coefficients de Jones en réflexion de l'interface optique. Dans le cas d'une interface optique isotrope les coefficients hors diagonaux (r_{ps}, r_{sp}) de cette matrice sont nuls. A titre d'exemple, on peut décrire par ce formalisme la polarisation en sortie d'une onde initialement rectiligne à 45° des axes p et s traversant un polariseur d'axe privilégié suivant p (Figure 37).

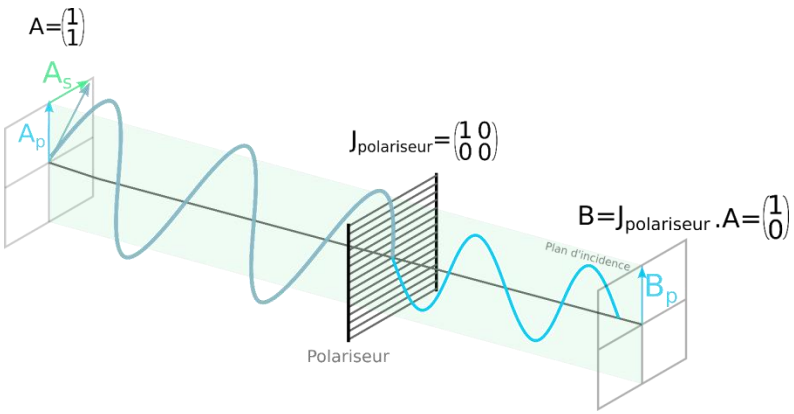

Figure 37 Description par le formalisme de Jones d'une onde polarisée à 45° traversant un polariseur horizontal

3.1.3 Matrice de Mueller

Les lumières partiellement polarisées ou non polarisées n'ont pas de représentation sous la forme de vecteur de Jones. Il est alors nécessaire d'utiliser un autre formalisme : le formalisme de Stockes-Mueller. Dans ce formalisme, l'onde est représentée par un vecteur de Stokes formé de quatre composantes (Sj, j=0…3) définies de la façon suivante :

$$S_0 = I_p + I_s \quad (3.2.a)$$

$$S_1 = I_p - I_s \quad (3.2.b)$$

$$S_2 = I_{45} - I_{-45} \quad (3.2.c)$$

$$S_3 = I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-} \quad (3.2.d)$$

Où I_p, I_s, I_{45}, I_{-45} , $I_{\sigma+}$ et $I_{\sigma-}$ représentent respectivement l'intensité du faisceau polarisé en p, en s, à 45°, à -45°, circulairement dans le sens horaire et dans le sens anti-horaire. Cette définition permet de définir le degré de polarisation D_p de l'onde, caractérisé par un vecteur de Stokes selon la formule suivante [4] :

$$D_p = \frac{I_{pol}}{I_{tot}} = \frac{\sqrt{{S_1}^2+{S_2}^2+{S_3}^2}}{S_0},\ 0 \leq D_p \leq 1 \quad (3.3)$$

Où I_{tot} est l'intensité totale de cette onde et I_{pol} la contribution polarisée de cette onde. Pour D_p=1 la lumière est complètement polarisée, pour D_p=0 la lumière est complètement non-polarisée, une valeur intermédiaire de D_p correspondant à une lumière partiellement polarisée.

Comme pour les vecteurs de Jones, la modification apportée à l'état de polarisation par un système optique quelconque pourra être décrite par une matrice, mais dans ce formalisme ce sera une matrice (4x4) appelée matrice de Mueller [1], [3]. En arrangeant les composantes de Stokes en colonne, il est possible de décrire complètement le vecteur de Stokes réfléchi (S_r) à une interface optique en utilisant une matrice de Mueller M liée aux vecteur de Stokes incident S_i de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_r = M \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_i = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_i \quad (3.4)$$

Dans le cas d'un échantillon isotrope, en normalisant tous les coefficients par rapport à M_{11}, il est possible d'exprimer la matrice de Mueller d'un échantillon isotrope par :

$$M_{isotrope} = \begin{pmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

A l'image de la matrice de Jones, pour une interface optique isotrope les coefficients dit hors-diagonaux (M_{31}, M_{41}, M_{32}, M_{42}, M_{13}, M_{14}, M_{23}, M_{24}) sont nuls. Ce sont donc ces coefficients qui sont porteurs de l'information sur l'anisotropie éventuelle de l'échantillon [3].

En utilisant le formalisme de Stokes-Mueller, on peut par exemple décrire le vecteur de Stokes en sortie d'une onde initialement non-polarisée traversant un polariseur horizontal (Figure 38).

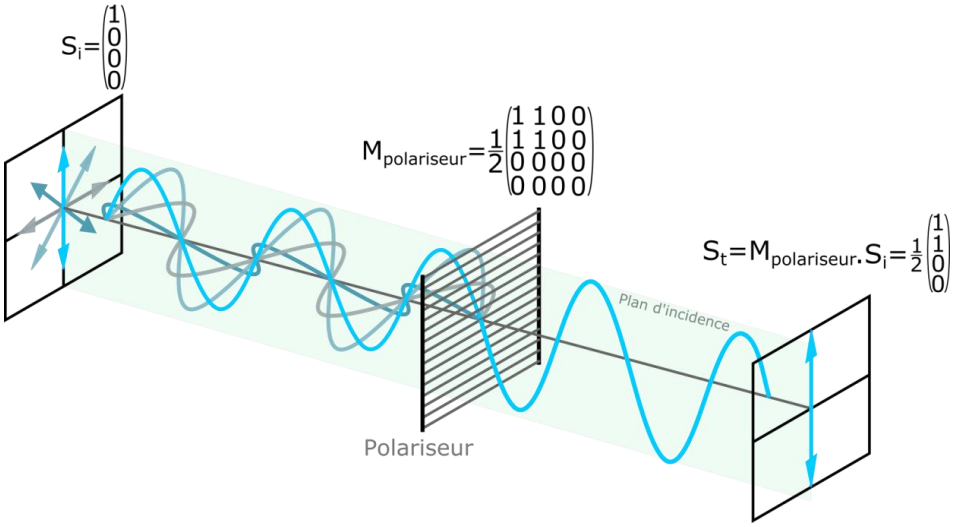

Figure 38 Description par le formalisme de Mueller d'une onde non polarisée traversant un polariseur horizontal

Dans le cas d'une onde complètement polarisée, une relation de passage existe entre la matrice de Jones et la matrice de Mueller [5] :

$$M_{11} = \frac{1}{2}\left(|r_{pp}|^2 + |r_{ss}|^2 + |r_{sp}|^2 + |r_{ps}|^2\right) \quad (3.6.a)$$

$$M_{12} = \frac{1}{2}\left(|r_{pp}|^2 - |r_{ss}|^2 - |r_{sp}|^2 + |r_{ps}|^2\right) \quad (3.6.b)$$

$$M_{13} = Re\left(r_{pp}r_{sp}^* + r_{ss}^* r_{ps}\right) \quad (3.6.c)$$

$$M_{14} = Im\left(r_{pp}r_{sp}^* + r_{ss}^* r_{ps}\right) \quad (3.6.d)$$

$$M_{21} = \frac{1}{2}\left(|r_{pp}|^2 - |r_{ss}|^2 + |r_{sp}|^2 - |r_{ps}|^2\right) \quad (3.6.e)$$

$$M_{22} = \frac{1}{2}\left(|r_{pp}|^2 + |r_{ss}|^2 - |r_{sp}|^2 - |r_{ps}|^2\right) \quad (3.6.f)$$

$$M_{23} = Re\left(r_{pp}r_{sp}^* - r_{ss}^* r_{ps}\right) \quad (3.6.g)$$

$$M_{24} = Im\left(r_{pp}r_{sp}^* - r_{ss}^* r_{ps}\right) \quad (3.6.h)$$

$$M_{31} = Re\left(r_{pp}r_{ps}^{*} + r_{ss}^{*}r_{sp}\right) \quad (3.6.i)$$

$$M_{32} = Re\left(r_{pp}r_{ps}^{*} - r_{ss}^{*}r_{sp}\right) \quad (3.6.j)$$

$$M_{33} = Re\left(r_{pp}r_{ss}^{*} + r_{ps}^{*}r_{sp}\right) \quad (3.6.k)$$

$$M_{34} = Im\left(r_{pp}r_{ss}^{*} - r_{ps}^{*}r_{sp}\right) \quad (3.6.l)$$

$$M_{41} = -Im\left(r_{pp}r_{ps}^{*} + r_{ss}^{*}r_{sp}\right) \quad (3.6.m)$$

$$M_{42} = -Im\left(r_{pp}r_{ps}^{*} - r_{ss}^{*}r_{sp}\right) \quad (3.6.n)$$

$$M_{43} = -Im\left(r_{pp}r_{ss}^{*} + r_{ps}^{*}r_{sp}\right) \quad (3.6.o)$$

$$M_{44} = Re\left(r_{pp}r_{ss}^{*} - r_{ps}^{*}r_{sp}\right) \quad (3.6.p)$$

Où * désigne les complexes conjugués des coefficients de Jones en réflexion de l'interface optique.

3.1.4 Méthode matricielle des modèles multicouche isotropes

La façon la plus générale et la plus élégante de relier les matrices de Jones (2x2) et de Mueller (4x4) aux caractéristiques optico-géométriques (indices optiques, épaisseurs) d'un échantillon composé d'une ou plusieurs couches isotropes ou anisotropes passe par l'utilisation d'un formalisme matriciel [6], [7].

De manière générale, la matrice de transfert d'un empilement de n couches est définie par :

$$T = I_n T_n I_{n-1} \dots I_2 T_1 I_1 \quad (3.7)$$

Où les matrices I_i définissent les matrices de passage d'une couche à sa voisine, et où les T_i définissent les matrices de propagation dans la couche i (Figure 39).

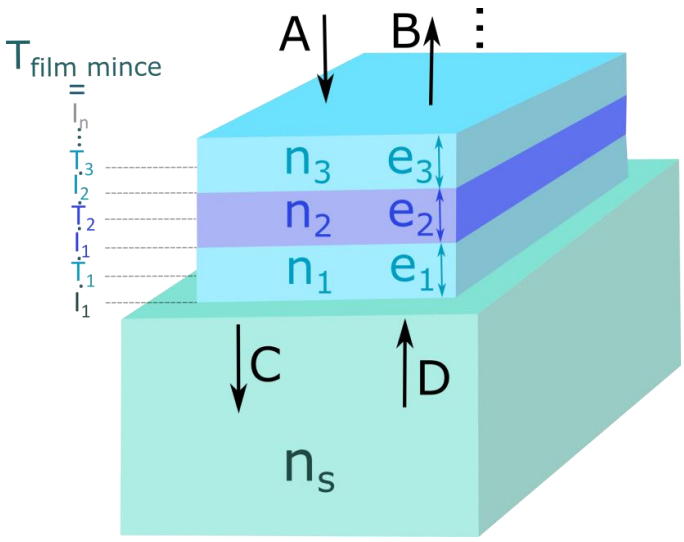

Figure 39 Représentation schématique d'une onde plane, incidente (A), réfléchie (B), transmise (C) réfléchie à l'arrière du substrat (D).

Dans le cas simple d'une réflexion d'un système optique constitué d'une couche mince isotrope d'épaisseur e_1 et d'indice n_1 sur substrat semi-infini (d'indice n_s), la matrice de transfert T se limite à :

$$T = I_a T_1 I_f \quad (3.8)$$

Avec

$$I_a = \frac{1}{t_a}\begin{pmatrix} 1 & r_a \\ r_a & 1 \end{pmatrix}, I_f = \frac{1}{t_f}\begin{pmatrix} 1 & r_f \\ r_f & 1 \end{pmatrix} \text{ et } T_1 = \begin{pmatrix} e^{i\varphi_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi_1} \end{pmatrix} (3.9)$$

Dans ces équations (3.9), r_a, t_a, r_f et t_f définissent les coefficients de Fresnel en réflexion et en transmission de Fresnel respectivement de l'interface air/film mince et film mince/substrat. Leurs expressions ci-dessous pour la matrice I_a rappellent qu'ils diffèrent selon la polarisation p ou s :

$$r_{as} = \frac{n_0\cos(\theta_0) - n_1\cos(\theta_1)}{n_0\cos(\theta_0) + n_1\cos(\theta_1)} \quad r_{ap} = \frac{n_2\cos(\theta_0) - n_0\cos(\theta_1)}{n_2\cos(\theta_0) + n_0\cos(\theta_1)} (3.10.a)$$

$$t_{as} = \frac{2n_1\cos(\theta_0)}{n_0\cos(\theta_0) + n_1\cos(\theta_1)} \quad t_{ap} = \frac{2n_0\cos(\theta_0)}{n_0\cos(\theta_0) + n_1\cos(\theta_1)} (3.10.b)$$

Où n_0 est l'indice du milieu ambiant, θ_0 l'angle d'incidence et θ_1 l'angle de réfraction dans la couche mince.

Le déphasage, présent dans la matrice T_1 et qui décrit le déphasage introduit à la traversée de la couche mince s'exprime :

$$\varphi_1 = \frac{2\pi e_1}{\lambda}\sqrt{{n_1}^2 - {n_0}^2\sin^2(\theta_0)} \text{ avec } \lambda \text{ la longueur d'onde } (3.11)$$

On considère alors le champ électrique incident A et le champ électrique réfléchi B à l'interface air/film mince, le champ transmis au substrat C normalisé à 1 et le champ réfléchi à l'interface film mince/substrat D, qui est nul sachant que le substrat est semi-infini. A, B, C et D sont reliés par la matrice de transfert T par :

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = T\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = I_a T_1 I_f \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (3.12)$$

Comme attendu dans le cas d'un système isotrope, le calcul conduit à une matrice de Jones en réflexion diagonale :

$$J = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \text{ avec } r_p = \frac{B_p}{A_p} = \frac{r_{ap} + r_{fp}e^{-2i\varphi_1}}{1 + r_{ap}r_{fp}e^{-2i\varphi_1}} \text{ et } r_s = \frac{B_s}{A_s} = \frac{r_{as} + r_{fs}e^{-2i\varphi_1}}{1 + r_{as}r_{fs}e^{-2i\varphi_1}} \quad (3.13)$$

La matrice de Mueller peut ensuite être calculée à partir des relations (3.6) qui la lient à la matrice de Jones [1], [3].

3.1.5 Méthode matricielle des modèles multicouche anisotropes

Dans le cas plus général d'un échantillon anisotrope, on utilise un formalisme permettant de prendre en compte l'anisotropie de l'échantillon pour calculer les coefficients hors diagonaux de la matrice de Jones : le formalisme de Berreman [8]–[10]. Dans ce cas la matrice de transfert T_p permet de lier simultanément les amplitudes dans le plan p et s de l'onde incidente et sortante. Pour un empilement optique composé de n couches anisotropes T_p s'exprime de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} A_s \\ B_s \\ A_p \\ B_p \end{pmatrix} = T_p \begin{pmatrix} C_s \\ D_s \\ C_p \\ D_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} & T_{14} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} & T_{24} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} & T_{34} \\ T_{41} & T_{42} & T_{43} & T_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_s \\ D_s \\ C_p \\ D_p \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Où A est l'amplitude de l'onde incidente, B l'amplitude de l'onde réfléchie à l'interface, C est l'amplitude de l'onde transmise en sortie de l'empilement et D l'amplitude de l'onde réfléchie en sortie de l'empilement. Comme illustré Figure 40, la matrice de transfert T_p est définie comme le produit de matrice :

$$T_p = L_a^{-1} T_n^{-1} T_{n-1}^{-1} \dots T_2^{-1} T_1^{-1} L_f \quad (3.15)$$

La matrice d'entrée L_a^{-1} est définie par :

$$L_a^{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & (-n_0 \cos(\theta_0))^{-1} & 0 \\ 0 & 1 & (n_0 \cos(\theta_0))^{-1} & 0 \\ \cos(\theta_0)^{-1} & 0 & 0 & {n_0}^{-1} \\ -\cos(\theta_0)^{-1} & 0 & 0 & {n_0}^{-1} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

avec θ_0 l'angle d'incidence et n_0 l'indice du milieu ambiant. La matrice de sortie L_f est définie par :

$$L_f = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cos(\theta_s) & -\cos(\theta_s) \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ -n_s \cos(\theta_s) & n_s \cos(\theta_s) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & N_s & N_s \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

avec θ_s l'angle de sortie et n_s l'indice du substrat.

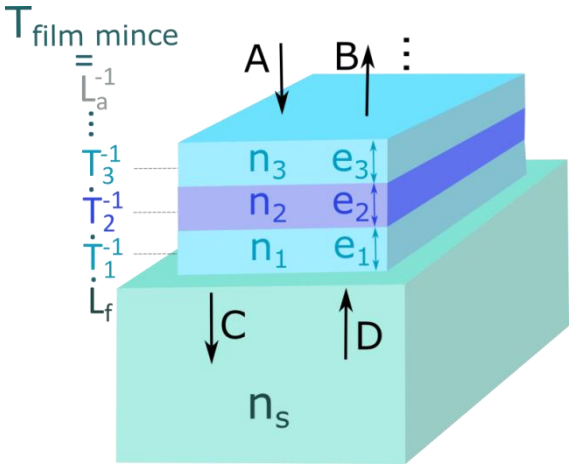

Figure 40 Représentation schématique de la méthode de Berreman prenant en compte une onde plane, incidente (A), réfléchie (B), transmise (C) réfléchie à l'arrière du substrat (D).

La matrice Ti relie les champs électriques et magnétiques incident et sortant aux interfaces d'une couche mince. Elle prend en compte les réflexions multiples. Pour une couche anisotrope i de l'empilement définie par son tenseur de permittivité $\varepsilon_{Li} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}$ et d'épaisseur e_i, la matrice T_i s'exprime par :

$$T_i \equiv exp\left\{i\frac{\omega}{c}\Delta e_i\right\} \quad (3.18)$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide, ω est la pulsation de la lumière et Δ la matrice de propagation dans la couche i. Cette matrice, calculée à partir des équations de Maxwell, dépend de ε_{Li} et du vecteur d'onde $k_x = n_a \sin(\theta_a)$:

$$\Delta = \begin{pmatrix} -k_x\frac{\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} & -k_x\frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} & 0 & 1-\frac{{k_x}^2}{\varepsilon_{zz}} \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ \varepsilon_{yx}\frac{\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} - \varepsilon_{yx} & {k_x}^2 - \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{yz}\frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} & 0 & k_x\frac{\varepsilon_{yz}}{\varepsilon_{zz}} \\ \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xz}\frac{\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} & \varepsilon_{xy} - \varepsilon_{xz}\frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} & 0 & -k_x\frac{\varepsilon_{xz}}{\varepsilon_{zz}} \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Il est possible de calculer T_i en l'exprimant sous forme de série :

$$T_i \equiv exp\left\{i\frac{\omega}{c}\Delta e_i\right\} = \beta_0 E + \beta_1\Delta + \beta_2\Delta\Delta + \beta_3\Delta\Delta\Delta \quad (3.20)$$

avec les coefficients β_j solutions de :

$$exp\left\{i\frac{\omega}{c}q_k e_i\right\} = \sum_{j=0}^{3}\beta_j\, q_k^j \quad (3.21)$$

avec $k = 1 \dots 4$ avec q_k^j valeurs propres de la matrice Δ.

Dans le cas d'une monocouche anisotrope, la matrice de transfert se limite à :

$$T_p = L_a^{-1} T_1^{-1} L_f \quad (3.22)$$

Si on considère le substrat semi-infini (D=0), les coefficients de la matrice de Jones en réflexion sont alors liés à la matrice de transfert T_p par les relations suivantes :

$$r_{ss} = \left(\frac{B_s}{A_s}\right)_{A_p=0} = \frac{T_{21}T_{33} - T_{23}T_{31}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \quad (3.23.a)$$

$$r_{sp} = \left(\frac{B_p}{A_s}\right)_{A_p=0} = \frac{T_{41}T_{33} - T_{43}T_{31}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \quad (3.23.b)$$

$$r_{ps} = \left(\frac{B_s}{A_p}\right)_{A_s=0} = \frac{T_{11}T_{33} - T_{21}T_{13}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \quad (3.23.c)$$

$$r_{pp} = \left(\frac{B_p}{A_p}\right)_{A_s=0} = \frac{T_{11}T_{43} - T_{41}T_{13}}{T_{11}T_{33} - T_{13}T_{31}} \quad (3.23.d)$$

La matrice de Jones en transmission se calcule de manière analogue [8]–[10]. Contrairement au cas isotrope, on constate que la matrice de Jones est non diagonale. A fortiori, la matrice de Mueller dont les coefficients peuvent être calculés à partir des relations (3.6) n'est plus diagonale par blocs. Une couche isotrope est un cas particulier du formalisme de Berreman anisotrope. Il permet d'obtenir une matrice de Jones équivalente au formalisme décrit au §3.1.4.

Pour déduire les propriétés optiques des couches minces à partir des mesures optiques, il est nécessaire de réaliser des simulations pour décrire du mieux possible les mesures expérimentales. Le bon accord entre simulations et mesures expérimentales permet ensuite de déduire des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon, comme décrit dans le §3.2.9.

3.1.6 Réflexion en face arrière du substrat et calcul d'intensité

D'un point de vue optique les films impliqués dans un design sont suffisamment minces pour considérer des ondes cohérentes entre les différentes interfaces, comme décrit dans les formalismes matriciels présentés précédemment. Il n'en est pas de même pour les ondes issues des réflexions multiples sur la face arrière du substrat, car son épaisseur est très grande devant les longueurs d'onde du domaine Visible-IR (quelques millimètres contre une longueur d'onde de quelques microns au maximum). Dans ce cas il faut traiter les multiples réflexions après traversée du substrat comme incohérentes entre elles (Figure 41) et on peut alors calculer l'amplitude transmise totale E qui au premier ordre vaut [11] :

$$E^{(1)} = t_{f/s}\, m\, t_{s/a}\ \ A \quad (3.24)$$

Où $t_{f/s}$ désigne la matrice de Jones en transmission du film mince au substrat, $t_{s/a}$ la matrice de Jones en transmission du substrat à l'air, A l'amplitude incidente et m la matrice de transfert du substrat qui, s'il est isotrope, vaut :

$$m = \begin{pmatrix} exp\left(ik_0 e_s \sqrt{\varepsilon_s - {k_x}^2}\right) & 0 \\ 0 & exp\left(ik_0 e_s \sqrt{\varepsilon_s - {k_x}^2}\right) \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Où ε_s est la permittivité du substrat et e_s l'épaisseur du substrat. Il est ainsi possible de calculer l'intensité totale transmise I_t pour les polarisations s et p :

$$I_{ts} = E_s E_s^* \text{ et } I_{tp} = E_p E_p^* \quad (3.26)$$

Dans le cas de la réflexion, l'amplitude totale se calcule d'une manière analogue en prenant en compte les interfaces supplémentaires[12] :

$$B_{tot} = B^{(0)} + B^{(1)} = r_{f/s} m\, A + t_{f/s}\, m\, r_{s/a} m\, t_{f/s}\, A \quad (3.27)$$

Dans le cas d'une onde non polarisée, le vecteur de Stokes peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{non\ polarisée} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_p + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_s \quad (3.28)$$

Où s et p indiquent l'état de polarisation du vecteur de Stokes. L'intensité d'une onde non polarisée peut donc être vue comme la moyenne entre l'onde polarisée p et s. L'intensité non polarisée résultante peut alors s'exprimer par :

$$I_{non\ polarisée} = \frac{1}{2}\left(I_{tp} + I_{ts}\right) \quad (3.29)$$

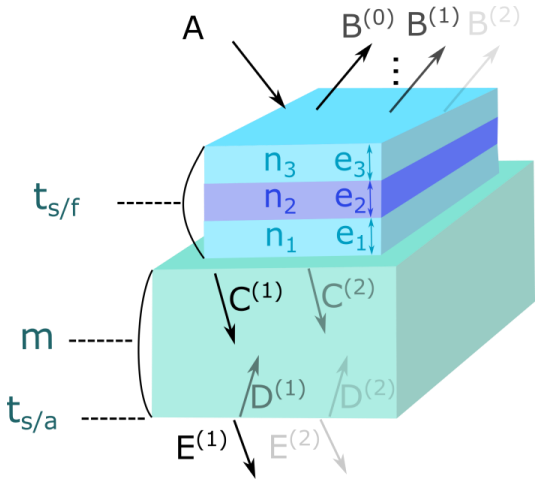

Figure 41 Représentation des différentes amplitudes en prenant en compte les multiples réflexions sur la face arrière du substrat

3.2 Modèles optiques, simulations analytiques et mesures optiques

Pour simuler les mesures optiques il est nécessaire de modéliser le comportement de l'indice optique des matériaux utilisés en fonction de la longueur d'onde. Selon le type de matériau et le domaine étudié, il existe de nombreux modèles analytiques (ou lois de dispersion) qui permettent de définir ce comportement. Nous décrivons ici les lois de dispersion que nous avons utilisées sur nos matériaux diélectriques pour le domaine de longueur d'onde allant du visible à l'infrarouge. Nous présentons d'autre part les modèles permettant de prendre en compte l'influence d'un mélange, isotrope ou anisotrope, de matériaux sur les propriétés optiques.

3.2.1 Permittivité et indice optique d'un milieu isotrope

La propagation des ondes électromagnétiques dans les diélectriques est gouvernée par les effets de polarisation [13]. Dans le domaine visible, c'est la polarisation du nuage électronique (polarisation électronique) autour du noyau qui est à l'origine des propriétés optiques (Figure 42) [14]. Dans le domaine de l'infrarouge, ce sont les vibrations au sein des molécules polaires (polarisation d'orientation) qui sont à l'origine des propriétés optiques (Figure 43) [14].

Qu'elle soit électronique ou d'orientation, la polarisation macroscopique $\vec{P}$ peut d'une part s'écrire en fonction du moment dipolaire élémentaire $\vec{p}$ créé et d'autre part en fonction du champ $\vec{E}$, et ce selon les relations :

$$\vec{P} = N_e\vec{p} = -N_e e\,\vec{r} = \varepsilon_0\chi\,\vec{E} \quad (3.30)$$

Où N_e est le nombre d'électrons de valence par unité de volume, e la charge élémentaire, $\vec{r}$ le déplacement du nuage électronique sous l'action du champ, χ la susceptibilité électronique et ε_0 la permittivité du vide.

La permittivité relative du milieu étant donnée par $\varepsilon_r = 1+\chi$, on voit qu'il est possible d'accéder à la valeur de cette permittivité si on est capable de relier le champ $\vec{E}$ au déplacement $\vec{r}$.

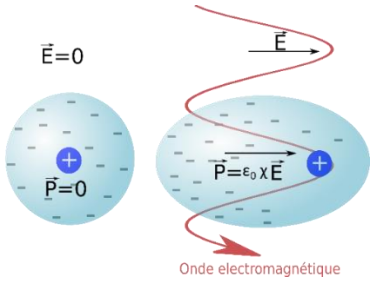

Figure 42 Représentation schématique de la polarisation électronique d'un atome au passage d'une onde électromagnétique. χ est la susceptibilité du matériau

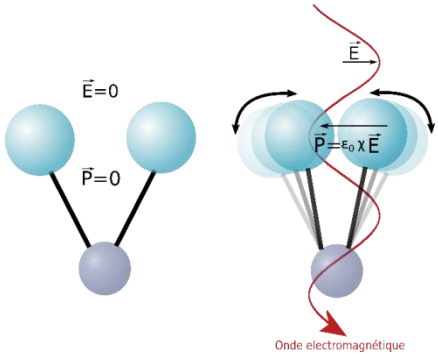

Figure 43 Représentation schématique de la polarisation ionique d'une molécule au passage d'une onde électromagnétique. χ est la susceptibilité du matériau.

3.2.1.a Modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz

Dans ce modèle, les électrons de valence (liés à l'atome) sont soumis à 3 forces :

- La force électrique : $\overrightarrow{F_E} = -e\vec{E} = -e\overrightarrow{E_0}\exp(-i\omega t)$ (3.31) où ω représente la pulsation de l'onde électromagnétique.

- Une force de rappel du type : $\overrightarrow{F_H} = -m\omega_0^2\vec{r}$ (3.32) avec m la masse de l'électron et ω_0 la pulsation de résonance de l'oscillateur.

- Une force de frottement de type visqueux : $\overrightarrow{F_D} = -m\Gamma\dot{\vec{r}}$ (3.33) où Γ représente la pulsation d'amortissement de l'oscillateur.

La solution harmonique du déplacement $\vec{r}$ de l'électron obéissant à l'équation fondamentale de la dynamique, elle est donnée par la relation :

$$\vec{r} = \frac{e}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \times \frac{\vec{E}}{m} \quad (3.34)$$

Il résulte des équations (3.30) et (3.34) que la susceptibilité électronique χ et la permittivité relative du milieu ε_r sont respectivement données par :

$$\chi = \frac{-N_e e^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \times \frac{1}{m} \quad (3.35)$$

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{F^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (3.36)$$

avec F, force de l'oscillateur, donnée par $F = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}}$ (3.37).

Cette permittivité relative étant complexe, elle se décompose en une partie réelle ε_1 et une partie imaginaire ε_2:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.38)$$

Il en est de même pour l'indice optique complexe $N(\omega) = n(\omega) - ik(\omega)$ (3.39) qui découlent de la permittivité du matériau selon la relation :

$$\varepsilon_r(\omega) = [N(\omega)]^2 = (n(\omega) - ik(\omega))^2 \quad (3.40)$$

On appelle lois de dispersion les fonctions $\varepsilon_r(\omega)$ ou $N(\omega)$ ou bien encore $\varepsilon_r(\lambda)$ ou $N(\lambda)$ avec λ la longueur d'onde du rayonnement donnée par $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ (3.41) avec c la vitesse de la lumière dans le vide.

Sur les Figure 44.a et Figure 44.b sont respectivement représentées la loi de dispersion d'indice et la loi de dispersion de la permittivité en considérant des paramètres physiquement acceptables [15]: ω_0=6,08.10^{15} s^{-1}, Γ=1,2.10^{15} s^{-1}, F=1,26.$10^{16}$$s^{-1}$.

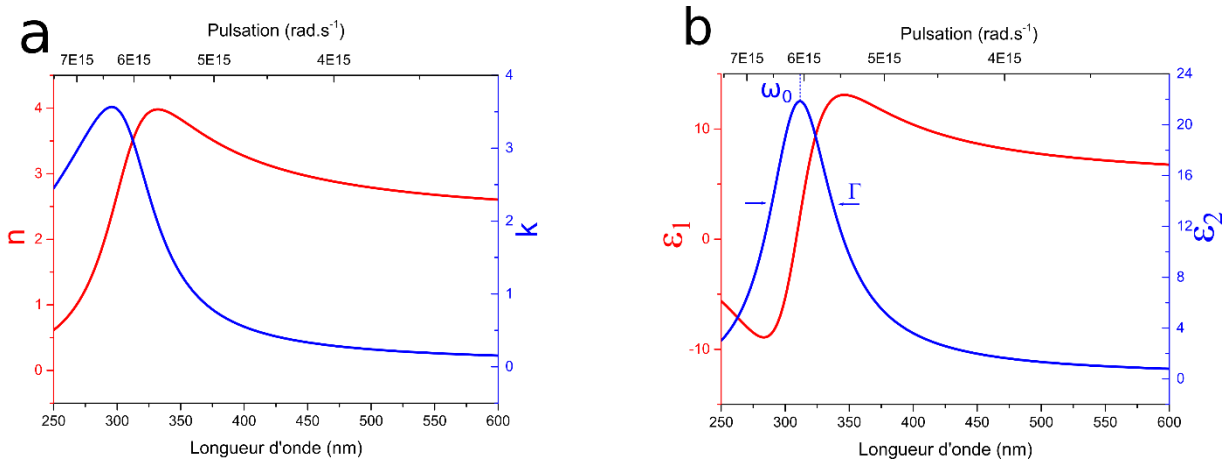

Figure 44 Loi de dispersion d'indice(a) et de permittivité (b) pour le modèle de Lorentz avec ω_0=6,08.10^{15} s^{-1}, Γ=1,2.10^{15} s^{-1}, F=1,26.10^{16} s^{-1}

On note sur la Figure 44 que les lois de dispersions varient fortement autour de la pulsation de résonnance (ω_0) ou la longueur d'onde de résonnance (λ_0). Dans le visible, l'indice de réfraction décroit faiblement et de manière monotone. A la longueur d'onde de résonnance ou pulsation de résonance, le coefficient d'extinction est maximal et décroit vers une valeur très faible dans le domaine du visible. Plus la valeur de la constante d'amortissement est élevée plus le coefficient d'extinction sera important. Les matériaux utilisés dans cette thèse doivent être transparents ce qui impose que la gamme de longueur d'onde d'utilisation soit éloignée de la pulsation de résonance (ω_0) et que la largeur de la résonnance Γ doit être faible. A noter que la très classique loi de Cauchy, aussi utilisée pour décrire la dispersion d'indice est une asymptote au modèle de Lorentz qui permet d'approximer la loi de dispersion dans le domaine du visible [3].

Du point de vue de la physique atomique, le modèle de Lorentz s'apparente à une transition interbande (passage d'un électron d'une bande à une autre) [16] où ω_0 représente la pulsation de résonnance de cette transition. Les matériaux réels sont composés de multiples transitions interbande [5], [17]. La permittivité est alors définie par une somme d'oscillateurs pour décrire leur comportement optique [15]. C'est notamment le cas pour les matériaux polaires dans le domaine de l'infrarouge, pour lesquels le phénomène de polarisation ionique est présent et donne lieu à différents modes de vibration [5], [17].

3.2.1.b Modèle de Tauc-Lorentz

Pour la plupart des matériaux diélectriques amorphes, on observe une modification de la permittivité autour du gap optique. Ce phénomène, mal décrit par le modèle de Lorentz, est pris en compte par celui de Tauc-Lorentz (décrit en termes d'énergie du photon). Le modèle du gap optique décrit par Tauc [18] permet d'exprimer la partie imaginaire de la permittivité de la manière suivante:

$$\varepsilon_2 \propto \frac{(E-E_g)^2}{E^2} \quad (3.42)$$

Où E et E_g représentent respectivement l'énergie des photons et l'énergie du gap optique. Le modèle de Tauc-Lorentz [15] est construit comme étant le produit du modèle de Lorentz (36) et de celui de Tauc (42). On peut alors écrire :

$$\varepsilon_2(E) = \frac{F^2 E_0 \Gamma (E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+\Gamma^2 E^2} \frac{1}{E}(E > E_g) \quad (3.43.a)$$

$$\varepsilon_2(E) = 0 \ (E \leq E_g) \quad (3.43.b)$$

Les relations de Kramers-Kronig permettent quant à elles de déterminer ε_1 à partir de ε_2 [15]. En utilisant ces relations on peut par exemple décrire le comportement optique d'un silicium amorphe pour des énergies proches du gap optique en considérant les paramètres suivants [15] : F=122eV, Γ =2.54eV, E_0=3.45eV, E_g=1.2eV. La loi de dispersion associée à ces paramètres est représentée pour l'indice sur la Figure 45.a et pour la permittivité sur la Figure 45.b.

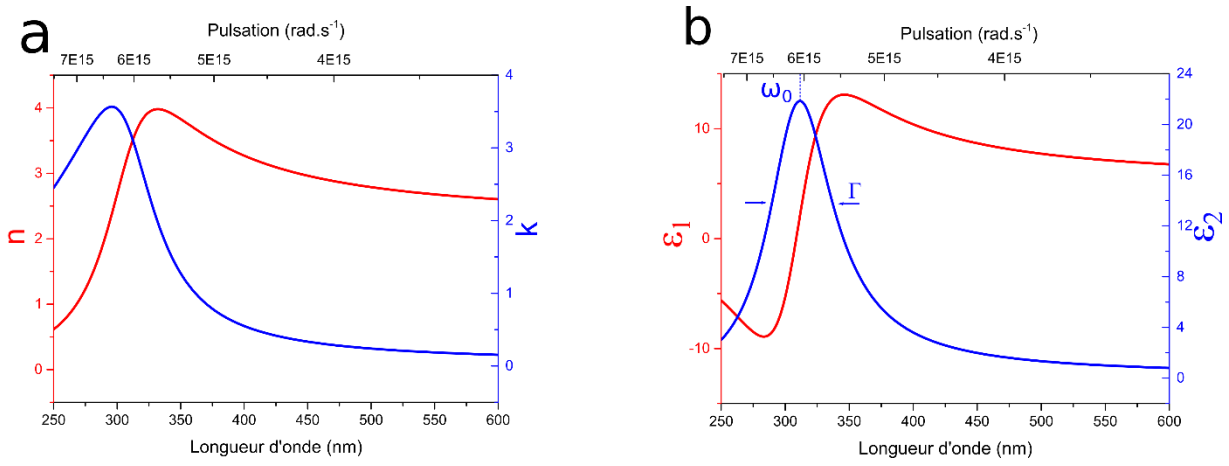

Figure 45 Loi de dispersion d'indice (a) et de permittivité (b) pour le modèle de Tauc-Lorentz avec F=122eV, Γ =2.54eV, E_{n0}=3.45eV, E_g=1.2eV

D'un point de vue général, la combinaison des paramètres E_g et E_0 permet de décrire avec plus de finesse le comportement du gap optique réel d'un matériau. Nous privilégierons donc le modèle de Tauc-Lorentz lorsque le gap optique sera situé dans la zone d'intérêt.

Toutefois, pour les grandes longueurs d'onde l'indice du modèle de Tauc-Lorentz suit une évolution proche de celle du modèle de Lorentz. Parce qu'il met en jeu moins de paramètres, nous privilégierons le modèle de Lorentz lorsque l'énergie du gap optique du matériau étudié est éloignée de la zone d'intérêt.

3.2.2 Permittivité et indice optique d'un milieu anisotrope

Dans le cas d'un milieu anisotrope la permittivité n'est plus un scalaire mais un tenseur qui peut s'écrire dans le repère du laboratoire x, y, z de la façon suivante [3] :

$$\varepsilon_L = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

Pour les matériaux à symétrie orthorhombique, tétragonale, hexagonale, trigonale et cubique, le tenseur des permittivités ε est diagonalisable. Dans la base principale (appelée base échantillon dans cette thèse), ce tenseur des permittivités ε s'exprime :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

Où ε_a, ε_b et ε_c sont les permittivités selon les axes x_a, y_b z_c et du référentiel de l'échantillon décrits en Figure 46. On distingue alors 3 cas : i) pour $\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon_c$, le matériau est isotrope, ii) pour $\varepsilon_a = \varepsilon_b \neq \varepsilon_c$, le matériau est uniaxial, iii) pour $\varepsilon_a \neq \varepsilon_b \neq \varepsilon_c$, le matériau est biaxial. Les matériaux uniaxes et biaxes sont biréfringents. Uniquement deux états de polarisations peuvent s'y propager, chacun avec des vitesses de propagation différentes. Le passage du référentiel laboratoire au référentiel échantillon est possible en utilisant une matrice de rotation A définie à l'aide des angles d'Euler θ et Φ comme décrits sur la Figure 46. Ainsi nous écrirons :

$$\varepsilon = A \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} A^{-1} \quad (3.46)$$

$$\text{Avec } A = \begin{pmatrix} \mathrm{Cos}(\phi) & -\mathrm{Cos}(\theta)\mathrm{Sin}(\phi) & \mathrm{Sin}(\theta)\mathrm{Sin}(\phi) \\ \mathrm{Sin}(\phi) & \mathrm{Cos}(\theta)\mathrm{Cos}(\phi) & -\mathrm{Cos}(\phi)\mathrm{Sin}(\theta) \\ 0 & \mathrm{Sin}(\theta) & \mathrm{Cos}(\theta) \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

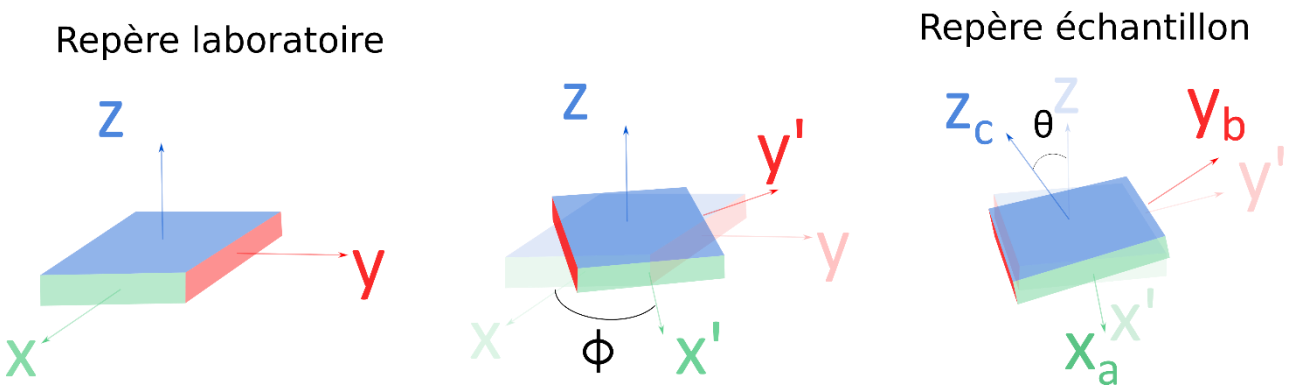

Figure 46 Rotation du repère laboratoire au repère échantillon selon les angles d'Euler. On passe du repère ''laboratoire'' au repère ''échantillon'' par une roation de ϕ autour de z, puis une rotation de θ autour de x'.

3.2.3 Modèle des milieux effectifs de Bruggeman

La nanostructuration conduit à des mélanges de matériaux aux propriétés optiques différentes. Les théories du milieu effectif permettent d'accéder à l'indice effectif du milieu composite à partir des propriétés optiques et des fractions volumiques de chacun de ces matériaux (Figure 47).

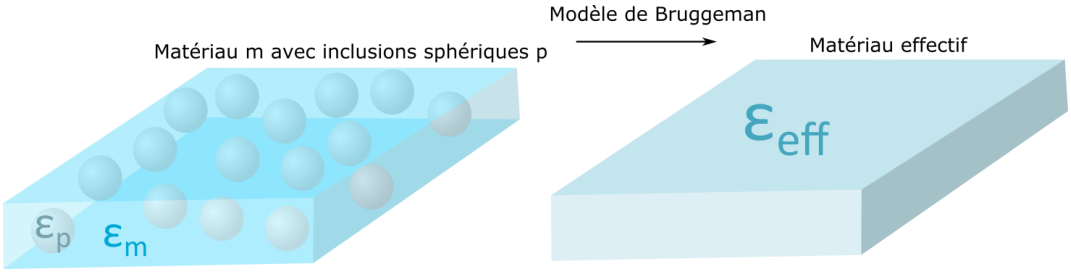

Figure 47 Schéma résumant le principe du modèle de Bruggeman

Deux théories du milieu effectif sont principalement utilisées :

- Celle de Maxwell-Garnett s'applique dans le cas où les deux composants jouent des rôles asymétriques, c'est le cas d'inclusions avec une faible fraction volumique dans une matrice hôte.

- Le modèle de Bruggeman correspond au cas où il n'y a pas à proprement parlé de milieu hôte c'est-à-dire au cas où plusieurs constituants participent de façon symétrique au milieu effectif.

L'approche du milieu effectif est un point clé dans la modélisation des propriétés optiques de nos échantillons poreux et étant donné les porosités rencontrées (jusqu'à 50%), c'est le modèle de Bruggeman qui a été adopté.

Supposons des inclusions de deux types de matériau m et p caractérisées par leurs fonctions diélectriques ε_m et ε_p. Une inclusion i en particulier est entourée d'autres inclusions des deux types. Le modèle de Bruggeman consiste à remplacer l'action des différents grains entourant l'inclusion i par l'action d'un milieu effectif de permittivité ε_{eff}. Autrement dit le milieu effectif joue le rôle de milieu hôte pour l'inclusion i (Figure 48).

Figure 48 Calcul de la polarisation de l'inclusion i : situation réelle (gauche) et situation utilisée dans le calcul de Bruggeman (droite).

En considérant cette inclusion i de géométrie sphérique, son moment dipolaire est donné par [19] :

$$\overrightarrow{p_i} = 3\varepsilon_{eff} V_i \frac{\varepsilon_{m,p} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{m,p} + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E} \quad (3.48)$$

Où E est le champ électromagnétique et $\varepsilon_{m,p}$ désigne une inclusion de permittivité ε_m ou ε_p.

La polarisation relative volumique moyenne de ce milieu est alors donnée par :

$$\overrightarrow{p_i} = \frac{1}{V} \sum_i 3\varepsilon_{eff} V_{im} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E} + 3\varepsilon_{eff} V_{ip} \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E}$$

$$= 3\varepsilon_{eff} f_m \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E} + 3\varepsilon_{eff} f_p \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_{eff}} \vec{E} \quad (3.49)$$

où f_m et f_p sont les fractions volumiques associées aux inclusions de type p et m et V_{im} et V_{ip} sont les volumes des particules i.

Puisque le milieu hôte est le milieu effectif, la polarisation donnée en (3.49) représente l'apport des inclusions sur la polarisation du milieu effectif. Elle est donc en moyenne nulle. En introduisant les fractions volumiques associées à chacune des inclusions $f_i = \frac{\sum_i V_i}{V}$, et en généralisant l'approche à de multiples constituants, il vient :

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \text{ avec } \sum_i f_i = 1 \quad (3.50)$$

Ainsi en connaissant la permittivité effective, qui est celle que l'on mesure, et les permittivités des matériaux constitutifs, ce modèle permet de déterminer la fraction volumique des composants du système. Les couches OAD étudiées dans cette thèse sont en grande majorité constituées de deux matériaux : celui que l'on dépose (de permittivité ε) et le vide (ε=1). Si on choisit d'appeler f la porosité de la couche, il vient :

$$f \frac{1 - \varepsilon_{eff}}{1 + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (3.51)$$

En appliquant cette loi on peut tracer l'évolution de la permittivité et de l'indice optique effectif en fonction de la fraction volumique (ou porosité) d'inclusion d'air (n=1) dans une matrice de SiO_2 (n=1,45) (Figure 49). En contrôlant le niveau de porosité il est ainsi possible de contrôler l'indice effectif du matériau de sa valeur dense (n=1,45) à la valeur de l'indice de l'air (n=1). Ce comportement est central de ce travail de thèse.

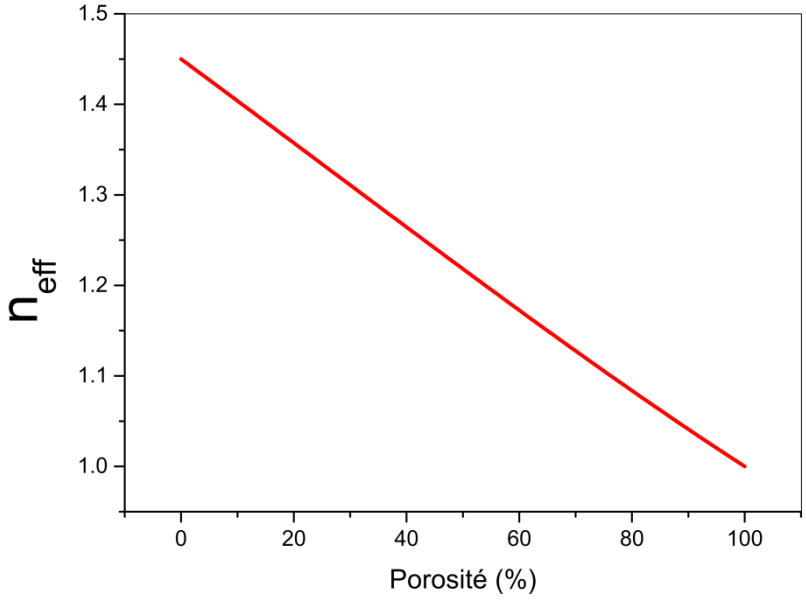

Figure 49 Évolution de l'indice effectif pour un mélange SiO_2 en fonction de la porosité

Pour que l'approche du milieu effectif soit valable, *i.e.* pour que les propriétés locales des inclusions ne priment pas sur les propriétés globales, il faut que la taille de ces inclusions soient faibles par rapport aux longueurs d'onde [3]. Les limites du modèle de Bruggeman seront discutées plus en détail dans le §3.4.2.

3.2.4 Gradient d'indice

Certains matériaux peuvent comporter une répartition non homogène des inclusions en épaisseur. C'est notamment le cas des matériaux présentant un gradient de porosité. La simulation de ce comportement optique peut se faire en appliquant le modèle de Bruggeman sur plusieurs couches discrètes dont on fait varier la fraction volumique comme représenté sur la Figure 50.

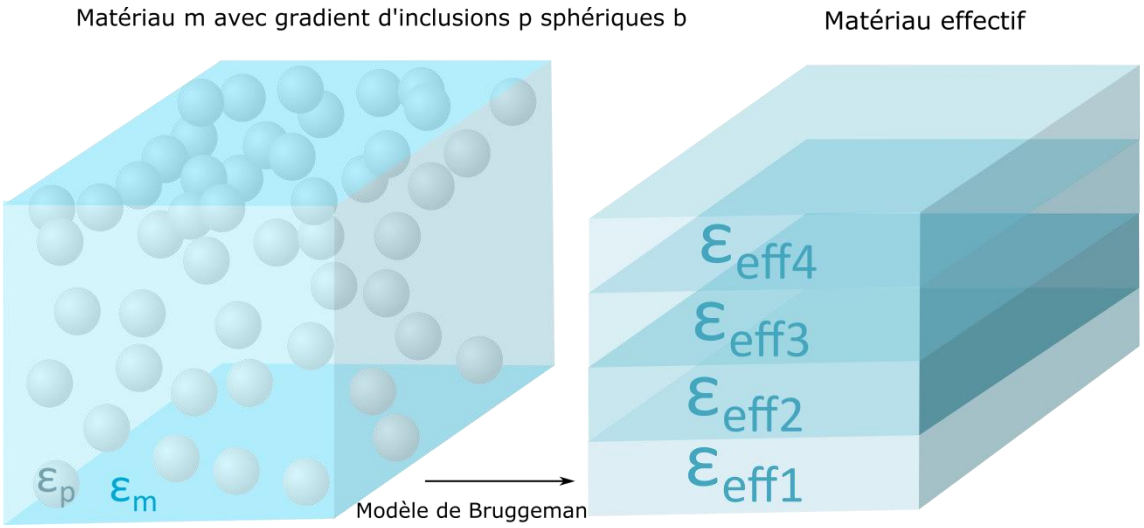

Figure 50 Modèle de Bruggeman appliqué à un gradient d'inclusion

Le système final est alors un empilement de n couches dont la permittivité effective évolue en épaisseur en faisant varier la fraction volumique des éléments du mélange. Plus on augmente ce nombre de couches, plus on s'approche d'un gradient continu représentant mieux la réalité au détriment d'une simulation plus lourde.

3.2.5 Milieux effectifs anisotropes

Pour que le modèle de Bruggeman isotrope (paragraphe 3.2.3) s'applique il faut que les inclusions soient isotropes, donc sphériques (Figure 51.a) ou bien individuellement anisotropes (Figure 51.b) mais orientées de manière aléatoire. Dans ce dernier cas en effet, la polarisabilité élémentaire d'une inclusion est anisotrope mais la polarisabilité globale du composite est isotrope car c'est la moyenne $<P_{eff}>$ sur tous les axes principaux présentés par l'ensemble des inclusions. Le formalisme de Bruggeman peut être étendu à des composites présentant des inclusions fortement orientées (Figure 51.c) : c'est le formalisme du milieu effectif de Bruggeman anisotrope. Dans ce modèle, on considère des inclusions de géométrie ellipsoïdale fortement orientées, de dimensions a, b et c suivant ses 3 axes propres x_a, y_b et z_c définis dans 3.2.2 et comme représentés Figure 51.d.

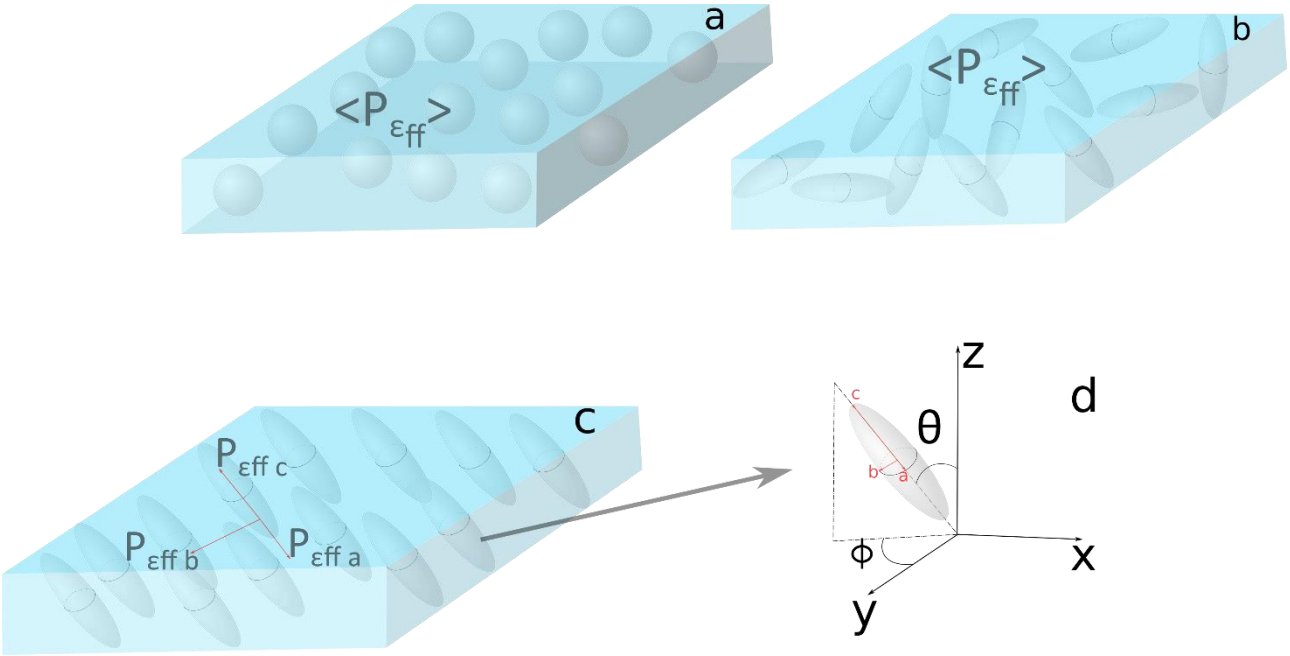

Figure 51 Différentes configurations de mélange : (a) mélange aléatoire de particules isotropes conduisant à une polarisabilité effective résultante $<P_{\varepsilon ff}>$ isotrope (b) mélange aléatoire de particules anisotropes conduisant à une polarisabilité effective résultante $<P_{\varepsilon ff}>$ isotrope (c) mélange de particules alignées et anisotropes conduisant aux polarisabilités effectives résultantes $P_{\varepsilon ff\,a}$, $P_{\varepsilon ff\,b}$ et $P_{\varepsilon ff\,c}$ (d) Détail de la géométrie des inclusions anisotropes considérées

Dans ce cas, la permittivité effective doit être calculée selon chacun des axes propres de l'ellipsoïde x_a, y_b et z_c. On introduit alors les facteurs de dépolarisations selon ces 3 axes L^D_a, L^D_b et L^D_c, inversement proportionnels à la polarisabilité selon les axes a, b et c de l'ellipsoïde. La permittivité effective résultante suivant chacun de ces axes découle du modèle de Bruggeman isotrope. Elle s'exprime par [3] :

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff,j}}{\varepsilon_{eff,j} + L_j^D(\varepsilon_i - \varepsilon_{eff,j})} = 0 \text{ , } j = a, b, c \text{ avec } L_a^D + L_b^D + L_c^D = 1 \text{ et } \sum_i f_i = 1 \quad (3.52)$$

La permittivité effective obtenue est donc exprimée dans les coordonnées de l'échantillon selon les axes x_a, y_b et z_c. Pour obtenir la permittivité dans le repère du laboratoire on utilisera la matrice de rotation A caractéristique des angles d'Euler entre les repères "échantillon" et "laboratoire", comme défini dans le §3.2.2.

Pour préserver la symétrie de la théorie originale de Bruggeman, on suppose que la morphologie de chaque composant du mélange est équivalente, *i.e.* un unique ensemble de L^D_j définit la géométrie moyenne effective [3]. Dans le cas d'un mélange entre deux matériaux, les paramètres dont dépend ce modèle sont la fraction volumique et les facteurs de dépolarisation. Dans le cas simple d'un matériau unique (permittivité ε_m) mais poreux (taux de porosité f et permittivité ε=1), la permittivité effective du composite $\varepsilon_{eff,j}$ suivant l'axe x_j s'écrira :

$$f \frac{1 - \varepsilon_{eff,j}}{\varepsilon_{eff,j} + L_i^D(1 - \varepsilon_{eff,j})} + (1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff,j}}{\varepsilon_{eff,j} + L_a^D(\varepsilon_m - \varepsilon_{eff,j})} = 0 \quad (3.53)$$

Les facteurs de dépolarisation sont représentatifs de la morphologie de l'inclusion[3], [20] mais les calculs qui permettent de relier cette morphologie aux facteurs de dépolarisation associés sont relativement complexes. De manière schématique, plus un facteur de dépolarisation sera grand plus la permittivité et donc l'indice de réfraction sera faible selon cet axe [21]. Des sphères correspondront à L^D_a=L^D_b=L^D_c=1/3 et les indices suivant x_a, y_b et z_c seront alors identiques (milieu isotrope).

Le cas L^D_c=0, correspondant à des inclusions très allongées suivant z_c, est intéressant car il s'apparente à de colonnes élaborées en géométrie OAD ; colonnes que nous retrouverons donc tout au long de cette thèse. Dans ce cas nous avons L^D_a+L^D_b= 1 *i.e.* L^D_a = 1-L^D_b définissant la droite représentée Figure 52. Les ellipses apparaissant sur cette figure pour trois couples (L^D_a, L^D_b) schématisent la coupe des inclusions selon un plan perpendiculaire à x_z. Dans le cas L^D_c=0 le rapport d'aspect de l'ellipse ε caractérisant la morphologie du film est lié à L^D_a et L^D_b par :

$$L_a^D = \frac{\varepsilon}{\varepsilon+1} \; et \; L_b^D = \frac{1}{\varepsilon+1} \text{ avec } \varepsilon = \frac{la}{lb} \quad (3.54)$$

où la et lb sont les longueurs des demis axes de l'ellipse.

Le cas L^D_a=L^D_b =0.5 et L^D_c=0 correspond à des inclusions très allongées suivant z_c et de révolution autour de z_c (forme cigare). Pour ce couple (L^D_a, L^D_b) la coupe des inclusions est circulaire, les indices n_a et n_b seront les mêmes et n_c leur sera supérieur. Pour le couple (L^D_a=1/3, L^D_b=2/3) la coupe des inclu-

sions est elliptique avec a>b, les indices associés aux trois directions vérifiant $n_c > n_a > n_b$. Pour le couple ($L^D_a=2/3$, $L^D_b=1/3$) la coupe des inclusions est elliptique avec a<b, les indices associés aux trois directions vérifiant $n_c > n_b > n_a$.

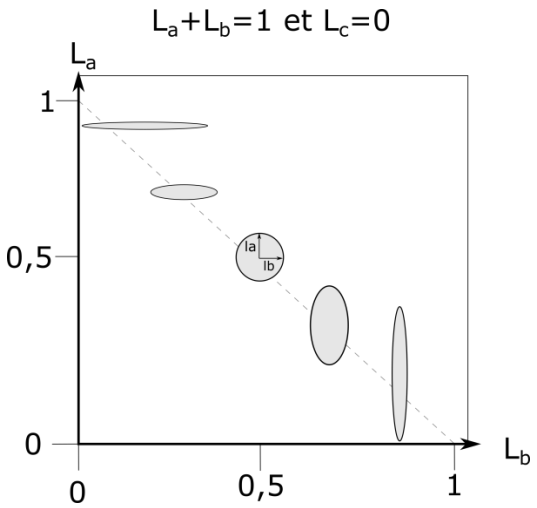

Figure 52 Facteurs de forme de l'ellipsoïde en fonction des facteurs de dépolarisation L_a et L_b pour L_c=0

Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, une mesure d'ellipsométrie généralisée effectuée sur un matériau poreux (porosité f) et anisotrope permettra de mesurer les trois permittivités effectives $\varepsilon_{eff,x}$ $\varepsilon_{eff,y}$, $\varepsilon_{eff,z}$ autrement dit les trois indices effectifs principaux $n_{eff,x}$ $n_{eff,y}$, $n_{eff,z}$. Les permittivités $\varepsilon_{eff,x}$ $\varepsilon_{eff,y}$, $\varepsilon_{eff,z}$ étant connues, le modèle de Bruggeman via les quatre relations (3.53) permettra de déterminer f ainsi que les trois les facteurs de dépolarisation L^D_a, L^D_b et L^D_c. On constate donc, qu'au-delà des mesures optiques brutes, la technique donnera accès à des informations microstructurales du composite (forme des colonnes) via une analyse des facteurs de dépolarisation.

$$f\frac{1-\varepsilon_{eff,j}}{\varepsilon_{eff,j}+L_i^D(1-\varepsilon_{eff,j})}+(1-f)\frac{\varepsilon_m-\varepsilon_{eff,j}}{\varepsilon_{eff,j}+L_a^D(\varepsilon_m-\varepsilon_{eff,j})}=0 \text{ avec } j=a,b,c \text{ et } L_a^D+L_b^D+L_c^D=1 \quad (3.55)$$

Il est à noter que seul le facteur de forme est pris en compte dans le modèle de Bruggeman, on ne fait pas de considérations sur la taille des structures. Il convient enfin de rappeler que ce modèle est valide dans le cadre de structures de faible taille au regard des longueurs d'onde [3], [21] du faisceau sonde.

3.2.6 Pertes optiques

Les pertes optiques comprennent les pertes d'intensité par absorption et les pertes d'intensité par diffusion. En l'absence de sphère d'intégration, il n'est pas possible par mesures spectrophotométriques ou ellipsométriques de discriminer les pertes dues à l'absorption de celles dues à la diffusion. Ce manque d'information nous conduit à établir des hypothèses, différentes pour deux domaines optiques : le visible étendu et l'infrarouge.

Pour le visible étendu l'absorption provient des défauts du matériau et de la proximité spectrale avec le gap optique. L'absorption est mesurée au préalable sur un étalon non diffusant (interface plane). On supposera ensuite que les pertes optiques supplémentaires, mesurées sur ce même matériau nanostructuré, sont uniquement dues à la diffusion. Cette hypothèse sera discutée plus amplement en §4.3.

A contrario, pour le domaine de l'infrarouge la diffusion est négligeable du fait des grandes longueurs d'onde au regard de la taille des structures, nanométriques, envisagées dans cette thèse. Cependant les pertes optiques par absorption sont importantes car cette gamme couvre le domaine de vibration de nombreuses liaisons chimiques.

3.2.6.1 Simulation de l'absorption

La simulation de l'absorption peut être réalisée à partir de la partie imaginaire de l'indice optique complexe du matériau. Ce coefficient d'extinction permettant en effet d'exprimer le pouvoir d'absorption d'un matériau. Ainsi comme discuté précédemment pour le domaine du visible, le coefficient d'extinction et donc l'absorption sont estimés par le modèle de l'oscillateur harmonique ou le modèle Tauc-Lorentz.

Dans l'infrarouge il est nécessaire de simuler l'absorption due aux vibrations de molécules. Le coefficient d'extinction est alors modélisé par une gaussienne dont l'amplitude, la largeur et la position permettent de reproduire l'absorption causée par la vibration.

3.2.6.2 Simulation de la diffusion

Plusieurs approches seront envisagées pour accéder à la diffusion :

- la diffusion sera estimée à partir des pertes optiques mesurées par spectrophotométrie ($D \approx D+A=1-(R+T)$) (§3.2.6.2.a).
- la diffusion sera calculée via un modèle optique s'appuyant sur la caractérisation AFM un modèle analytique sera développé (§3.2.6.2.b).
- la diffusion sera calculée par un calcul d'éléments finis à partir de la reconstruction tomographique à partir (§3.3.4).

<u>3.2.6.2.a Prendre en compte la diffusion en première approche</u>

Les modèles EMA ou ABEMA précédemment décrits sont valides dans le cadre du régime quasistatique, pour lequel les longueurs d'onde sont supérieures aux dimensions des structures [21]. Lorsque les dimensions latérales des structures en surface deviennent non négligeables par rapport à la longueur d'onde, une partie de la lumière incidente est diffusée [22]. Pour le domaine du visible, on considère l'ensemble des pertes optiques qui ne proviennent pas de l'absorption comme des pertes par diffusion.

La lumière diffuse (transmise ou réfléchie) est définie comme étant la partie incohérente du faisceau incident [23]. La lumière directement transmise ou réfléchie, de façon cohérente, est appelée spéculaire. On définit alors l'intensité diffuse I_{diff} par :

$$I_{diff} = 1 - \frac{I_{coherente}}{I_0} \quad (3.56)$$

Contrairement aux faisceaux spéculaires, la diffusion se fait selon un angle solide. La lumière diffusé génère des pertes optiques ou des dégradations de la netteté de l'image transmise qu'il faut éviter pour des applications optiques[24]. Pour simuler cette atténuation d'intensité nous avons choisi de définir l'air des porosités comme étant un milieu absorbant. Le coefficient d'extinction de l'air est ainsi ajusté pour reproduire les pertes optiques mesurées. Ce dernier sera alors défini par une loi en exponentiel décroissante qui reproduit bien le comportement dispersif des pertes d'intensité dues à la diffusion. Selon ce modèle, la partie réelle et imaginaire (coefficient d'extinction) de l'air sont donc :

$$n = 1 \text{ et } k = k_{amp}.e^{a(E-Bandedge)} \quad (3.57)$$

Avec k_{amp} et a des paramètres permettant d'ajuster respectivement l'amplitude du coefficient d'extinction et la pente de l'exponentielle.

3.2.6.2.b Étude de la diffusion par AFM

Les caractérisations microstructurales par AFM permettent de déterminer le profil de la surface d'un échantillon, z(x,y) où z est la hauteur et x et y les directions du plan comme représenté sur la Figure 53. On considère une surface dont la hauteur z est distribuée suivant une loi normale P(z), une Gaussienne caractérisée par son écart type σ centré sur la hauteur moyenne z_m. Dans ce cas σ est équivalent à la moyenne quadratique et caractérise la rugosité de la surface (cette valeur est équivalente au σ_{rms} mesuré par AFM). Carniglia a montré que pour une telle surface, l'intensité diffuse transmise et réflechie en incidence normale sont définies respectivement par [25] :

$$I_{diffR} = 1 - \mathrm{Exp}\left(-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right) \text{ et } I_{diffT} = 1 - \mathrm{Exp}\left(-\left(\frac{2\pi\sigma(n_a - n_1)}{\lambda}\right)^2\right) \quad (3.58)$$

Où n_a est l'indice du milieu incident, n_1 l'indice du milieu de la surface rugueuse et λ la longueur d'onde. Toutefois cette approche n'est valable que pour $\frac{\sigma}{\lambda} < 1$ et elle ne contient aucune d'information sur la distribution latérale de la surface[23].

Pour pallier cette dernière limitation, en se basant entre autres sur les travaux de Church *et.al* [26] , Harvey *et.al* [27] introduisent la notion de rugosité pertinente de la surface, σ_{per}, et définissent alors l'intensité diffuse par :

$$\mathrm{I}_{diffR} = 1 - \mathrm{Exp}\left(-\left(\frac{4\pi\sigma_{per}(\lambda)}{\lambda}\right)^2\right) \text{ et } \mathrm{I}_{diffT} = 1 - \mathrm{Exp}\left(-\left(\frac{2\pi\sigma_{per}(\lambda)(\mathrm{n}_a-\mathrm{n}_1)}{\lambda}\right)^2\right) \quad (3.59)$$

$$\text{avec } \sigma_{\mathrm{per}}(\lambda) = \sqrt{2\pi \int_{f=0}^{\frac{1}{\lambda}} PSD_{2D}(f)\, f\, df}$$

Où PSD_{2D} est la densité spectrale de puissance à deux dimensions d'une surface isotrope et f la fréquence spatiale [22] (la densité spectrale de puissance à deux dimensions dans le cas d'une surface anisotrope est donnée dans cette référence). Cette fonction permet de prendre en compte les objets dont la fréquence spatiale est pertinente pour la diffusion. En effet les éléments de la surface dont la fréquence spatiale est plus grande que $1/\lambda$ ne contribuent pas à la diffusion [27]. Il est possible à partir de mesures AFM de déterminer la PSD_{2D} d'une surface. A noter que pour des raisons de simplification on ne considère que la PSD_{2D} en émettant l'hypothèse que la surface est isotrope. Pour accéder aux intensités diffuses, il est alors nécessaire de modéliser la PSD_{2D} obtenue afin de définir une fonction continue intégrable pour tout f.

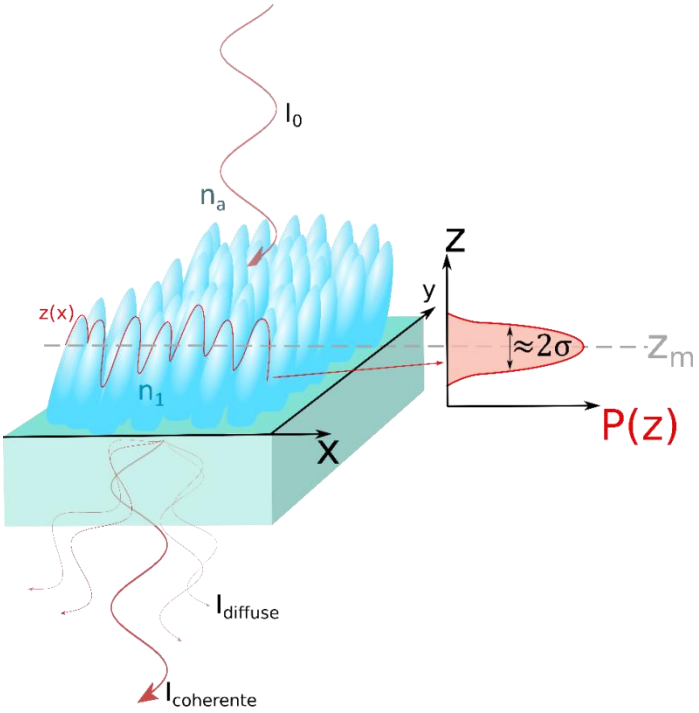

Figure 53 Interface rugueuse, définition de sa distribution P(z) associée et du profil (z(x))

Outre la prise en compte de la distribution latérale de la surface, cette méthode démontre des résultats corrects pour $\frac{\sigma}{\lambda} \approx 1$ [28]. Cette approche permet d'appréhender les pistes d'amélioration de l'état de surface pour minimiser la diffusion. Par exemple il est possible de déterminer quel est le meilleur couple entre rugosité et l'écart moyen latéral entre nanostructures pour minimiser la diffusion [23].

Toutefois cette approche considère uniquement la surface et néglige la présence de porosité fermée ou semi ouverte pouvant également diffuser. La solution exacte d'un tel système qui peut être calculée par la théorie de Mie[29], reste toutefois mathématiquement très compliquée. On lui préférera une approche discrète par éléments finis pour décrire l'impact de la morphologie des échantillons (au sens large) sur la diffusion notamment pour $\frac{\sigma}{\lambda} > 1$.

3.2.7 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [30]. La polarisation, qui dans la majorité des cas est rectiligne avant l'échantillon, devient elliptique après réflexion par l'échantillon. L'ellipsométrie tire son nom de cet état de polarisation qui, finement analysé, permet d'accéder à la matrice de Jones J de l'échantillon et par conséquent à ses propriétés opto-géométriques. Dans sa version de base et classique, l'ellipsométrie permet d'accéder aux propriétés optiques et à l'épaisseur des couches constituantes de l'empilement étudié. La nouvelle génération d'appareils donne maintenant accès à l'ellipsométrie généralisée ; technique qui d'une part améliore la précision de la mesure et d'autre part ajoute à la liste des paramètres accessibles les propriétés anisotropes via les matrices de Mueller. A ce stade ajoutons que, contrairement aux techniques photométriques, l'ellipsométrie ne nécessite pas la connaissance de l'intensité incidente I_0. C'est un atout essentiel pour la précision et la répétabilité des mesures.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé trois ellipsomètres :

-un ellipsomètre classique SOPRA GESP5 utilisé avant l'arrivée des ellipsomètres « nouvelle génération » travaillant dans le domaine spectral allant du proche UV au proche infrarouge [210 - 2000nm] avec un pas de 1nm.

-un ellipsomètre « visible nouvelle génération » type Woolam M-2000. Acquis en octobre 2017, il travaille dans le domaine spectral allant du proche UV au proche infrarouge [210nm - 1686nm] avec un pas de 1,58nm

-un ellipsomètre « infrarouge nouvelle génération » type Woolam IR-VASE. Acquis en juillet 2017, il travaille dans le domaine infrarouge [1,7µm - 35µm] avec une résolution de 8 cm^{-1}.

3.2.6.a Ellipsométrie classique (non généralisée)

Quel que soit l'ellipsomètre, il contient toujours une source lumineuse, un générateur d'état de polarisation, l'échantillon à analyser, un analyseur d'état de polarisation et un détecteur d'intensité. En pratique,

un ellipsomètre permet d'accéder au rapport complexe ρ exprimé selon son module et sa phase de la manière suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (3.60)$$

Où r_p et r_s sont les coefficients de Fresnel en réflexion de l'empilement complet associés aux deux composantes : p pour parallèle au champ, s pour perpendiculaire au champ. Une mesure d'ellipsométrie spectroscopique classique consiste à déterminer ψ et Δ (ou bien $\tan(\psi)\ et\ \cos(\Delta)$ selon les cas) pour toutes les longueurs d'ondes balayées.

Le SOPRA GESP5 que nous avons utilisé est un ellipsomètre à polariseur tournant (technique RPE pour rotating polarizer ellipsometer) dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure 54. Sur ce type d'ellipsomètre, le mode opératoire des mesures de ψ et Δ peut être décrit grâce aux matrices de Jones de chaque élément du montage (ajoutées Figure 54). A partir de ces matrices, il est relativement simple de démontrer que l'intensité I détectée après l'analyseur en fonction du temps t s'écrit :

$$I = I_0[1 + \alpha\,\mathrm{Sin}(2\omega t) + \beta\,\mathrm{Cos}(2\omega t)] \quad (3.61)$$

avec :

$$\alpha = \frac{Tan^2\psi - Tan^2(A)}{Tan^2\psi + Tan^2(A)} \quad \beta = 2Cos\Delta\frac{\mathrm{Tan}(\psi)Tan(A)}{Tan^2\psi + Tan^2(A)} \quad I_0 = \frac{|r_s^2||E_0^2|}{2}Cos^2A(\mathrm{Tan}^2(\psi) + \mathrm{Tan}^2(A)) \quad (3.62)$$

et ω la pulsation du polariseur.

Par transformée de Fourier, le signal détecté et échantillonné permet de déterminer les valeurs α et β ; valeurs qui donnent accès à $\tan(\psi)\ et\ \cos(\Delta)$ par inversion des équations (3.60) :

$$\mathrm{Tan}(\psi) = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}}|Tan(A)| \quad \mathrm{Cos}(\Delta) = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}\frac{Tan(A)}{|Tan(A)|} \quad (3.63)$$

En résumé, l'éllipsométrie mesure pour toutes les longueurs d'onde balayées les valeurs de $\tan(\psi)\ et\ \cos(\Delta)$ donnant ainsi accès à $\rho = \frac{r_p}{r_s}$. Pour l'affiner, la mesure de ρ est réalisée pour différents angles d'incidences θ situées dans la gamme [60°, 75°].

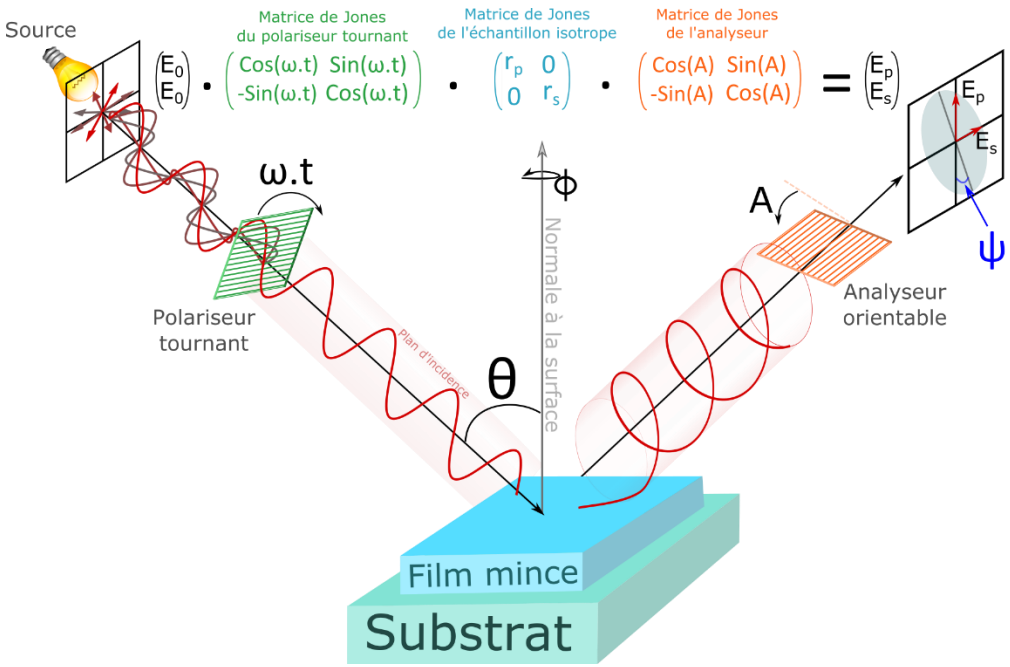

Figure 54 Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie classique

La mesure de $\rho = \frac{r_p}{r_s}$ ne permet de donner directement les caractéristiques optiques d'un matériau que dans le cas d'un substrat massif (substrat semi-infini). Dans le cadre de cette thèse, tous les échantillons étudiés sont constitués d'une monocouche ou bien de multicouches transparentes déposées sur substrats. Dans ce cas, l'accès aux caractéristiques optiques et géométriques de l'empilement via $\rho = \frac{r_p}{r_s}$ n'est pas direct. Le mode opératoire pour accéder à ces caractéristiques sera détaillé au §3.2.9.

3.2.6.b Ellipsométrie généralisée

Dès lors que l'échantillon étudié est anisotrope, les coefficients de réflexion associés aux conversions p → s et s →p ne sont plus nuls et la matrice de Jones [30] normalisée n'est plus diagonale :

$$J = r_{ss}\begin{pmatrix} \frac{r_{pp}}{r_{ss}} & \frac{r_{ps}}{r_{ss}} \\ \frac{r_{sp}}{r_{ss}} & 1 \end{pmatrix} = r_{ss}\begin{pmatrix} \tan(\psi_{pp}e^{i\Delta_{pp}})r_{pp} & \tan(\psi_{ps}e^{i\Delta_{ps}})r_{ps} \\ \tan(\psi_{sp}e^{i\Delta_{sp}})r_{sp} & 1 \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

L'ellipsométrie généralisée devient alors indispensable pour caractériser ce type d'échantillon. Pour cela un compensateur tournant est ajouté à l'ellipsomètre permettant de mesurer les éléments hors diagonaux de la matrice de Jones [30] . Toutefois, ni les valeurs des différents angles ellipsométriques de l'équation (59), ni même leur allure spectrale ne permet de déduire directement toutes les propriétés optiques des couches minces mesurées. On adopte donc le formalisme de Mueller [3] qui lui est capable de mettre en évidence de façon qualitative l'ensemble de ces propriétés optiques mais aussi les informations concernant une éventuelle dépolarisation de la lumière par l'échantillon. Il est ainsi possible par

cette configuration d'ellipsométrie généralisée de mesurer 12 des 16 éléments de la matrice de Mueller M de l'échantillon comme exprimé ci-dessous :

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & - \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & - \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & - \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & - \end{pmatrix} \quad (3.65)$$

Les coefficients des matrices mesurés dépendent directement des propriétés optiques du matériau comme l'indice et l'épaisseur. Mais, comme pour l'ellipsométrie classique, la détermination de l'ensemble des propriétés optiques de l'échantillon (isotropes, anisotropes, dépolarisation…) à partir des coefficients de Mueller n'est pas directe. Elle nécessite la confrontation des données expérimentales à un modèle optique prédéfini. Cet aspect sera explicité dans le §3.2.9. Comme pour l'ellipsométrie classique, une mesure en ellipsométrie généralisée se fait à plusieurs angles d'incidence θ. Dans le cas d'échantillons anisotropes, elle est également effectuée à plusieurs angles Φ ; angle de rotation de l'échantillon autour de sa normale.

3.2.8 Spectrophotométrie

La spectrophotométrie est l'étude de l'intensité lumineuse réfléchie et/ou transmise par un matériau en fonction de la longueur d'onde. Pour la mesurer, on utilise une source lumineuse polychromatique qui éclaire l'échantillon avec une intensité $I_0(\lambda)$. A l'aide d'un détecteur on mesure l'intensité transmise $I_T(\lambda)$ et/ou réfléchie $I_R(\lambda)$. La transmittance et la réflectance de l'échantillon sont alors données par :

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.66.a) \quad \text{et} \quad R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.66.b)$$

Pour le domaine du visible étendu [300, 2500nm] les mesures de transmittance et de réflectance ont été effectuées dans des géométries schématisées en Figure 55 à l'aide du spectromètre Cary VARIAN 5000. Un polariseur rectiligne en sortie de source permet des mesures de transmittance et de réflectance polarisées. L'appareil est équipé d'un système à deux faisceaux permettant d'accroître la stabilité des mesures, l'un des faisceaux servant de référence.

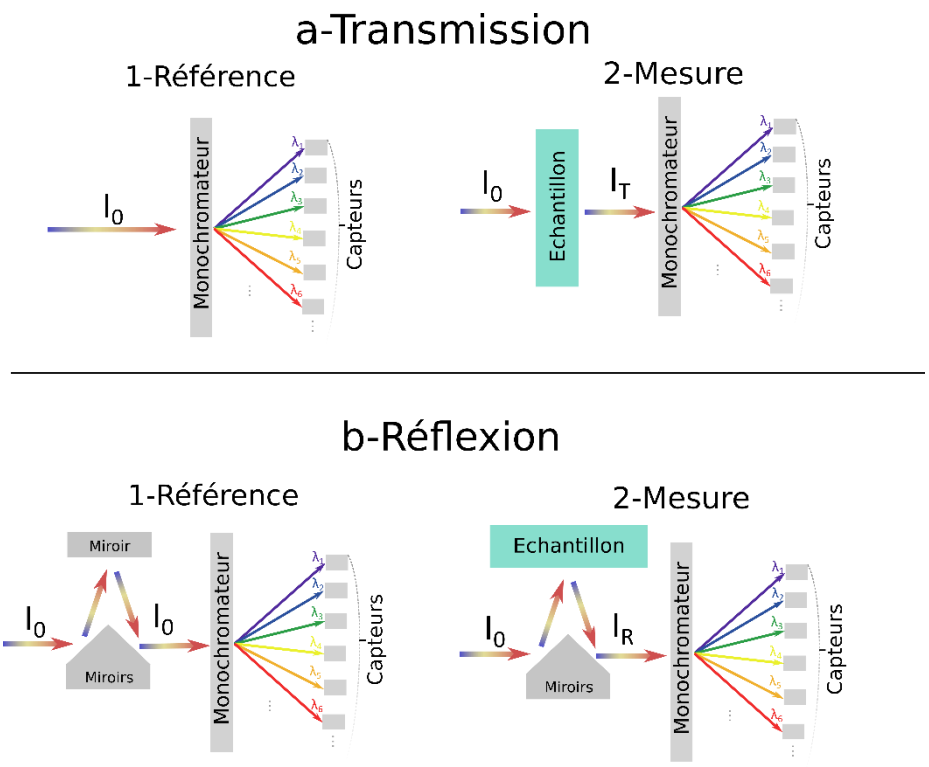

Figure 55 Principe de mesure par spectrophotométrie visible en transmission (a) et en réflexion (b)

Les spectrophotomètres infrarouges ne diffèrent de ceux du visible qu'au niveau du balayage en longueur d'onde. Le spectrophotométre infrarouge, Bruker Tensor 27, que nous avons utilisé est en effet un dispositif à transformée de Fourier (FTIR pour Fourier Transform InfraRed spectroscopy) travaillant sur la gamme [1,6 µm ; 25 µm]. Le FTIR utilise un Michelson (Figure 56) pour l'enregistrement d'interférogrammes obtenus en faisant varier le chemin optique entre les deux bras du Michelson. Le traitement en transformée de Fourier de cet interférogramme permet sa conversion en un spectre photométrique en fonction de la longueur d'onde. A noter que le spectrophotomètre infrarouge que nous avons utilisé ne travaille qu'en lumière non polarisée.

Rappelons, que contrairement à l'ellipsométrie, les techniques photométriques nécessitent la connaissance de l'intensité incidente I_0 et c'est leur inconvénient majeur car la mesure de I_0 peut être source d'erreurs. Cette erreur peut être supposée peu influente lorsqu'il s'agit de mesurer les performances en transmittance ou en réflectance de l'échantillon. En revanche cette erreur peut être un handicap s'il s'agit de décrire finement les propriétés optiques et géométriques d'un empilement complexe. Le fait que l'ellipsométrie s'affranchisse de ces problèmes donne un avantage certain à cette technique pour ce type de caractérisation. A l'inverse, il est difficile en ellipsométrie de caractériser des coefficients d'absorption α inférieurs $0.1 cm^{-1}$ ($\alpha=2\pi k/\lambda$) [10]. Les mesures de photométrie et notamment de transmittance sont dans ce cas plus adaptées.

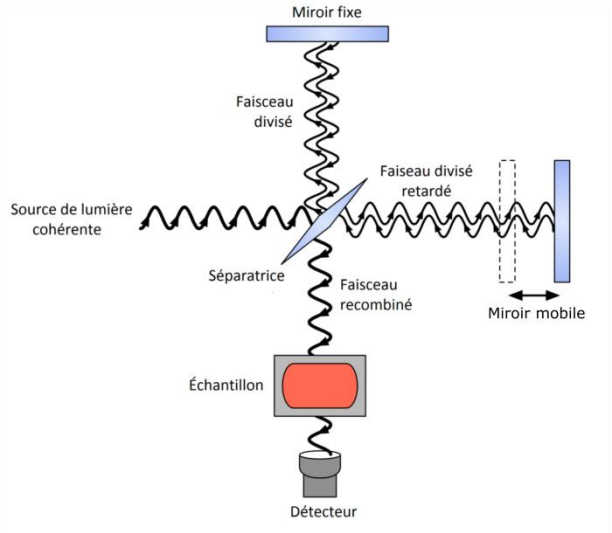

Figure 56 – Schéma de principe de la spectroscopie à transformée de Fourier

Ajoutons enfin que les mesures de transmission et de réflexion permettent de déterminer précisément les pertes optiques dues à l'absorption A(λ) et/ou à la diffusion D(λ), et ce par la relation suivante :

$$A(\lambda) + D(\lambda) = 100\% - \big(T(\lambda) + R(\lambda)\big) \quad (3.67)$$

3.2.9 Simulations et MSE

Les techniques d'ellipsométrie et de photométrie décrites dans les deux paragraphes précédents sont des mesures indirectes. L'accès aux caractéristiques optiques et géométriques de l'empilement ne peut se faire qu'en confrontant les mesures à celles issues d'un empilement optique théorique. On constate donc qu'il est impératif d'avoir une idée de l'architecture de l'empilement (nombre et nature de chaque couche) pour tirer profit de ces techniques optiques. On exclue dans ce raisonnement les mesures de photométrie qui, si on se limite à la performance, peuvent être considérées comme des mesures directes, mais sans accès direct à l'optique des couches minces.

Les paramètres impliqués dans les modèles optiques précédemment décrits (Cauchy, Tauc Lorenz, Bruggeman isotrope ou anisotrope) ainsi que les épaisseurs de chacune des couches sont donc déterminés par comparaison entre les mesures expérimentales de spectrophotométrie et/ou d'ellipsométrie et un signal théorique reconstruit. A titre d'exemple, nous présentons Figure 57 le processus d'optimisation dans le cas d'un matériau transparent (de loi de dispersion inconnue) et rugueux à sa surface. Dans ce cas, la première couche est modélisée par un modèle de Lorentz (3 paramètres + l'épaisseur e_1). La deuxième couche (rugosité) modélisée par un modèle de Bruggeman, ajoutera deux paramètres : la fraction volumique de vide dans le milieu 1 et l'épaisseur e_2. Cette bicouche est supportée par un substrat d'indices supposés connus n_s et d'épaisseur e_s.

En respectant l'architecture attendue, les paramètres ajustables du modèle sont tout d'abord prédéfinis aux valeurs les plus probables. Un algorithme itératif, basé sur une méthode d'optimisation de Nelder-Mead ou Levenberg–Marquardt, fait varier les différents paramètres pour minimiser l'écart quadratique moyen calculé sur tous les points simulés et mesurés [3], [31] : c'est la MSE pour Mean Square Error. Une MSE=0 correspond à une simulation parfaite (on vous suspecte alors d'avoir triché ou d'être trop fort pour une université de province) et plus une MSE est importante plus la différence entre spectre expérimental et théorique est grande. L'algorithme s'arrête lorsque qu'un minimum de MSE est obtenu. Cette solution correspond potentiellement à la solution optimale pour le modèle choisi.

Une fois cette MSE minimisée, il faut bien sûr s'assurer que cette solution mathématique est physiquement acceptable. De manière générale, on améliore la MSE avec un modèle plus complexe mettant en jeu plus de paramètres. Toutefois compliquer un modèle n'est justifié que si i) cela permet d'améliorer significativement la MSE, ii) la discussion des résultats n'est pas altérée par un nombre de paramètres trop élevé. Une MSE faible est donc toujours recherchée mais celle-ci doit correspondre à un modèle théorique physiquement acceptable et suffisamment simple pour être discuté.

Selon les échantillons et leur complexité il est parfois nécessaire de simuler les modèles sur différents types de mesures optiques. Comme déjà souligné dans le paragraphe 3.2.7, il est par exemple important pour des échantillons absorbants d'associer aux mesures d'ellipsométrie des mesures de spectrophotométrie et ce pour simuler finement l'absorption [10].

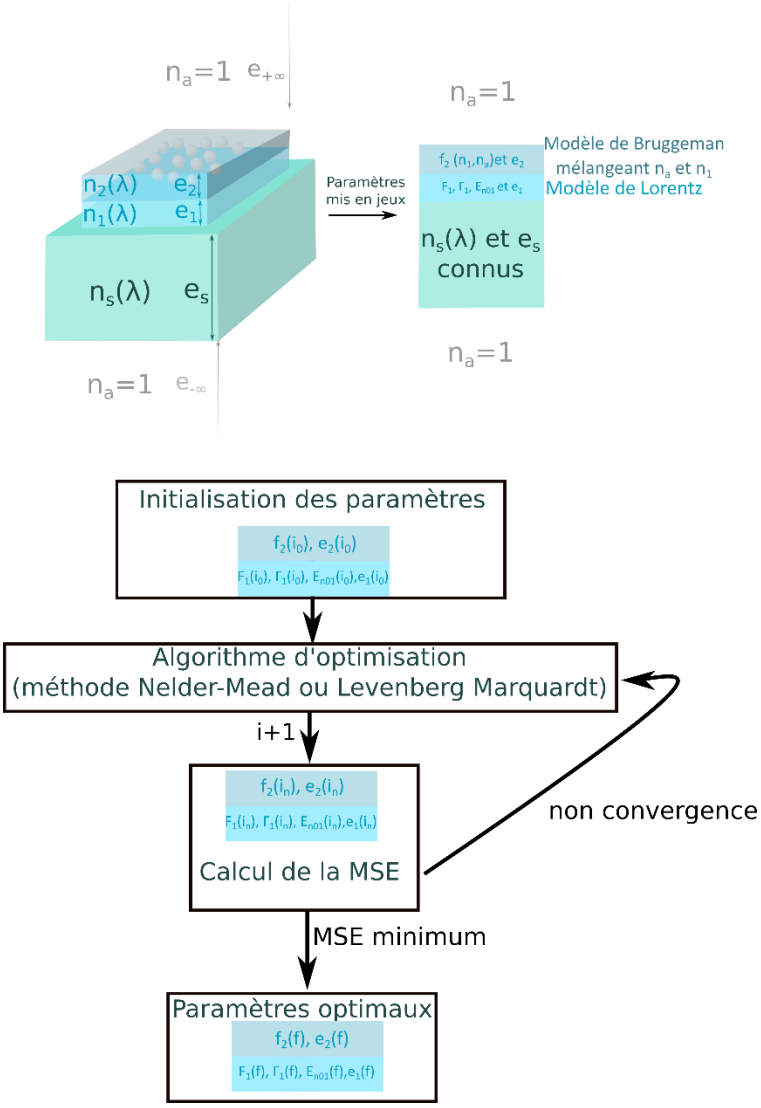

Figure 57 Exemple du processus d'optimisation d'un empilement de deux couches. L'une est modélisée par un modèle de Lorentz permettant de simuler n_1 et l'autre est modélisée par un modèle de Bruggeman mélangeant n_a et n_1 sur un substrat d'indice n_s et d'épaisseur e_s

3.3 Simulation par éléments finis

Les modèles optiques analytiques permettent d'accéder à la morphologie effective des échantillons pour évaluer leur comportement optique. En utilisant une méthode numérique, par éléments finis, il est possible de simuler la réponse optique de la géométrie exacte des échantillons. L'intérêt de cette approche est de reproduire la réponse optique de structures dont les dimensions et les morphologies ont été au préalable déterminées par des techniques de caractérisations microstructurales (MEB, AFM, FIB, MET,…). On peut ensuite appréhender les éventuelles différences entre le comportement optique décrit par les modèles analytiques et celui issu des modèle numérique (éléments finis).

3.3.1 Simulation optique par éléments finis

La FDTD (Finite-Difference-Time-Domain) est une méthode numérique permettant de simuler par éléments finis la propagation d'une onde électromagnétique dans une structure géométrique quelconque. On résume ici brièvement le principe de la FDTD [32] :

On définit dans un premier temps les dimensions de la boite de simulation. On détermine ensuite la morphologie, les dimensions, les lois de dispersion des matériaux impliqués dans la structure. L'espace de simulation est alors discrétisé et maillé selon un réseau de cellules de Yee. Une cellule est définie par sa position et par la permittivité qui lui est attribuée ε_1 ou ε_f (Figure 58). Un modèle de milieu effectif peut éventuellement être utilisé pour affecter une permittivité intermédiaire (entre ε_1 et ε_f) aux cellules frontalières.

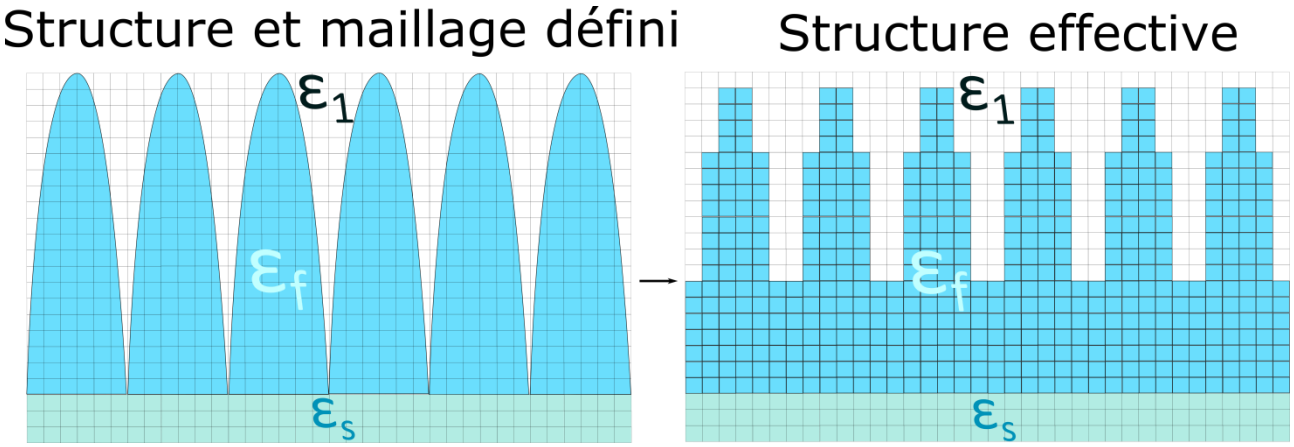

Figure 58 Représentation de la structure définie et effective qui sera simulée en FDTD avec le maillage défini

Une cellule de Yee permet de décomposer les champs électriques et magnétiques qui y règnent (Figure 59). A chaque arrête (face) du maillage est associée la composante parallèle du champ électrique (magnétique).

Les champs électriques et magnétiques des cellules de Yee dans la boîte de simulation sont initiés comme étant nuls. Une onde plane est alors placée pour émettre un rayonnement électromagnétique. Il est possible de configurer la polarisation, l'angle d'incidence, la gamme de longueur d'onde de cette onde[32]. Par itération temporaire, l'algorithme résout les équations de Maxwell pour calculer par continuité entre les cellules adjacentes, le champ électrique et magnétique de chaque cellule en considérant la permittivité associée à cette dernière[14]. On détermine ainsi de façon discrète la propagation de l'onde dans la structure.

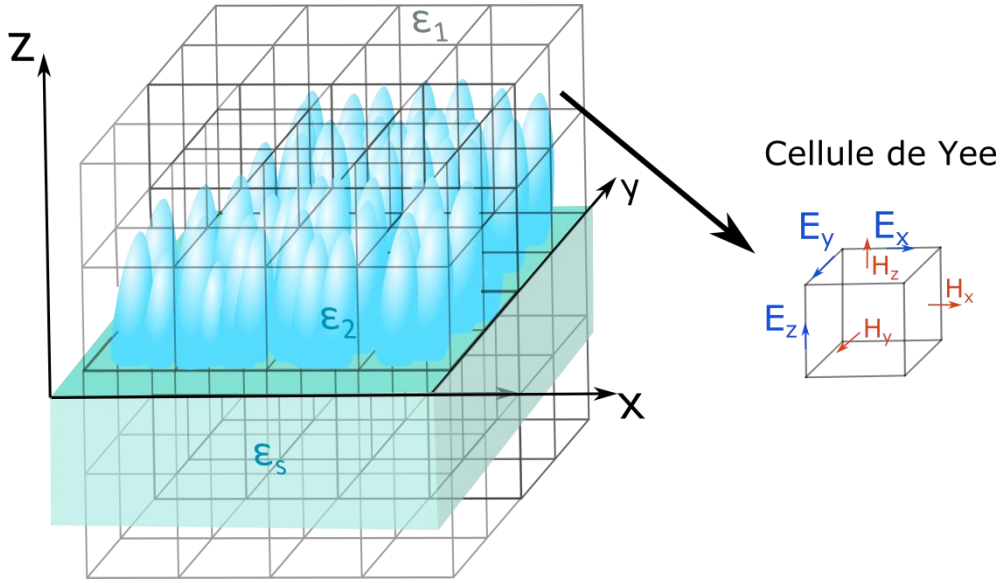

Figure 59 Principe de maillage de la FDTD

Pour fermer la boîte de simulation, *i.e* simuler une onde se propageant à l'infini, et éviter de créer aux frontières des réflexions parasites dues à la présence d'une interface, on définit aux limites de la boîte de simulation une couche, appelée PML (Perfectly Matched Layer). Cette couche se comporte comme un parfait absorbant des radiations électromagnétiques incidentes, évitant ainsi les multiples réflexions [14]. Lorsque la quasi-totalité de l'énergie injectée par la source est récupérée aux couches PML, la simulation est arrêtée, l'onde s'est entièrement propagée dans le système. En considérant une onde se propageant selon z on peut également définir selon la direction x et y des conditions limites périodiques aux frontières, qui permettent de répéter virtuellement dans ces directions la structure à l'infini [14]. On prendra une taille de boîte suffisamment grande pour limiter les artefacts liés aux limites périodiques. L'algorithme de fonctionnement de la FDTD est résumé sur la Figure 60.

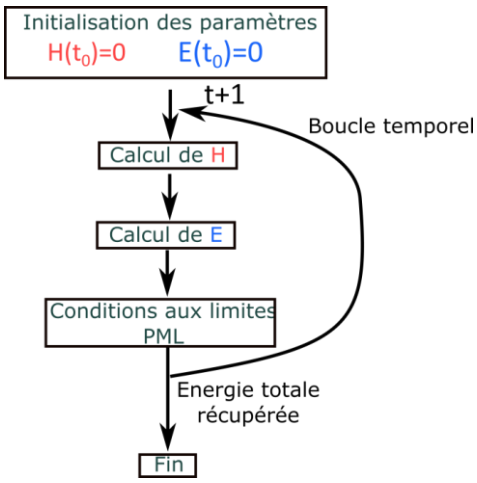

Figure 60 Algorithme de simulation FDTD

La qualité de la simulation est fortement conditionnée au maillage : plus les cellules sont fines, plus l'erreur est faible, au détriment d'un temps de calcul plus long [32]. Pour des cellules suffisamment fines la réponse optique correspond (aux incertitudes numériques près) au comportement réel des structures étudiées.

Les simulations de cette thèse ont été effectuées avec le logiciel commercial Lumerical©.

3.3.2 Simulation de spectrophotométrie par FDTD

Pour simuler les résultats obtenus par spectrophotométrie (transmission ou réflexion), on définit la boîte de simulation suivante :

Des frontières PML sont placés selon la direction z et des limites périodiques, selon la direction x et y. On place ensuite une source, onde plane à large bande de longueur d'onde, au-dessus de la structure. La mesure de la quantité de lumière transmise ou réfléchie se fait en plaçant un "capteur" après la traversée du film mince pour la transmission et au-dessus de la source pour la réflexion. Le capteur permet d'enregistrer les champs électriques et magnétiques sur une surface donnée. En normalisant les quantités mesurées par rapport au champ électrique de la source, il est possible de calculer la transmission ou réflexion du film [32]. Dans cette configuration on considère uniquement un film sur un substrat semi-infini.

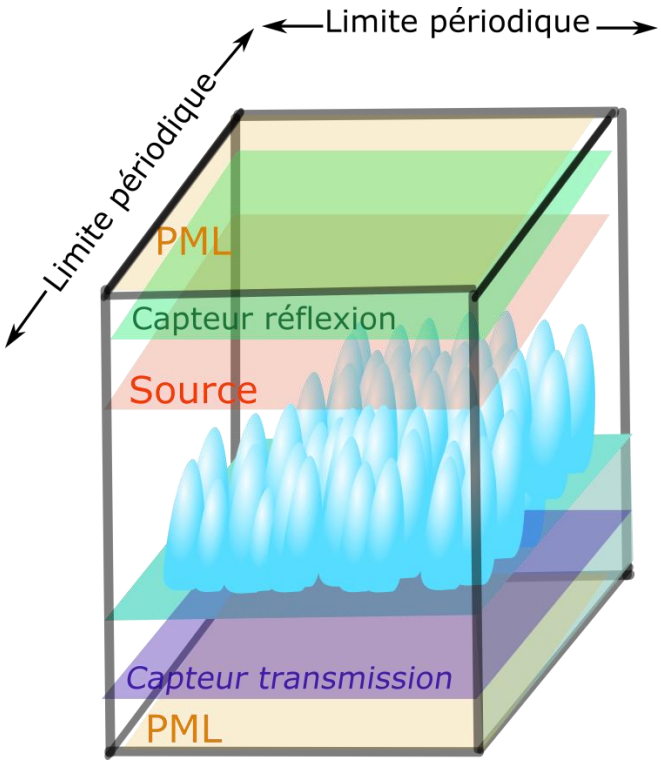

Figure 61 Configuration de la boite de simulation FDTD pour simuler la spectrophotométrie

3.3.3 Simulation de la matrice de Mueller par FDTD

La matrice de Mueller mesurée d'une structure particulièrement complexe peut être difficile à simuler[3]. En utilisant le formalisme de Stokes (cf §3.1.3) il est possible par FDTD de reconstruire la matrice de Mueller [33] d'un échantillon (en réflexion dans la description ci-dessous). En effet il est possible via la FDTD de calculer la réponse optique de la structure à tout état de polarisation incident. Pour accéder à la matrice de Mueller, on mesure la réponse optique d'un système aux quatre états de polarisation S_H S_V S_P et S_R donnés par :

$$S_H = \begin{pmatrix}1\\1\\0\\0\end{pmatrix},\ S_V = \begin{pmatrix}1\\-1\\0\\0\end{pmatrix},\ S_P = \begin{pmatrix}1\\0\\1\\0\end{pmatrix} \text{ et } S_R = \begin{pmatrix}1\\0\\0\\1\end{pmatrix} \quad (3.68)$$

Ces vecteurs correspondent respectivement à la source polarisée horizontalement, verticalement, à 45° et circulairement à droite. Si on appelle M la matrice de Mueller de la structure à déterminer, après réflexion sur l'échantillon la réponse optique à ces quatre états de polarisation sera respectivement :

$$S_H{}' = M\begin{pmatrix}1\\1\\0\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14}\\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24}\\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34}\\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\1\\0\\0\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}M_{11}+M_{12}\\ M_{21}+M_{22}\\ M_{31}+M_{32}\\ M_{41}+M_{42}\end{pmatrix} = M_1 + M_2 \quad (3.69.a)$$

$$S_V{}' = M_1 - M_2 \quad (3.69.b)$$

$$S_P{}' = M_1 + M_3 \quad (3.69.c)$$

$$S_P{}' = M_1 + M_4 \quad (3.69.d)$$

Où M est la matrice de Mueller de l'échantillon et M_x. le vecteur de la colonne x de la matrice de Mueller et S_H', S_V', S_P' et S_R' sont les réponses optiques respectivement de la polarisation horizontale, verticale, à 45° et circulaire droite.

A partir de ces réponses optiques, la matrice de Mueller de l'échantillon peut dès lors se calculer :

$$M = \left(\left\{\frac{S_H{}'+S_V{}'}{2}\right\} \quad \left\{\frac{S_H{}'-S_V{}'}{2}\right\} \quad \left\{\frac{2S_P{}'-(S_H{}'+S_V{}')}{2}\right\} \quad \left\{\frac{2S_R{}'-(S_H{}'+S_V{}')}{2}\right\}\right) \quad (3.70)$$

Cette méthode élégante permet de déterminer la matrice de Mueller. L'impact de la morphologie et des dimensions des structures sur cette matrice peut ensuite être envisagé.

3.3.4 Simulation de diffusion par FDTD

En connaissant précisément la morphologie et les dimensions de nanostructures, il est possible par FDTD de simuler l'intensité diffusée par celles-ci. Pour simuler la diffusion on utilise la méthode des champs totalement diffus [34]. Selon cette méthode la source est une boîte qui permet de décomposer l'espace en deux zones, la zone interne à cette boîte dans laquelle le champ total se propage et la zone externe dans laquelle seul le champ diffus se propage (Figure 62). En plaçant un capteur de champ électrique, que l'on normalise par rapport à l'intensité, à l'extérieur de la source, on peut calculer la section efficace de diffusion de la structure simulée en fonction de la longueur d'onde, $Q_{diff}(\lambda)$ [35]. Pour des structures faiblement diffusantes, *i.e.* en absence de diffusions multiples, la section efficace est liée à l'intensité diffusée I_{diff} par [29], [36] :

$$I_{diff}(\lambda) = 1 - I_t(\lambda) = 1 - Exp(\frac{-Q_{diff}(\lambda)}{S}) \quad (3.71)$$

Où S est la surface de la structure étudiée et I_t l'intensité spéculaire transmise.

Dans le cadre de cette thèse on se place en incidence normale, avec des matériaux diélectriques, faiblement diffusants : on émet l'hypothèse que l'on se trouve donc en absence de diffusions multiples [29]. En plaçant les capteurs de champ électrique tout autour de la boite, il est possible de déterminer la diffusion selon les différentes directions.

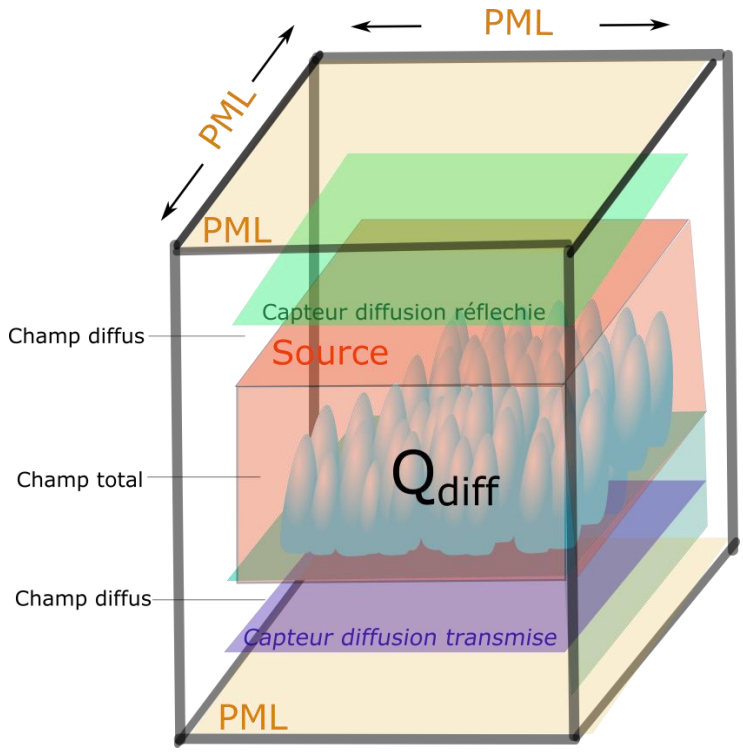

Figure 62 Schéma de la boite de simulation de la diffusion par FDTD

3.4 Comparaison et discussion sur les deux approches FDTD/Analytique

3.4.1 Monocouche SiO_2

Pour valider la méthode de simulation par éléments finis (spectrophotométrie et matrice de Mueller) on s'est intéressé à sa comparaison avec le calcul analytique exact décrit dans le paragraphe 3.1.5 (équivalent dans ce cas isotrope à celui décrit au paragraphe 3.1.4). Nous avons simulé d'une part la transmission et la réflexion en incidence normale d'une couche mince de 100 nm de SiO_2 sur un substrat de verre par éléments finis et par calcul analytique (Figure 63). D'autre part, nous avons comparé pour les deux méthodes, la matrice de Mueller réfléchie à 65° d'incidence pour une couche mince de 100 nm de SiO_2 sur un substrat en silicium, conditions équivalentes à l'ellipsométrie (Figure 64).

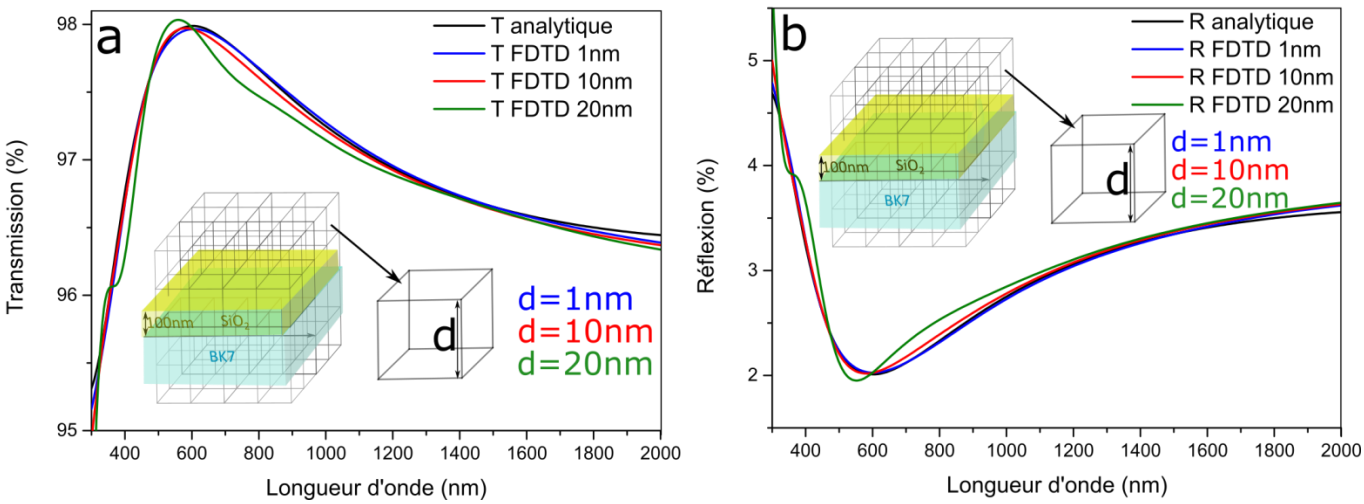

Figure 63 Simulation spectrophotométrique analytique et par éléments finis pour des tailles de mailles de 1, 10 nm et 20 nm d'une couche mince de 100 nm de SiO2 sur un substrat en verre BK7 en transmission (a) et réflexion (b)

La Figure 63 montre un bon accord entre le calcul analytique et la simulation par éléments finis et ce d'autant que la maille choisie est faible (1 ou 10 nm). On note toutefois un écart de la FDTD par rapport au résultat exact pour une taille de maille de 20 nm. De même si on s'intéresse à la comparaison des matrices de Mueller obtenues par les deux méthodes on démontre qu'il est possible d'obtenir un très bon accord entre la solution exacte et la simulation par éléments finis à condition d'avoir un maillage d'au plus 5 nm.

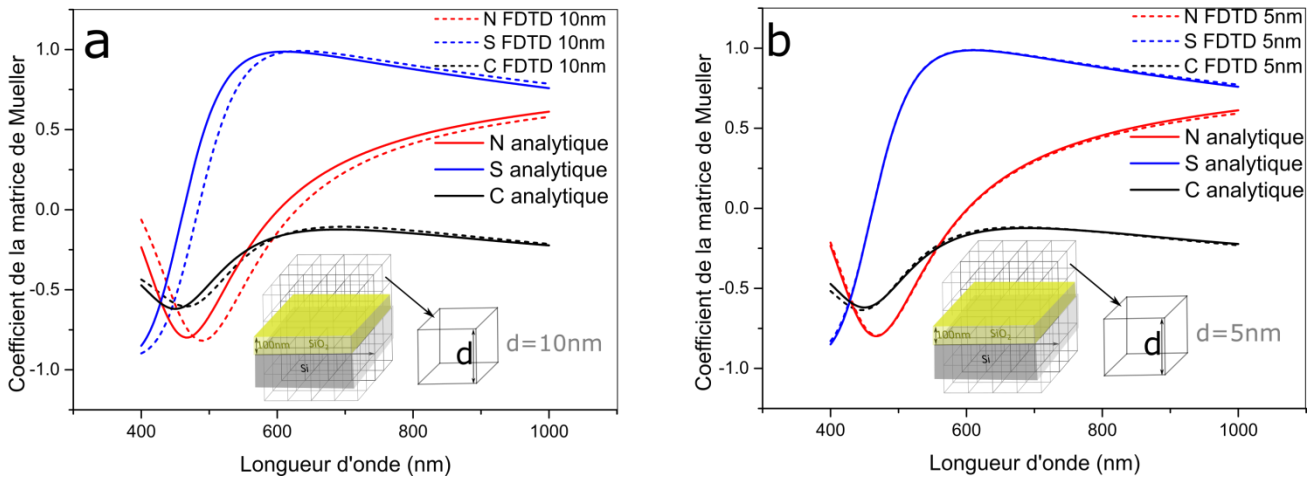

Figure 64 : Simulation des éléments diagonaux de la matrice Mueller à 65°, analytique et par éléments finis pour des tailles de mailles de 10nm (a) et 5nm (b) d'une couche mince de 100 nm de SiO2 sur un substrat en silicium

Ces résultats démontrent que la simulation par éléments finis peut être utilisée pour simuler la réponse exacte des mesures ellipsométriques et spectrophotométriques. Il est cependant nécessaire d'avoir un maillage de taille suffisamment faible pour minimiser l'erreur de la méthode numérique puisque pour des tailles de cellules trop grandes, les dimensions des objets physiques calculés, ici des couches minces, sont erronées.

3.4.2 Limite de validité du modèle de Bruggeman

Le modèle de Bruggeman est défini indépendamment de données dimensionnelles du mélange. Pour étudier les limites de validité de ce modèle par rapport aux dimensions des inclusions, on simule par FDTD une monocouche de 100 nm de SiO2 sur verre dans laquelle on considère l'ajout de porosité sphérique. On s'intéresse à la transmission simulée par FDTD de deux rayons différents des sphères poreuses, r=10 nm et r=50 nm et de deux niveaux de porosité, P=10% et P=30%. Ces résultats sont comparés au modèle analytique de Bruggeman comme décrit en Figure 65. On note une quasi parfaite correspondance entre les résultats du modèle de Bruggeman et la simulation FDTD pour les porosités de 10 nm indépendamment du niveau de porosité (Figure 65.a et b). Le modèle de Bruggeman permet ainsi de décrire efficacement le comportement optique d'un milieu hétérogène pour des inclusions de petites tailles. Cependant la simulation FDTD des sphères de 50nm démontre un écart avec le modèle de Bruggeman qui s'accroit avec le niveau de porosité. Ces observations sont similaires à celles dressées par Niklasson *et.al*, qui ont étudié les dimensions maximales des inclusions à respecter pour que l'erreur commise sur la permittivité effective de ce mélange soit inférieure à 1%, quelle que soit la fraction volumique [37]. Ainsi dans le cas du cermet, composé de Co et Al_2O_3, les inclusions sphériques de Co doivent avoir un rayon inférieur à 20nm pour λ=400nm et inférieur à 80nm pour λ=2000nm. Pour des dimensions plus grandes, les mécanismes de diffusion augmentent et deviennent prépondérants [37].

Pour cette raison, l'hypothèse d'un modèle de milieu effectif pour des applications optiques ($\lambda \approx 10^2$nm) n'est valide que si le mélange des espèces s'opère à l'échelle nanométrique. De manière plus quantitative, on considère que le modèle de Bruggeman est entièrement valide pour des dimensions $\frac{r}{\lambda} < 0{,}1$ [21]. Pour des dimensions plus importantes, les nanostructures ne se comportent plus parfaitement comme un milieu effectif : il faut alors prendre en compte les mécanismes de diffusion.

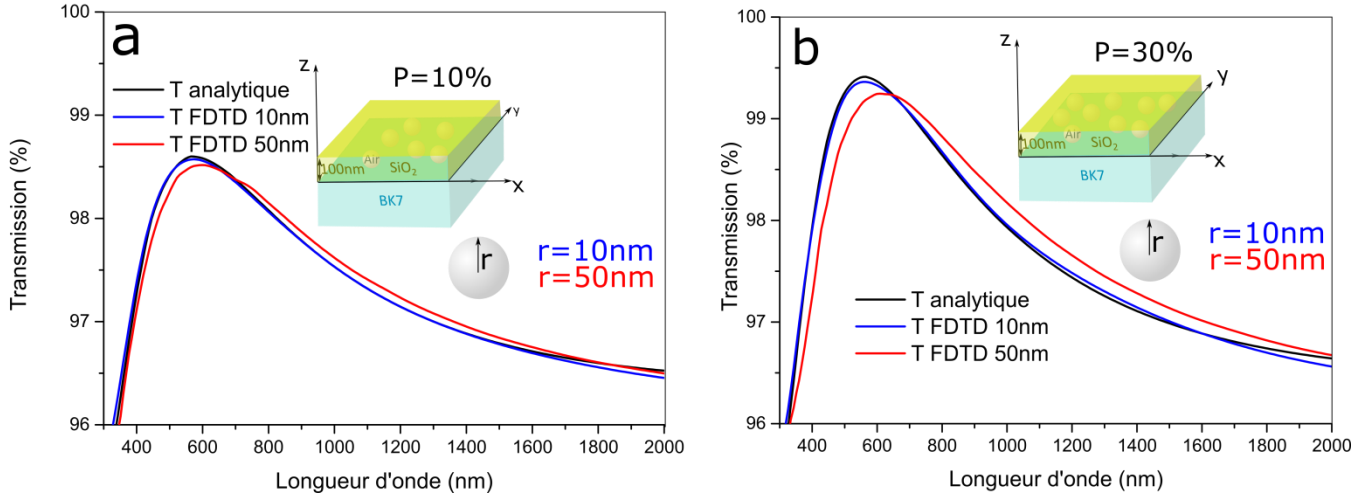

Figure 65 Simulation de la transmission, analytique et par éléments fini pour différentes tailles d'inclusion sphériques dans une couche mince de 100nm de SiO2 pour 10% (a) et 30% (b) de porosité sur un substrat en verre

Comme discuté en §3.2.9 afin de prendre en compte la présence de diffusion en l'absence de caractérisation microstructurale une loi d'atténuation de l'intensité est ajouté au modèle de Bruggeman pour simuler les mesures optiques.

Synthèse

La spectrophotométrie permet de mesurer la transmission et la réflexion d'un matériau sur de larges gammes de longueur d'onde. C'est un moyen efficace pour déterminer les pertes optiques comme l'absorption ou la diffusion. Un grand soin doit être apporté aux mesures car elles dépendent de la qualité de la référence mesurée. L'ellipsométrie permet de mesurer avec une grande fiabilité, indépendamment d'une mesure de référence, la matrice Jones d'un échantillon isotrope. L'ellipsométrie généralisée permet de déterminer la matrice de Jones et de Mueller d'un échantillon anisotrope. Ces matrices contiennent des informations précises sur le comportement optique de l'échantillon (anisotropie, biréfringence, porosité, profil de porosité…). Cependant l'ellipsométrie ne permet pas de quantifier les faibles absorptions et il est préférable dans ce cas de la coupler avec des mesures de spectrophotométrie.

Pour accéder aux propriétés optiques des couches, une étape de simulation est nécessaire. Le modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz permet de simuler la loi de dispersion de matériaux diélectriques, ce modèle sera privilégié lorsque le gap optique est loin de la bande spectrale d'intérêt (SiO_2). Pour des matériaux présentant un gap optique proche de la zone d'intérêt (TiO_2, Ge) le modèle de Tauc-Lorentz décrit plus précisément l'indice optique. Dans le cas d'un matériau hétérogène, la théorie du milieu effectif de Bruggeman décrit le comportement macroscopique global du mélange de matériaux. Le modèle de Bruggeman anisotrope permet de simuler le comportement d'inclusions de morphologie anisotrope ou réparties de façon anisotrope. Ce modèle permet de déterminer via les facteurs de dépolarisation le facteur de forme des inclusions. La loi des milieux effectif de Bruggeman n'est valide (qu'il soit isotrope ou anisotrope) que pour des dimensions d'inclusions respectant la condition $\frac{r}{\lambda} < 0{,}1$. Pour des dimensions supérieures, le phénomène de diffusion doit être pris en compte. En connaissant la DSP de la surface des nanostructures, on peut simuler la diffusion à l'aide d'un modèle analytique en émettant l'hypothèse d'une rugosité de taille inférieure ou équivalente à la longueur d'onde. Pour simuler plus précisément la réponse optique d'un échantillon dont on connait la morphologie et les dimensions, il est possible d'utiliser la simulation par éléments finis (FDTD). La FDTD permet de simuler la diffusion, la transmission, la réflexion et la matrice de Mueller d'un système optique. Cette méthode peut être utilisée pour simuler et anticiper l'impact des caractéristiques morphologiques de nanostructures sur les mesures optiques.

Points clés

- La spectrophotométrie permet de déterminer précisément la transmission, la réflexion et les pertes optiques d'un échantillon
- L'ellipsométrie généralisée est un moyen de caractérisation très précis permettant d'accéder à de nombreuses informations sur les propriétés optiques d'un échantillon, indice, épaisseur, anisotropie, biréfringence, porosité, gradient de porosité…
- Pour profiter des résultats spectrophotométriques et ellipsométriques, une étape de simulation visant à comparer un modèle analytique aux valeurs mesurées est nécessaire pour déterminer les propriétés optiques de l'échantillon
- Les modèles de Lorentz ou Tauc-Lorentz ont été utilisés dans cette thèse pour simuler les lois de dispersion des matériaux diélectriques
- La loi des milieux effectifs de Bruggeman (isotrope ou anisotrope) permet de simuler le comportement optique macroscopique d'un mélange entre matrice et des inclusions (isotropes ou anisotropes) de petites tailles par rapport à la longueur d'onde. Le modèle de Bruggeman anisotrope fournit des données géométriques des inclusions via les facteurs de dépolarisation
- L'ellipsométrie donne accès aux profils de porosité
- Dans le cas de mélanges impliquant des inclusions de dimensions importantes, la diffusion est à prendre en compte
- La simulation par éléments finis permet de simuler précisément la réponse optique d'un échantillon dès lors que les caractéristiques morphologiques et les dimensions des nanostructures sont connues.

Bibliographie

[1] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, and D. Thorburn Burns, *Ellipsometry and polarized light*, vol. 199, no. 2. 1987.

[2] D. Miyazaki, M. Ammar, R. Kawakami, and K. Ikeuchi, "Estimating Sunlight Polarization Using a Fish-eye Lens," *IPSJ Trans. Comput. Vis. Appl.*, vol. 1, pp. 288–300, 2009.

[3] M. Losurdo and K. Hingerl, *Ellipsometry at the Nanoscale*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

[4] D. Goldstein, *Polarized Light, Revised and Expanded*. CRC Press, 2003.

[5] M. Schubert, *Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures*, vol. 209. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005.

[6] M. C. Troparevsky, A. S. Sabau, A. R. Lupini, and Z. Zhang, "Transfer-matrix formalism for the calculation of optical response in multilayer systems: from coherent to incoherent interference," *Opt. Express*, vol. 18, no. 24, p. 24715, Nov. 2010.

[7] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, and D. Thorburn Burns, *Ellipsometry and polarized light*, vol. 199, no. 2. 1987.

[8] P. Yeh, "Optics of anisotropic layered media: A new 4 × 4 matrix algebra," *Surf. Sci.*, vol. 96, no. 1–3, pp. 41–53, Jun. 1980.

[9] D. W. Berreman, "Optics in Stratified and Anisotropic Media: 4×4-Matrix Formulation," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 62, no. 4, p. 502, Apr. 1972.

[10] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

[11] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, vol. 42. Springer Berlin Heidelberg, 2005.

[12] H. G. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, vol. 42. Springer Berlin Heidelberg, 2005.

[13] S. Orlowska, "Conception Et Prediction Des Caracteristiques a Deux Et Trois Phases Par La Modelisation," 2003.

[14] A. Mejdoubi, "Étude par simulation numérique des propriétés diélectriques d ' hétérostructures multiphasiquescontenant des inclusions de forme arbitraire," 2007.

[15] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

[16] C. C. Kim, J. W. Garland, H. Abad, and P. M. Raccah, "Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 20, pp. 11749–11767, May 1992.

[17] A. Barker and R. Loudon, "Dielectric Properties and Optical Phonons in LiNbO3," *Phys. Rev.*, vol. 158, no. 2, pp. 433–445, 1967.

[18] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Phys. status solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966.

[19] J. D. Jackson, "Electrodynamics, Classical," in *digital Encyclopedia of Applied Physics*, Weinheim,

Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2003.

[20] S. Giordano, P. L. Palla, and L. Colombo, "Effective permittivity of materials containing graded ellipsoidal inclusions," *Eur. Phys. J. B*, vol. 66, no. 1, pp. 29–35, 2008.

[21] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, and M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films*, no. April. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

[22] J. C. Stover, *Optical Scattering: Measurements and Analysis, Third Edition*. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2012.

[23] N. Sahraei, K. Forberich, S. Venkataraj, A. G. Aberle, and M. Peters, "Analytical solution for haze values of aluminium-induced texture (AIT) glass superstrates for a-Si:H solar cells," *Opt. Express*, vol. 22, no. S1, p. A53, Jan. 2014.

[24] S. Haghanifar, T. Gao, R. T. Rodriguez De Vecchis, B. Pafchek, T. D. B. Jacobs, and P. W. Leu, "Ultrahigh-transparency, ultrahigh-haze nanograss glass with fluid-induced switchable haze," *Optica*, vol. 4, no. 12, p. 1522, Dec. 2017.

[25] C. K. Carniglia, "Scalar Scattering Theory for Multilayer Optical Coatings," *Opt. Eng.*, vol. 18, no. 2, pp. 104–115, Apr. 1979.

[26] E. L. Church and P. Z. Takacs, "<title>Light scattering from non-Gaussian surfaces</title>," in *Light Scattering from Non-Gaussian Surfaces*, 1995, vol. 57, no. 9, pp. 91–107.

[27] J. E. Harvey, "Total integrated scatter from surfaces with arbitrary roughness, correlation widths, and incident angles," *Opt. Eng.*, vol. 51, no. 1, p. 013402, 2012.

[28] S. Schröder, A. Duparré, L. Coriand, A. Tünnermann, D. H. Penalver, and J. E. Harvey, "Modeling of light scattering in different regimes of surface roughness," *Opt. Express*, vol. 19, no. 10, p. 9820, May 2011.

[29] C. F. Bohren and H. D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.

[30] E. Garcia-Caurel, A. De Martino, J. P. Gaston, and L. Yan, "Application of spectroscopic ellipsometry and mueller ellipsometry to optical characterization," *Appl. Spectrosc.*, vol. 67, no. 1, pp. 1–21, Jan. 2013.

[31] K. T. Cheung, Y. Foo, C. H. To, and J. A. Zapien, "Towards FDTD modeling of spectroscopic ellipsometry data at large angles of incidence," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 281, pp. 2–7, 2013.

[32] J. Schneider, *Understanding the Finite-Difference Time-Domain Method*, no. 2. 2010.

[33] A. Adhikari, K. Dev, and A. Asundi, "Subwavelength metrological chracterization by Mueller matrix polarimeter and finite difference time domain method," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 86, pp. 242–247, 2016.

[34] M. Potter and J. Bérenger, "A Review of the Total Field / Scattered Field Technique for the FDTD Method," *Fermat*, vol. 19, 2017.

[35] Y. Nishijima, L. Rosa, and S. Juodkazis, "Long-range interaction of localized surface plasmons in periodic and random patterns of Au nanoparticles," *Appl. Phys. A*, vol. 115, no. 2, pp. 409–414, May 2014.

[36] François Guillemot, "Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure , propriétés

mécaniques et applications optiques," 2010.

[37] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials," *Appl. Opt.*, vol. 20, no. 1, p. 26, Jan. 1981.

Chapitre 4 : Études de monocouches déposées par OAD

"En théorie il n'y a pas de différence entre la théorie et la pratique. En pratique, si..." Y. Berra

Chapitre 4 : Études de monocouches déposées par OAD

Table des matières

Chapitre 4 : Études de monocouches déposées par OAD 124

Introduction 126

4.1 Caractérisations optiques simples, première approche 127

4.1.1 Influence de l'angle de dépôt sur la porosité, l'indice effectif et l'épaisseur de SiO_2 128

4.1.2 Influence des conditions de dépôts sur la porosité SiO_2 130

4.1.3 Influence de l'angle de dépôt sur la porosité et l'indice effectif de TiO_2 131

4.1.4 Influence de l'angle de dépôt α sur la porosité et de la température sur l'indice effectif de Ge 133

4.1.5 Comparaison des matériaux 135

4.2 Étude fine des propriétés microstructurales des films OAD 137

4.2.1 Par Microscopie Electronique à Balayage MEB 138

4.2.1.1 Procédure expérimentale 138

4.2.1.2 Étude en vue transverse 139

4.2.1.3 Vues planes de couches OAD de SiO_2 pour différentes épaisseurs 140

4.2.1.4 Vues planes des couches OAD de Ge pour différentes épaisseurs 143

4.2.1.5 Synthèse des observations microstructurales MEB 146

4.2.2 Par Microscopie à force atomique AFM 146

4.2.2.1 Procédure expérimentale 146

4.2.2.2 Les couches OAD de SiO_2 pour différentes épaisseurs 148

4.2.2.3 Étude AFM de l'anisotropie des couches OAD de Ge 152

4.2.2.4 Synthèse des résultats AFM 152

4.2.3 Par reconstruction 3D via la tomographie FIB 154

4.2.3.1 Procédure expérimentale 154

4.2.3.2 Reconstruction tomographique du TiO_2 155

4.2.3.3 Reconstruction tomographique du Ge 156

4.2.4 Par Microscopie Electronique en Transmission (MET) 157

4.2.4.1 Procédure expérimentale 157

4.2.4.2 Caractérisation chimique d'une multicouche TiO_2 SiO_2 158

4.2.4.3 Caractérisation chimique du Ge 159

4.2.5 Discussion et synthèse sur les microstructures formées par OAD 162

4.3 Corrélation fine entre microstructure et optique 166

4.3.1 Procédure d'optimisation de la segmentation des microstructures par FDTD 167

4.3.1.1 Optimisation des structures tomographiques 167

4.3.1.2 Optimisation des structures observées par MEB 168

4.3.2 Affinement du modèle utilisé pour SiO_2 et TiO_2 169

4.3.3 Caractérisation optique complète d'un échantillon de SiO_2 171

4.3.3.1 Exemple de la couche élaborée à α=70° 171

4.3.3.2 Étude d'une série en angle α du SiO_2 172

4.3.3.3 Étude complémentaire du gradient d'anisotropie sur SiO_2 174

4.3.3.4 Pertes optiques, absorption et diffusion, du SiO_2 déposé par OAD 175

4.3.4 Modèle et caractérisation optiques des couches de TiO_2 177

4.3.4.1 Caractérisation optique de la couche de TiO_2 élaborée à α=70° 177

4.3.4.2 Étude d'une série en angle α du TiO_2 179

4.3.5 Modèle et caractérisations optiques des couches de Germanium 180

4.3.5.1 Caractérisation optique de la couche de Ge élaborée à α=65° 180

4.3.5.2 Morphologie et chimie des couches Ge en fonction de l'angle α 182

4.3.5.3 Absorption du Ge déposé par OAD 183

4.4 Impact des propriétés optiques des couches OAD pour la réalisation d'AR 184

4.4.1 Étude de la biréfringence de films OAD en fonction de l'angle de dépôt 185

4.4.2 Indice et degré de polarisation 188

4.4.2.1 Cas du SiO_2 189

4.4.2.2 Cas du TiO_2 190

4.4.2.3 Cas du Ge 191

4.4.3 Influence du gradient de porosité 192

4.4.3.1 Cas du SiO_2 192

4.4.3.2 Cas du TiO_2 193

4.4.3.3 Cas du Ge 194

4.4.4 Gestion de l'absorption et de la diffusion pour la réalisation d'AR 195

Synthèse 196

Points clés 198

Bibliographie 199

Introduction

Ce chapitre constitue une étude préalable à la réalisation d'AR. L'objectif est de déterminer avec précision les propriétés optiques des monocouches de matériaux déposés par OAD pour envisager par la suite de concevoir des AR multicouches par superposition de ces couches. Pour ce faire, nous avons étudié l'évolution des propriétés optiques de trois matériaux, SiO_2, TiO_2 et Ge en fonction de l'angle de dépôt. Le SiO_2 et TiO_2 sont transparents pour des longueurs d'onde allant de l'UV jusqu'au domaine du proche infrarouge. Le SiO_2 présente l'avantage d'un indice de réfraction relativement faible permettant après nanostructuration l'obtention d'un indice effectif proche de l'indice de l'air. Le TiO_2 est intéressant du fait de son indice élevé qui permet d'élargir la gamme d'indices accessibles par nanostructuration OAD. Le germanium est quant à lui transparent du proche infrarouge à l'infrarouge lointain. Son indice très élevé est intéressant pour la large gamme d'indices potentiellement accessibles par dépôt OAD.

Les paramètres de dépôt ajustables sont l'épaisseur, la température, la vitesse de dépôt et la vitesse de rotation du carrousel. Pour préciser les paramètres avec lesquels les échantillons ont été élaborés, on utilisera la nomenclature définie de la façon suivante : pour l'exemple d'une monocouche déposée par évaporation avec une épaisseur en incidence normale de 500 nm, une température de bâti de 200 °C, une vitesse de dépôt de 10 Å/s et une vitesse de rotation de 8 tour/min on écrira : (0,5µm_200°C_10Å/s_8tr/min). Les dépôts ont été élaborés en collaboration avec Maxime Paraillous à Safran E&D Saint-Benoît.

Un premier niveau de simulation des mesures optiques est visé dans la première partie 4.1. Dans cette première approche, les simulations optiques présentées sont perfectibles, mais le modèle optique adopté est simple avec peu de paramètres ajustables : la porosité et l'épaisseur des films. La simplicité du modèle permet de dégager assez facilement : i) les indices effectifs potentiellement accessibles par OAD pour la conception d'antireflets dans le domaine du visible étendu et de l'infrarouge moyen, ii) les grandes tendances concernant l'évolution de la porosité et de l'épaisseur des films en fonction du matériau déposé et de l'angle de dépôt α.

Pour améliorer les simulations, et pour valider l'optique comme outil de caractérisation puissant de ce genre de structure, le modèle optique doit être affiné. C'est l'objectif des nombreuses caractérisations microstructurales qui seront détaillées dans la partie 4.2. La précision et la complémentarité de ces caractérisations, tant dans le plan (x,y) que suivant la normale à l'échantillon z, permettront d'introduire des comportements optiques à prendre en compte pour parfaire les simulations (partie 4.3), notamment

les gradients de concentrations et l'anisotropie des films. Les caractérisations optiques et microstructurales ont été réalisées en collaboration avec Alan Corvisier à l'institut P'.

Dans la partie 4.4 l'impact des propriétés optiques, singulières et spécifiques aux dépôts OAD, sera discuté en vue de la réalisation d'AR.

4.1 Caractérisations optiques simples, première approche

Cette étude a pour objectif de déterminer les indices effectifs accessibles par OAD pour la conception d'antireflets dans le domaine du visible étendu et de l'infrarouge moyen. Pour évaluer cette gamme d'indice, nous avons évaporé 3 matériaux : SiO_2, TiO_2 et Ge avec des angles de dépôt entre $\alpha=0°$ et $\alpha=90°$. Rappelons ici que la divergence du cône d'évaporation ($\sigma=4°$ dans notre cas, voir Chapitre 2) rend possible le dépôt de matière à $\alpha=90°$. Dans le cas des dépôts d'oxydes (SiO_2 et TiO_2), nous avons placé deux substrats au cours d'un même dépôt, l'un en verre pour effectuer les caractérisations par spectrophotométrie et l'autre en silicium pour réaliser les mesures par ellipsométrie, en supposant que la croissance du film mince par OAD est la même sur ces deux substrats. Dans le cas du germanium tous les dépôts ont été réalisés sur substrat en silicium. Les lois de dispersion de ces substrats ont été extraites de la bibliothèque des logiciels d'analyse : données déterminées par Jellison [1] dans le cas du silicium, et fournies par le constructeur dans le cas du verre [2].

La première étape de l'analyse consiste en la détermination des propriétés optiques (lois de dispersion) et les épaisseurs des films minces obtenus à $\alpha=0°$ et supposés denses. Dans le cas du SiO_2, le gap optique étant éloigné du domaine spectral d'intérêt, un simple modèle de Lorentz a été utilisé. Dans le cas du TiO_2 et du Ge, le gap optique appartient à ce domaine ($\approx$320 nm et $\approx$2000nm respectivement pour le TiO_2 et le Ge) et un modèle de Tauc-Lorentz a été choisi pour affiner la simulation de ce gap.

Pour la suite de l'étude nous ferons l'hypothèse que l'indice optique de la partie condensée des couches nanostucturées (poreuses) est celui mesuré sur le film mince réalisé à $\alpha=0°$. Ces indices optiques qui serviront donc ensuite de référence sont représentés en Figure 66. Pour simuler le comportement optique des monocouches déposées à $\alpha\neq0°$, nous considèrerons un modèle de Bruggeman avec comme seules variables l'épaisseur et la porosité des films conduisant à la détermination de leur indice effectif. En première approche nous faisons l'hypothèse que les films minces sont isotropes. Les mesures ellipsométriques sont par conséquent réalisées dans des géométries annulant les effets d'anisotropie : la direction du faisceau incident est dans le plan de section principal (plan formé par la normale à l'échantillon et l'axe des colonnes). Les mesures spectrophotométriques sont réalisées avec une direction de polarisation perpendiculaire au plan de section principale.

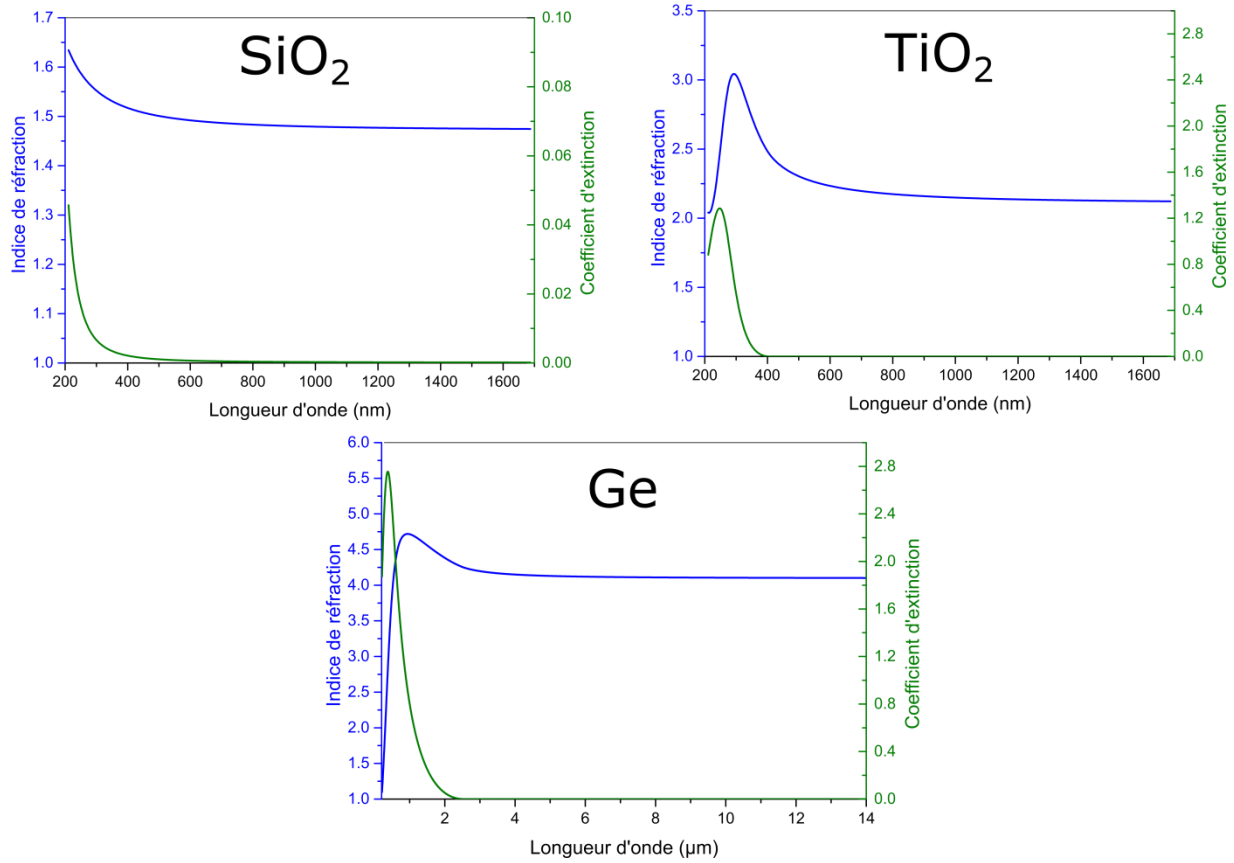

Figure 66 Lois de dispersion déterminées à partir de la simulation des résultats ellipsométriques et spectrophotométriques de matériaux déposés à α=0° pour les trois matériaux et selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min pour le SiO_2, 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min pour le TiO_2 et 1µm_20°C_5Å/s_8tr/min pour le Ge

4.1.1 Influence de l'angle de dépôt sur la porosité, l'indice effectif et l'épaisseur de SiO_2

Ce paragraphe est dédié à l'évolution de l'épaisseur et de la porosité d'une monocouche de SiO_2 élaborée en géométrie OAD selon l'angle de dépôt α. Les conditions d'élaboration de la série présentée sont 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min. À titre d'exemple sont présentés sur la Figure 67 les spectres expérimentaux mesurés sur la couche élaborée à α=70° ainsi que les simulations obtenues par le modèle de l'indice effectif isotrope et homogène. Le bon accord entre les spectres mesurés et simulés témoigne de la qualité du modèle simple utilisé, avec toutefois un écart pour les courtes longueurs d'onde. À ce stade de l'étude, plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer cet écart : propriétés optiques de la couche plus complexes que celles d'une simple couche poreuse homogène et isotrope, diffusion non négligeable, ... Ces aspects seront évoqués plus loin dans la partie 4.3.

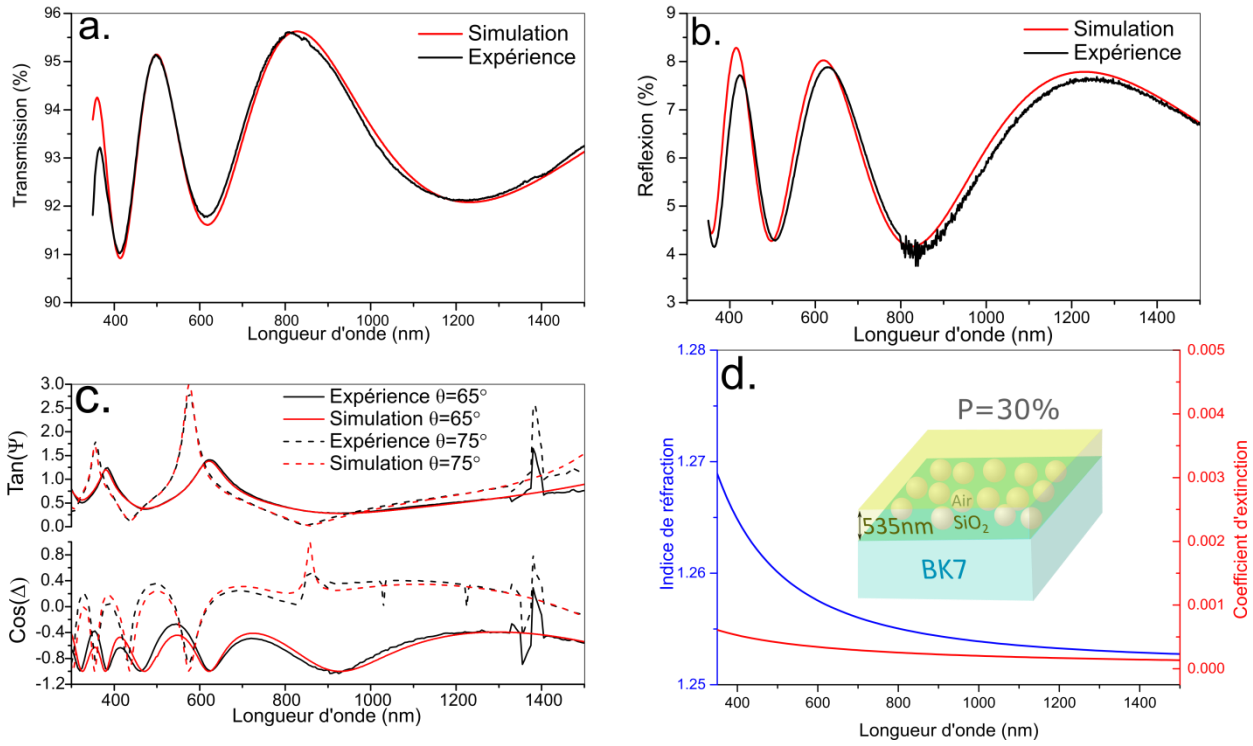

Figure 67 Spectres expérimentaux et simulés (a) de la transmission (b) de la réflexion (c) de l'ellipsométrie du modèle décrit avec (d) l'indice associé. L'échantillon de SiO_2 est déposé selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min à α=70°

Une étude identique menée sur tous les angles de dépôt α permet de déterminer l'évolution de la porosité et de l'indice de réfraction effectif en fonction de l'angle de dépôt α (Figure 68).

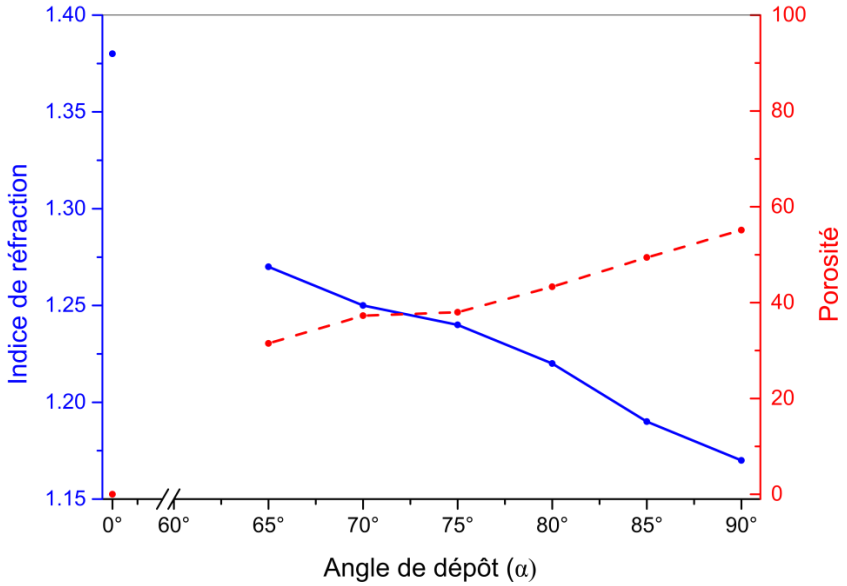

Figure 68 : Évolution de l'indice à λ=800 nm et de la porosité de SiO_2 en fonction de α dans les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min

Comme attendu, on note une augmentation par effet d'ombrage de la porosité avec l'angle de dépôt α associée à une diminution de l'indice effectif du SiO_2 [3]. Ainsi avec les conditions de dépôt utilisées, il

est possible de contrôler via l'angle α l'indice du SiO_2 de 1,38 à 1,17 et ce pour la longueur d'onde λ=800 nm.

La Figure 69 témoigne quant à elle d'une diminution relativement importante de l'épaisseur du film avec l'angle α. D'un point de vue plus théorique, il est admis que ce phénomène est dicté par deux contributions qui s'opposent :

- par projection du cône d'évaporation, le flux de matière incident capté pour un angle de dépôt α évolue en cos(α). Cet effet fait que l'épaisseur du film mince décroit avec α.
- à quantité de matière constante, la présence de porosité dans le film conduit à l'augmentation de l'épaisseur du film mince. Cet effet fait que l'épaisseur du film mince croit avec α.

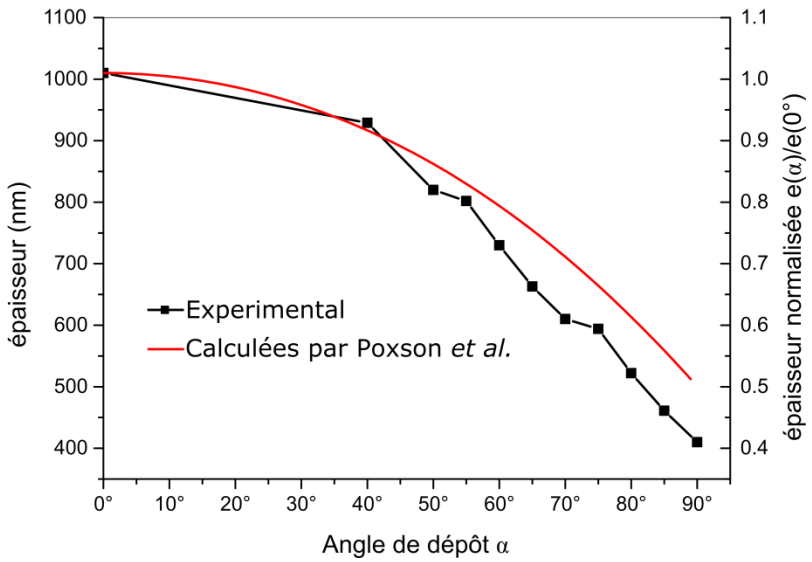

Figure 69 Epaisseur du film mince en fonction de l'angle de dépôt, expérimentale (noir) dans les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min et calculée par Poxson *et al.* [4]

En s'appuyant sur ces considérations, Poxson *et al.* [4] ont établi une loi semi-empirique. Cette évolution est en accord avec l'évolution observée dans le cas du SiO_2 (Figure 69). Cependant, cette loi semi-empirique dépend des conditions de dépôt et pour obtenir une épaisseur souhaitée à un angle α donné (en vue de la réalisation d'AR) il sera nécessaire de calibrer au préalable ces épaisseurs.

4.1.2 Influence des conditions de dépôts sur la porosité SiO_2

Agissant sur le rapport T_s/T_m, la température de dépôt constitue un levier pour changer les différentes conditions du SZM (§2.4.1) [5]. Ainsi à 200°C T_s/T_m=0,11 et à 20°C T_s/T_m=0,011. En Figure 70 sont donc présentés les taux de porosité des dépôts effectués selon les conditions 1µm_200°C_10Å/s_8tr/min et 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min en fonction de l'angle de dépôt.

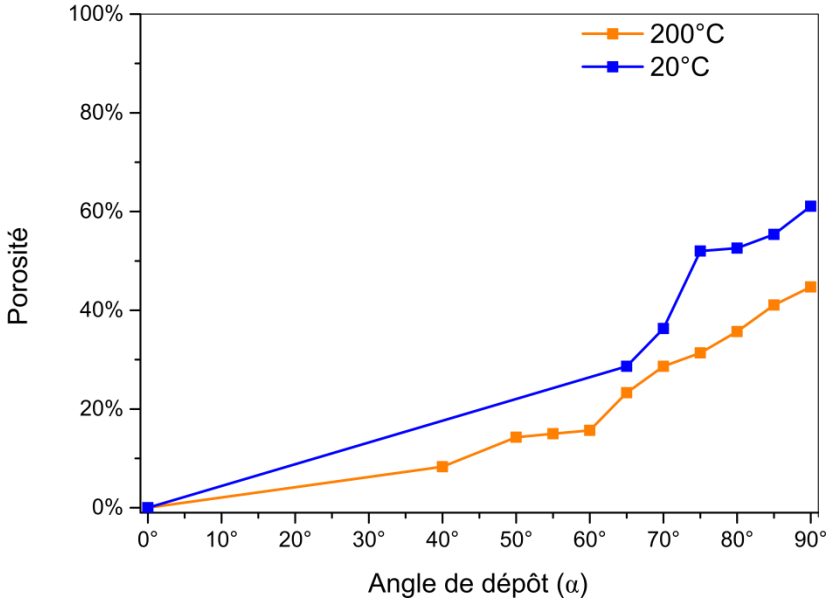

Figure 70 : Évolution de la porosité en fonction de α pour des dépôts effectués à 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min et à 1µm_200°C_10Å/s_8tr/min

Nous remarquons sur cette Figure 70 que nos données expérimentales confirment les prédictions du modèle SZM[5]. Ainsi lorsque la température de dépôt diminue, la diffusion en surface des espèces chimiques diminue et les îlots formés lors des premiers stades de croissance ont une probabilité plus faible de coalescer. Ceci favorise l'effet d'ombrage et accroit donc la porosité du film[6]. Le rapport T_s/T_m dicté ici par la température de dépôt peut donc être considéré comme un paramètre supplémentaire pour contrôler la porosité des films.

L'influence sur la porosité des films d'autres paramètres tels que la vitesse de dépôt, ou la vitesse de rotation du carrousel a également été étudiée. Toutefois nous n'avons pas observé d'influence significative de ces paramètres sur la porosité du film mince. Il est probablement nécessaire d'avoir un modèle optique plus complet pour être capable de décrire ces évolutions vraisemblablement ténues.

4.1.3 Influence de l'angle de dépôt sur la porosité et l'indice effectif de TiO_2

Pour illustrer l'évolution de la porosité et de l'indice du TiO_2 en fonction de l'angle de dépôt α, nous nous avons considéré la série : 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min. À titre d'exemple sont présentés sur la Figure 67 les spectres expérimentaux mesurés sur la couche élaborée à α=70° ainsi que les simulations obtenues par le modèle de l'indice effectif isotrope.

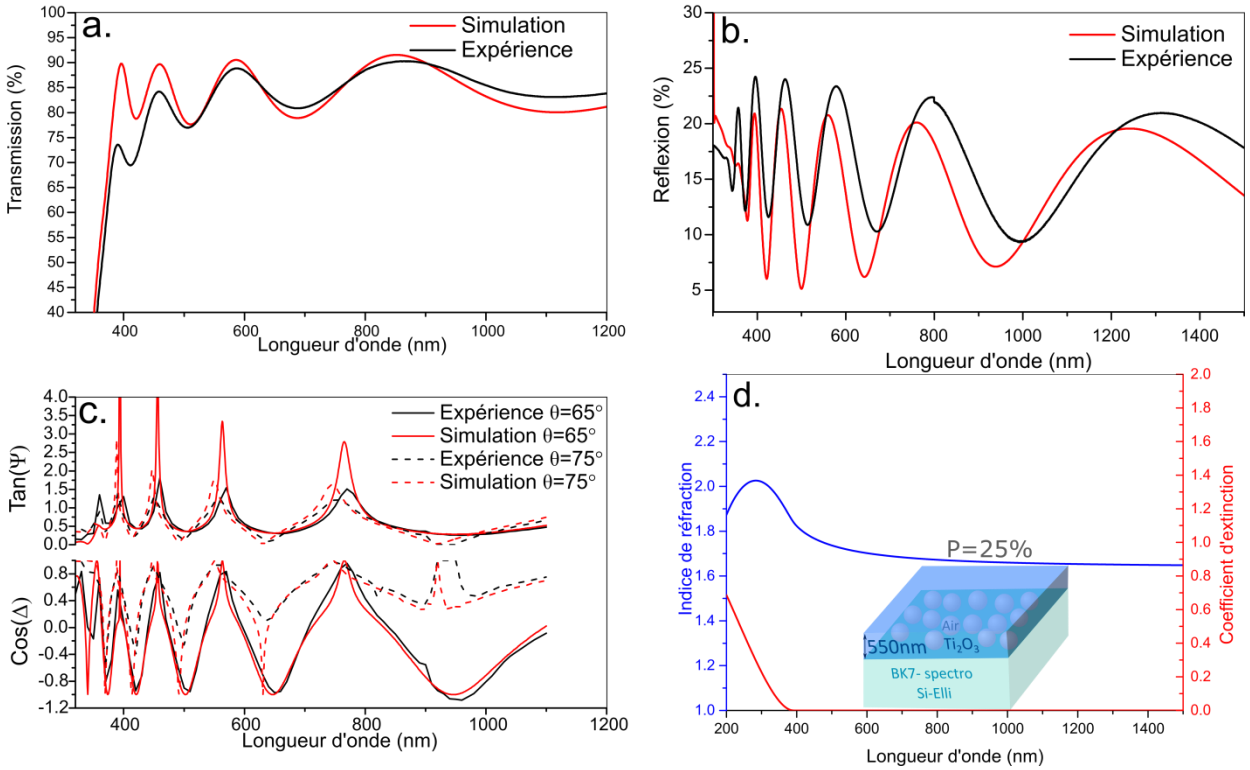

Figure 71 Spectres expérimentaux et simulés (a) de la transmission (b) de la réflexion (c) de l'ellipsométrie du modèle décrit avec (d) l'indice associé. L'échantillon de TiO_2 est déposé selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_8tr/min à α=70°

Malgré un accord globalement correct, on note des écarts notables entre les simulations et les mesures expérimentales. Ces écarts ont certainement la même origine que ceux déjà observés sur le SiO_2 à savoir: propriétés optiques de la couche plus complexes que celles d'une simple couche poreuse isotrope, diffusion non négligeable, etc... Ces aspects non pris en compte dans cette première approche découlent de la microstructure. Au vu de la qualité des simulations optiques, il apparait que ces comportements ont un impact plus important dans le cas du TiO_2 (comparé au SiO_2) probablement en raison de son indice optique plus élevé.

Par suite d'une étude identique pour tous les angles de dépôt, l'évolution de la porosité et de l'indice (à λ=800 nm) en fonction de α a pu être extraite (Figure 72). On note ainsi qu'il est possible de contrôler l'indice effectif du TiO_2 par OAD de n=2,04 à α=0° jusqu'à n=1,63 à α=90°.

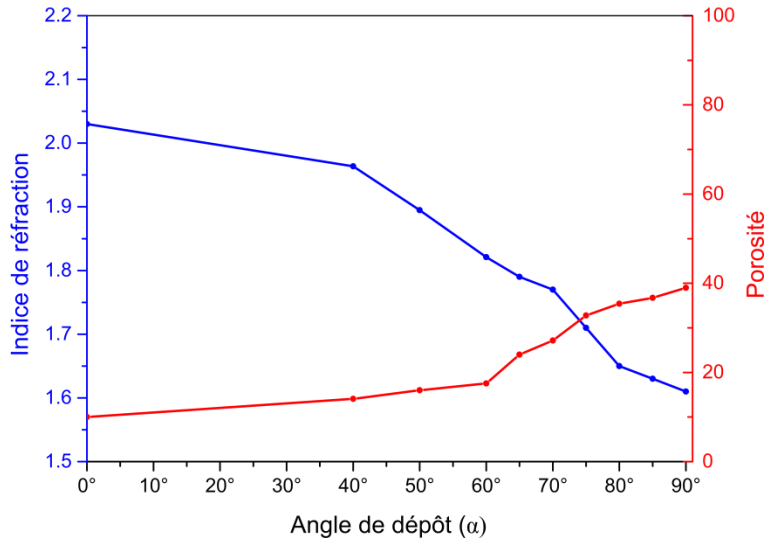

Figure 72 Évolution de l'indice à λ=800nm et de la porosité de TiO_2 en fonction de l'angle de dépôt dans les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min

Du fait du haut point de fusion du TiO_2, il ne nous a pas été possible d'envisager différentes conditions du SZM. D'autre part, les dépôts élaborés avec des vitesses de rotation du carrousel et des vitesses de dépôt différentes n'ont pas permis de montrer d'influence significative sur la porosité des films.

4.1.4 Influence de l'angle de dépôt α sur la porosité et de la température sur l'indice effectif de Ge

Pour illustrer l'évolution de la porosité et de l'indice du Ge en fonction de α nous nous sommes placés dans les conditions : 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min.

À titre d'exemple, la Figure 73 expose les spectres expérimentaux mesurés sur la couche élaborée à α=65° ainsi que les simulations obtenues par le modèle de l'indice effectif isotrope. En dehors de quelques singularités, notamment autour de 2,9 µm et 11 µm, on note un très bon accord entre les spectres mesurés et simulés. Pour finement décrire ces singularités il est nécessaire d'inclure les éventuelles pollutions chimiques au sein du film dans le modèle optique utilisé (voir partie 4.3).

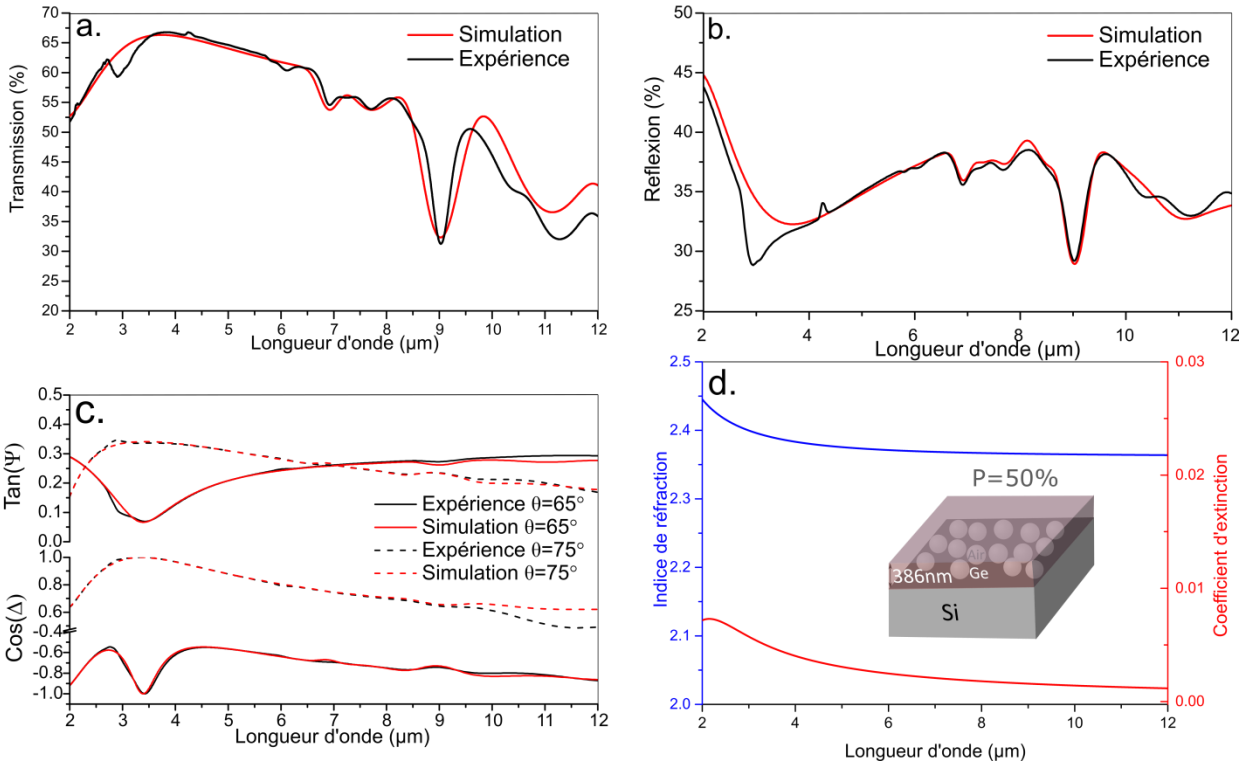

Figure 73 Spectres expérimentaux et simulés (a) de la transmission (b) de la réflexion (c) de l'ellipsométrie du modèle décrit avec (d) l'indice associé. L'échantillon de Ge est déposé selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_8tr/min à α=70°

Par suite d'une étude identique pour tous les angles de dépôt α, l'évolution de la porosité et de l'indice (à λ=4 µm) en fonction de α a pu être extraite (Figure 74). On note ainsi qu'il est possible de contrôler l'indice effectif du Ge par OAD de n=3,97 à α=0° jusqu'à n=1,77 à α=90°. Ceci démontre l'intérêt du germanium pour réaliser des traitements optiques car sa nanostructuration permet de couvrir une très large gamme d'indice, comme noté par d'autres auteurs [7].

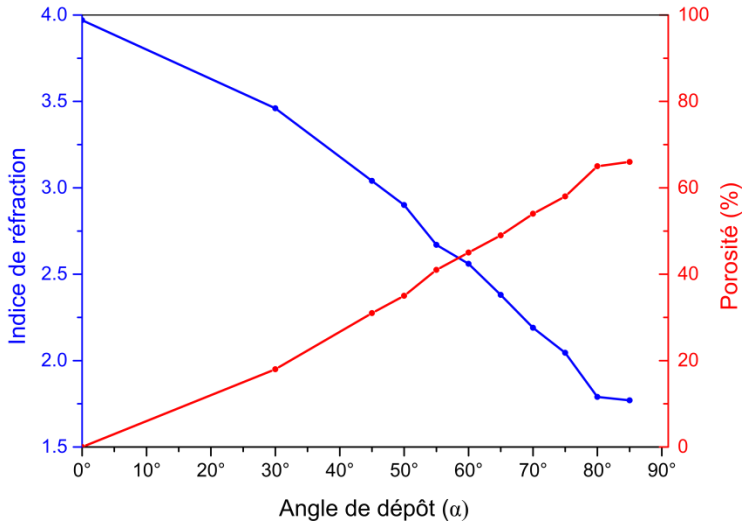

Figure 74 Évolution de l'indice à λ=4µm et de la porosité de Ge en fonction de l'angle de dépôt dans les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min

En faisant varier la température, nous nous sommes placés selon deux conditions du SZM : T_s/T_m=0,021 à 20°C et T_s/T_m=0,21 à 200°C. En Figure 75 sont donc présentés les taux de porosités en fonction de l'angle α pour ces deux températures de dépôt :

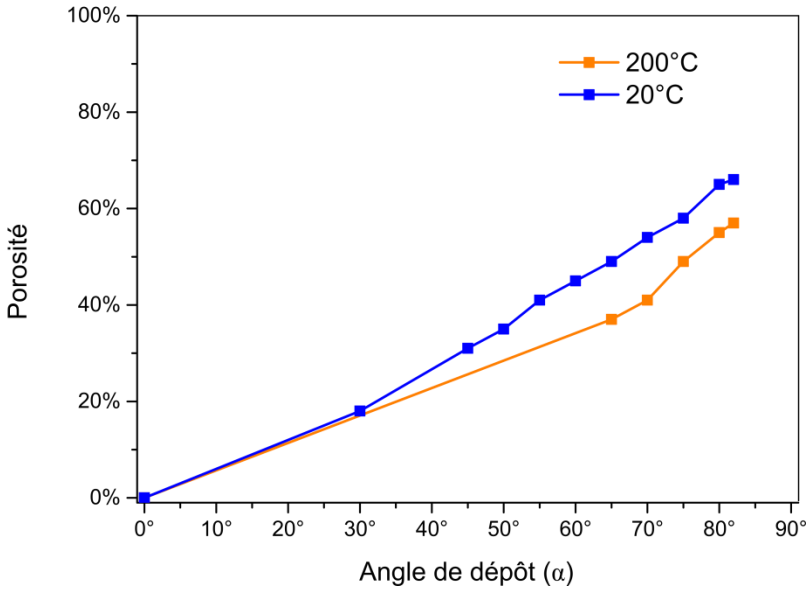

Figure 75 Évolution de la porosité de Ge en fonction de α pour deux températures de dépôt : T_s=20°C et T_s=200°C dans les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min et 1µm_200°C_5Å/s_16tr/min

Là encore, on remarque que nos données expérimentales confirment les prédictions du modèle SZM [5]. À savoir qu'en diminuant le rapport T_s/T_m on augmente la porosité. La température constitue donc un autre moyen de contrôle de la porosité du film mince et donc de son indice effectif.

4.1.5 Comparaison des matériaux

En faisant varier l'angle et les conditions de dépôt nous avons pu mettre en évidence la gamme d'indices accessibles par OAD pour le SiO_2, le TiO_2 et le Ge. Sur la Figure 76 sont récapitulées les valeurs d'indices des matériaux denses et la plage d'indices effectifs disponibles via l'introduction de porosité par OAD.

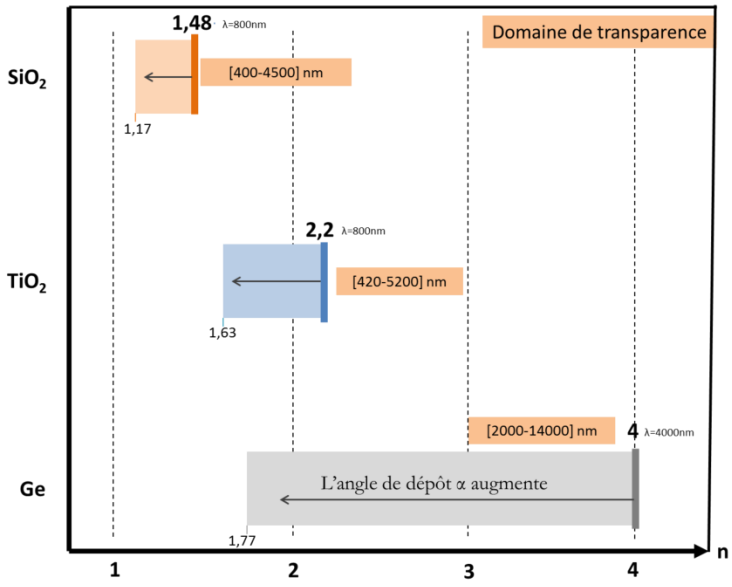

Figure 76 Plage d'indices accessibles pour les trois matériaux étudiés via le contrôle de l'angle de dépôt α OAD. α=0° en gras, plages d'indices effectifs en clair

On note que la technique OAD appliquée à ces trois matériaux permet d'accéder à des indices allant de n=2,20 à n=1,15 pour le domaine du visible (SiO_2 et TiO_2) et de n=4,00 à n=1,77 pour l'infrarouge (Ge). Bien que cette thèse soit dédiée aux seuls traitements antireflets [8], [9], l'obtention de ces indices est potentiellement intéressante pour la réalisation de nombreuses autres fonctions optiques telles que les filtres, les miroirs, voire les lames dichroïques ou bien les miroirs de Bragg [7], [10]–[12].

Comme présenté dans le Chapitre 2, les niveaux de porosité des films minces obtenus sont dépendant des matériaux déposés. La Figure 77 représente l'évolution de la porosité en fonction de l'angle de dépôt α des films minces de SiO_2, de TiO_2 et de Ge; la température de dépôt étant de 200°C pour les trois matériaux. On remarque que les oxydes ont des porosités qui évoluent de façon relativement similaire contrairement au germanium dont le niveau de porosité est bien supérieur pour un même angle de dépôt. Les mécanismes de croissances comme la diffusion de surface ou l'élargissement des colonnes propre à chaque matériau ont sans aucun doute un impact sur le niveau de porosité obtenu. Pour étudier ces phénomènes et évaluer leur impact selon le matériau, il est nécessaire de décrire plus finement les échantillons et de s'intéresser à leur microstructure.

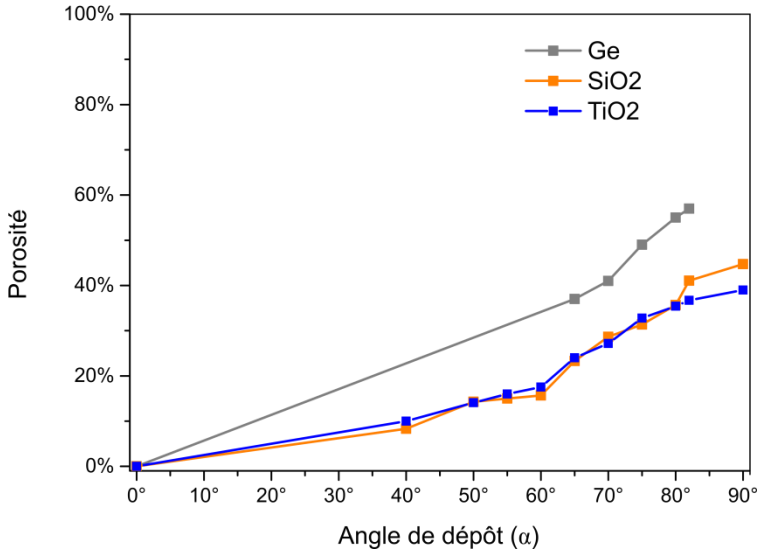

Figure 77 Évolution de la porosité en fonction de l'angle de dépôt α pour le Ge déposé selon les conditions 1µm_200°C_5Å/s_16tr/min, le SiO_2 déposé selon les conditions 1µm_200°C_10Å/s_8tr/min et le TiO2 selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min

4.2 Étude fine des propriétés microstructurales des films OAD

Comme évoqué dans le §4.1, les simulations optiques qui y sont réalisées sont perfectibles. L'amélioration de ces simulations passe par une étude fine des propriétés microstructurales. L'objectif des caractérisations structurales est donc double :

- mieux décrire la croissance des couches OAD selon le type de matériau évaporé.
- extraire de ces caractérisations microstructurales des comportements optiques plus complexes susceptibles d'améliorer les simulations ; ces simulations optiques validant de fait le modèle microstructural établi.

Ce paragraphe s'attache à décrire, par différentes méthodes de microscopie, les morphologies des nanostructures obtenues par OAD en insistant sur les matériaux SiO_2 et Ge qui ont démontré des niveaux de porosité assez différents suggérant des modes de croissance différents. Les morphologies obtenues par OAD découlant de processus de croissance complexes, le choix a été fait de travailler sur des films d'épaisseurs différentes pour mettre en évidence un éventuel gradient de morphologie de la nanostructure. Les caractérisations morphologiques présentées sont extraites d'observations microscopiques. Pour les observations MEB, les paramètres microstructuraux peuvent en être extraits après une étape de segmentation visant à distinguer les zones de matière (contraste clair) des zones de porosité (contraste sombre). Cette étape est dans un premier temps réalisée visuellement. Pour que les microstructures décrivent au mieux les propriétés optiques, une procédure visant à optimiser la segmentation (pré-

sentée en §4.3.1) est ensuite utilisée. Les résultats présentés dans ce chapitre prennent en compte cette procédure d'optimisation.

Comme également évoqué dans le §4.1.4, les aspects chimiques des films sont importants dans le domaine de l'infrarouge et les spectres mesurés sur les films de germanium, ce qui suggèrent la présence de polluants. L'accent sera donc mis dans ce cas sur la caractérisation chimique fine des films OAD.

4.2.1 Par Microscopie Electronique à Balayage MEB

4.2.1.1 Procédure expérimentale

L'appareil utilisé pour réaliser les expériences de Microscopie à Balayage (MEB) est un Jeol 7001F-SHL (FEG), avec une tension de travail de 30 kV. Les coupes transverses réalisées en clivant l'échantillon à la pointe diamant nous permettent tout d'abord d'accéder à l'angle β des colonnes. Pour collecter un maximum d'informations sur la morphologie nanocolonnes un tilt d'un angle β a été effectué, en vue plane, pour observer les colonnes suivant leur axe de symétrie (Figure 78).

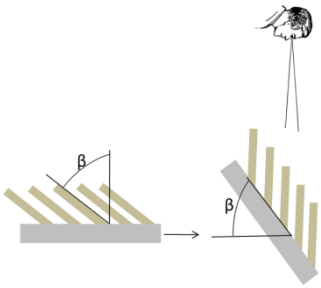

Figure 78 : Schéma explicatif de la direction d'observation en vue planes

Pour extraire des données statistiques des micrographies (Figure 79), différents types de filtres ont été utilisés pour i) corriger et améliorer la qualité des contrastes, ii) faire ressortir les contours des nanocolonnes, iii) réduire le bruit des images. Un traitement avancé des images a ensuite été mis en œuvre. Les colonnes sont isolées en segmentant localement l'image. Après cette segmentation, le vide est en contraste sombre et la matière condensée en contraste clair ce qui permet d'identifier les colonnes ou les agglomérats de colonnes (Figure 79-b et 14-c). Enfin, nous avons effectué une analyse statistique en ajustant au mieux une ellipse au contour de la colonne ou de l'agglomérat ; chaque ellipse étant caractérisée par son aire, son ellipticité et son orientation (Figure 79-d).

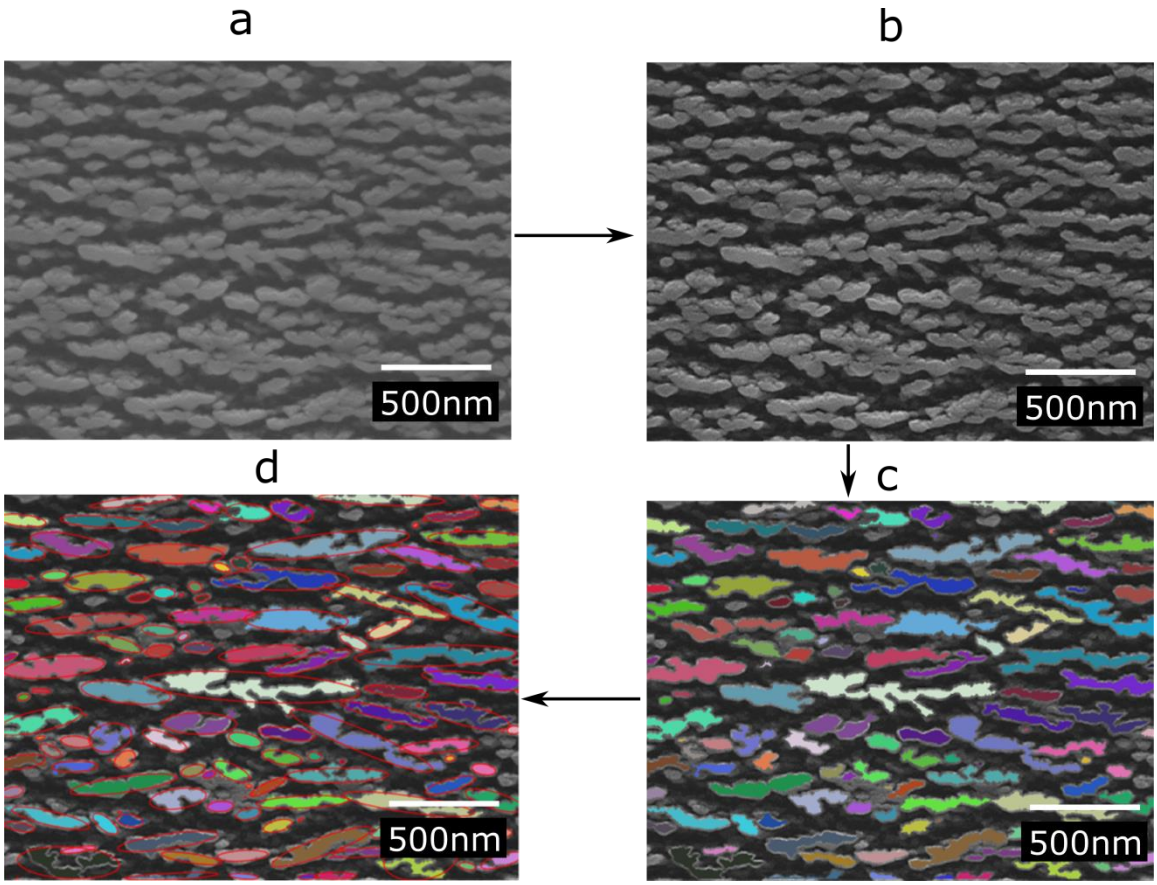

Figure 79 : Micrographies MEB pour différentes étapes de traitement, (a) brute, (b) après nettoyage avec différents filtres, (c) après segmentation et détection des colonnes, (d) micrographie après ajustement des colonnes avec des ellipses

4.2.1.2 Étude en vue transverse

L'évolution de l'angle d'inclinaison des colonnes avec l'angle de dépôt a, dans un premier temps, été étudiée. Pour cela, nous avons réalisé des micrographies MEB sur deux séries déposées par OAD, une de SiO_2 et une de Ge sur substrat en silicium. La Figure 80 concerne les couches minces de SiO_2 (série 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min) déposées avec des angles de dépôt de : α=65° à α=90°. On observe une augmentation de l'angle des colonnes β avec l'angle de dépôt α : β=24° pour α=65° jusqu'à β=38° pour α=90°. D'autre part nous observons l'arrêt de la croissance de certaines colonnes dû au phénomène de croissance compétitive, les colonnes les plus grandes vont ombrent les plus petites mettant un terme à leur croissance [13]. Ce phénomène participe à l'évolution de la porosité avec l'épaisseur du film mince [14].

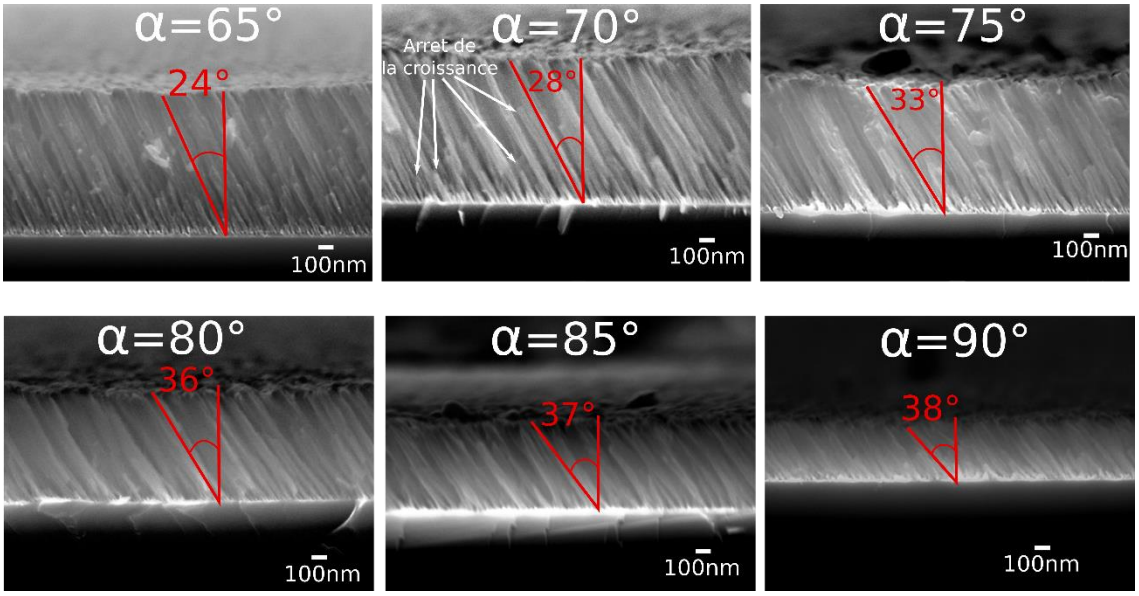

Figure 80 Évolution de l'angle des colonnes β en fonction de α pour la série SiO_2 déposée selon 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min

La Figure 81 présente les micrographies MEB obtenues pour les couches minces de Ge déposées dans les conditions 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min pour α=65°, 70°, et 80° et dans les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min pour α=75° et 85°. On observe ainsi une évolution de β=50° à l'angle de dépôt α=65° jusqu'à β=66° à α=85°. L'angle β obtenu pour les nanostructures de germanium est bien plus élevé que pour les échantillons de SiO_2 ce qui confirme la forte dépendance des nanostructures formées à la nature des matériaux évaporés [15].

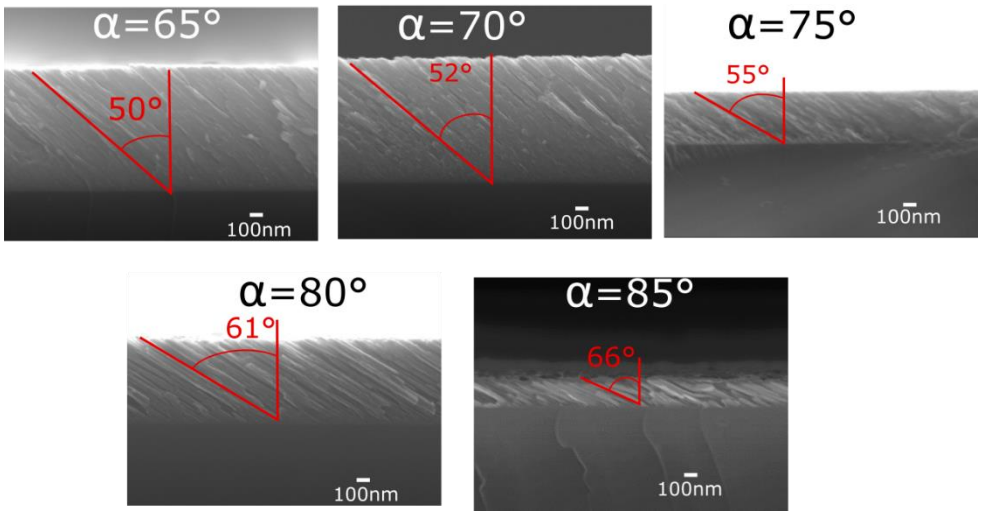

Figure 81 Évolution de l'angle β des colonnes en fonction de l'angle α pour une série de Ge déposé selon 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min pour les angles α= 65° 70° 80° et selon 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min pour α=75° et 85°

4.2.1.3 Vues planes de couches OAD de SiO_2 pour différentes épaisseurs

Nous avons réalisé quatre micrographies MEB de SiO_2 déposé selon les conditions : 0,25µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 0,5µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min et 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min. Pour chacune de ces séries, l'angle α=85° a été choisi et les images ont été

analysées via la procédure décrite dans la partie précédente. Sur les micrographies présentées en Figure 82, nous observons qualitativement, avec l'augmentation de l'épaisseur, une coalescence des colonnes conduisant à un élargissement anisotrope des structures. Ces observations vont dans le sens de structure de plus en plus en plus anisotropes en accord avec celles effectuées par Vick *et al.* [16] et C. Lopez-Santos *et al* [17].

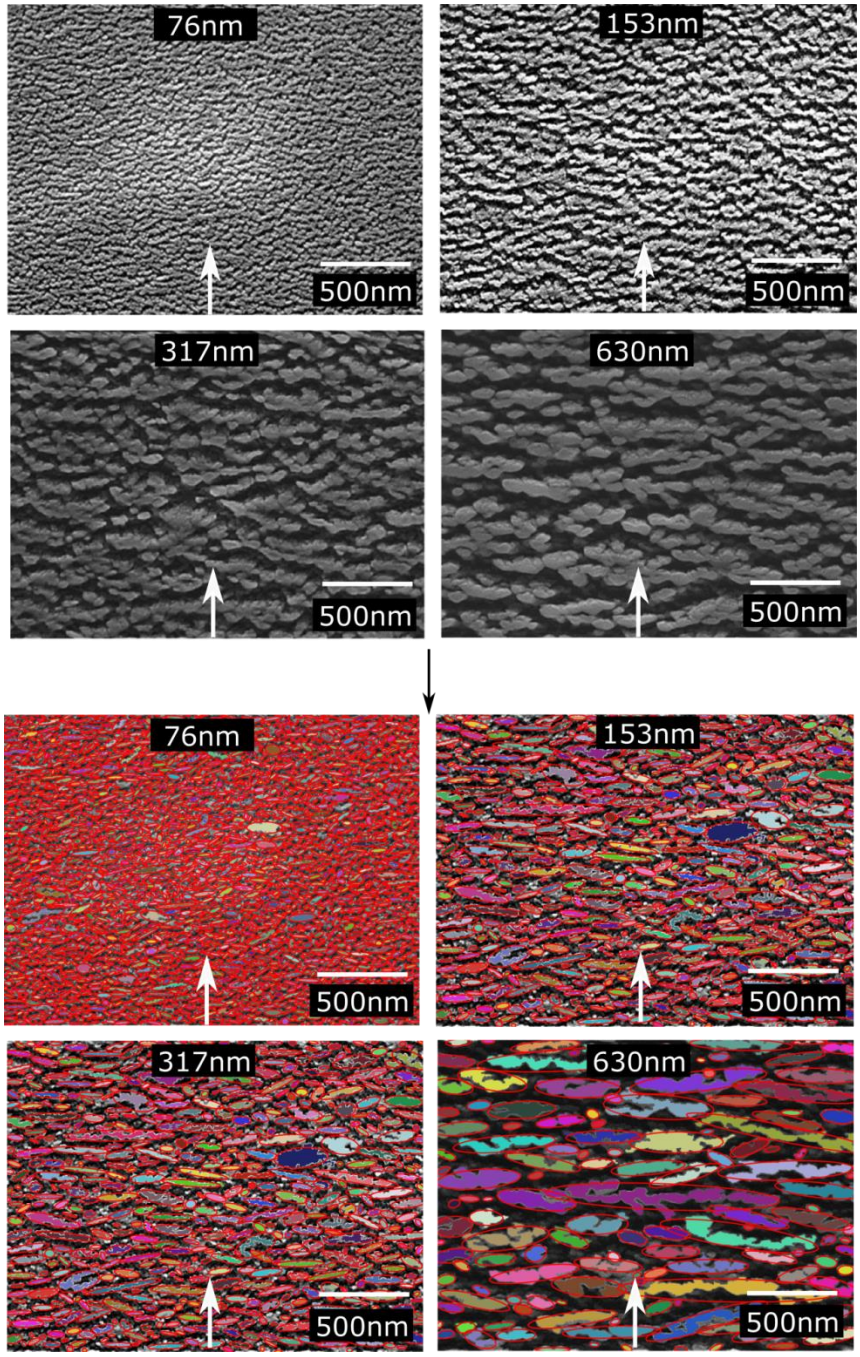

Figure 82 Micrographies MEB avant et après traitement des images en vue plane d'un échantillon de SiO_2 déposé sur substrat en silicium par OAD à α=85° selon les conditions : 0,25µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 0,5µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min et 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min. La flèche indique la direction du flux de matière

4.2.1.3.a Évolution de la surface des colonnes et de la porosité

Pour être plus quantitatif nous nous sommes intéressés à l'aire moyenne des colonnes (Figure 83.a), calculée à partir du traitement d'image précédemment décrit. La croissance linéaire de l'aire moyenne de la section des colonnes en fonction de l'épaisseur de dépôt témoigne de l'évasement colonnaire des structures déposées par OAD, maintes fois observé [17]–[19]. Cet effet devrait conduire à une diminution de la porosité avec l'épaisseur.

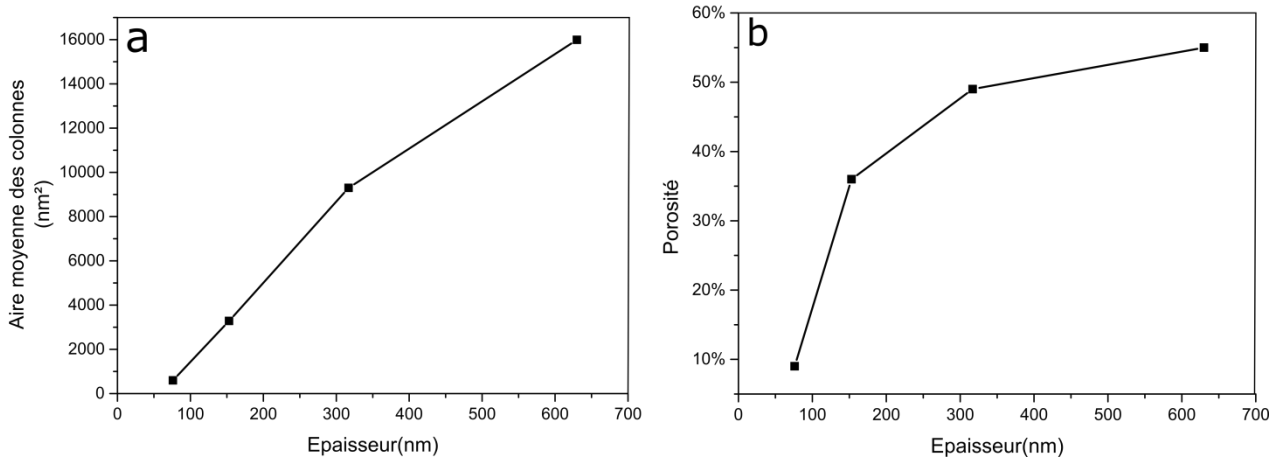

Figure 83 Évolution (a) de l'air moyenne des colonnes (b) de la porosité en surface. L'échantillon de SiO_2 déposé à α= 85° pour différentes épaisseurs selon les conditions 0,25µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 0,5µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min et 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min

D'autre part le phénomène de croissance compétitive, donne lieu à l'arrêt de la croissance de certaines colonnes. Cet effet devrait conduire à une augmentation de la porosité avec l'épaisseur. La forte augmentation observée de la porosité surfacique avec l'épaisseur du film mince (Figure 83.b) démontre que ce dernier phénomène est plus important que le premier, tout au moins sur le domaine d'épaisseur étudié.

4.2.1.3.b Évolution de l'anisotropie

À partir des informations extraites des ellipses approximant les nanostructures observées sur les images MEB (Figure 82) nous avons pu mettre en évidence l'évolution du caractère anisotrope des morphologies obtenues en fonction de l'épaisseur. Ces ellipses sont caractérisées par leur grand axe, la, leur petit axe, lb et l'angle γ indiquant l'orientation de l'ellipse par rapport à l'axe horizontal. L'évolution de la longueur moyenne de ces axes en fonction de l'épaisseur témoigne de la croissance de l'anisotropie des structures (Figure 84.a). En effet on note une progression légère de la longueur moyenne de l'axe court avec l'épaisseur alors que la longueur moyenne de l'axe long augmente plus rapidement. Ceci traduit un allongement anisotrope des structures au fur et à mesure du dépôt comme en témoigne l'augmentation du rapport ε=la/lb.

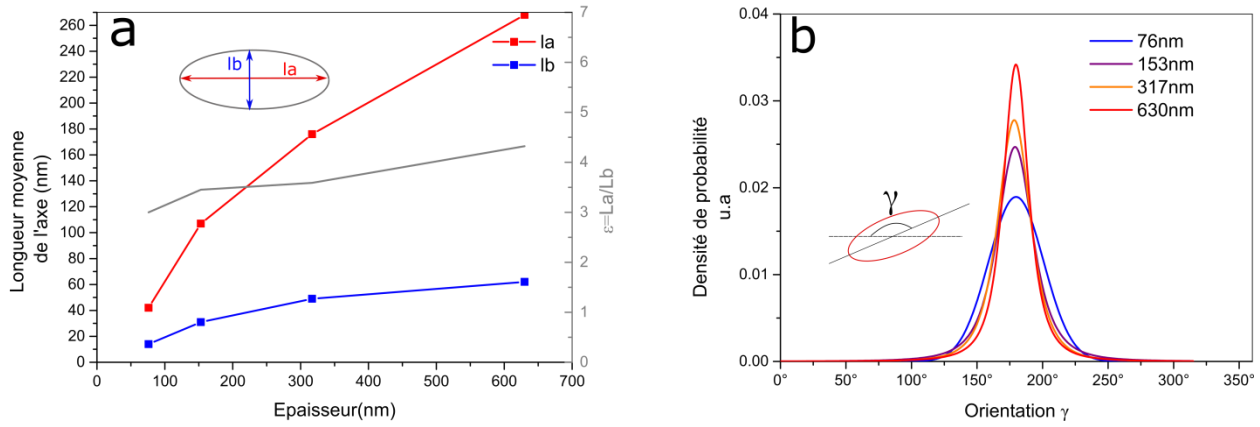

Figure 84 (a) Évolution de la distribution de la longueur des axes des colonnes de SiO_2 déposées à α=85° en fonction de l'épaisseur du traitement (b) Densité de probabilité de l'orientation des ellipses pour 4 épaisseurs

D'autre part l'anisotropie est exacerbée par un alignement des ellipses entre elles, concrétisé par la distribution de probabilité de l'orientation des ellipses de plus en plus centrée sur l'axe horizontal lorsque l'épaisseur augmente (Figure 84.b).

4.2.1.4 Vues planes des couches OAD de Ge pour différentes épaisseurs

La croissance du Ge par OAD est relativement différente de celle du SiO_2. Ces différences se manifestent sur les micrographies MEB obtenues pour un échantillon de Ge déposé à α=85° à différentes épaisseurs dans les conditions : 0,5µm_20°C_5Å/s_16tr/min, 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min et 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min (Figure 85). Qualitativement les colonnes sont moins bien définies que pour les échantillons de SiO_2 ce qui rend l'analyse d'image plus compliquée.

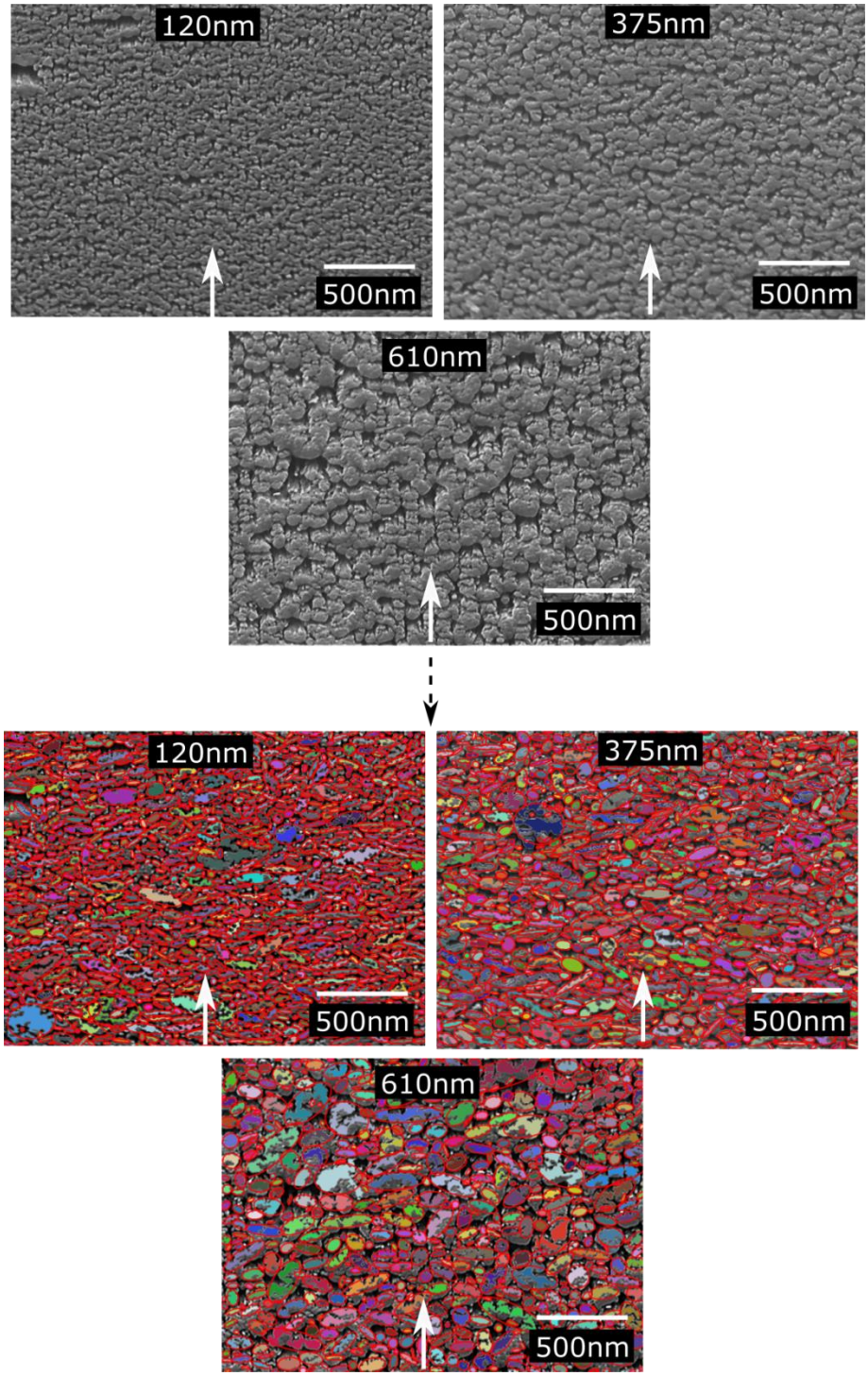

Figure 85 Micrographie MEB avant et après traitement des images en vue plane d'un échantillon de Ge déposé sur substrat en silicium par OAD à α=85° selon les conditions : 0,5µm_20°C_5Å/s_16tr/min, 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min et 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min. La flèche indique la direction du flux de matière

4.2.1.4.a Évolution de la section des colonnes et de la porosité

À épaisseur similaire l'aire moyenne des colonnes de Ge est plus faible que celle de SiO_2 (Figure 86.a). On note un évasement de la section des colonnes avec l'augmentation de l'épaisseur. Cet évasement est toutefois significativement plus faible pour les colonnes de Ge que pour les colonnes de SiO_2.

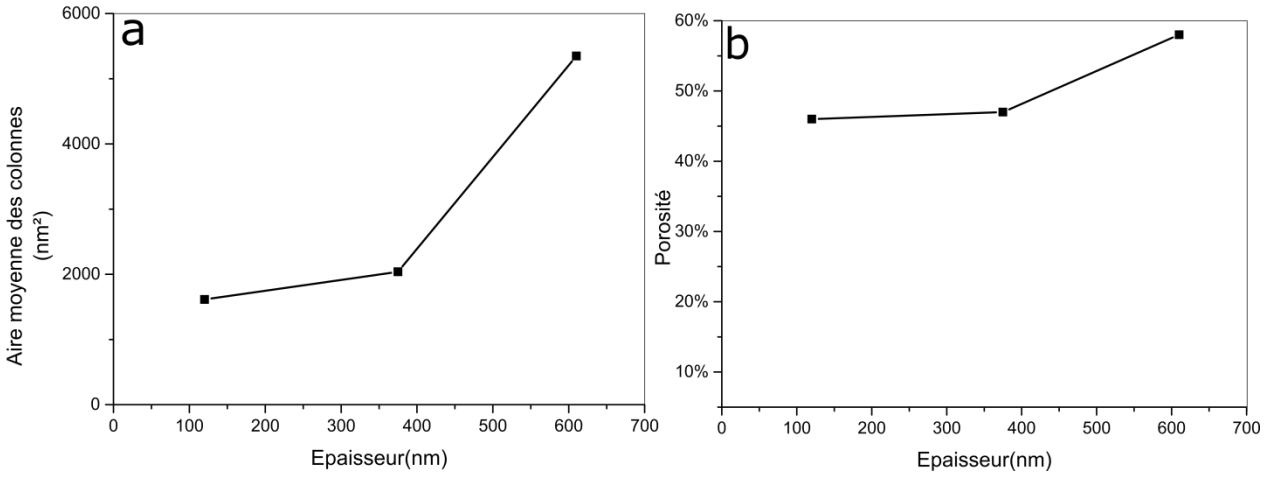

Figure 86 (a) Évolution de l'aire moyenne des colonnes de Ge, pour α= 85° en fonction de l'épaisseur du film mince (b) Évolution de la porosité de Ge en fonction de l'épaisseur de dépôt

À angle de dépôt identique, le niveau de porosité observé sur les vues MEB est nettement plus élevé pour la série de Ge que pour la série de SiO_2. Ce résultat est conforme aux résultats optiques présentés dans le §4.1.5. D'autre part on note une évolution relativement faible de la porosité surfacique en fonction de l'épaisseur (Figure 86.b).

4.2.1.4.b Évolution de l'anisotropie

Les axes des ellipses approximant les structures de Ge déposé à α=85° voient leurs longueurs légèrement augmenter avec l'épaisseur et ce de façon relativement similaire. Ainsi l'excentricité de l'ellipse caractérisée par la valeur ε=la/lb diminue légèrement entre l'échantillon le plus mince et le plus épais (Figure 87.a). D'autre part on note la présence de quelques ellipses allongées selon la direction du flux de matière comme en témoigne la distribution bimodale de l'orientation des ellipses (Figure 87.b). En plus du maximum correspondant à l'orientation des ellipses perpendiculaires au flux de matière (γ=180°), on observe en effet un maximum local à γ=270° correspondant à la direction du flux de matière. L'ensemble de ces informations démontrent le caractère faiblement anisotrope du germanium déposé par OAD.

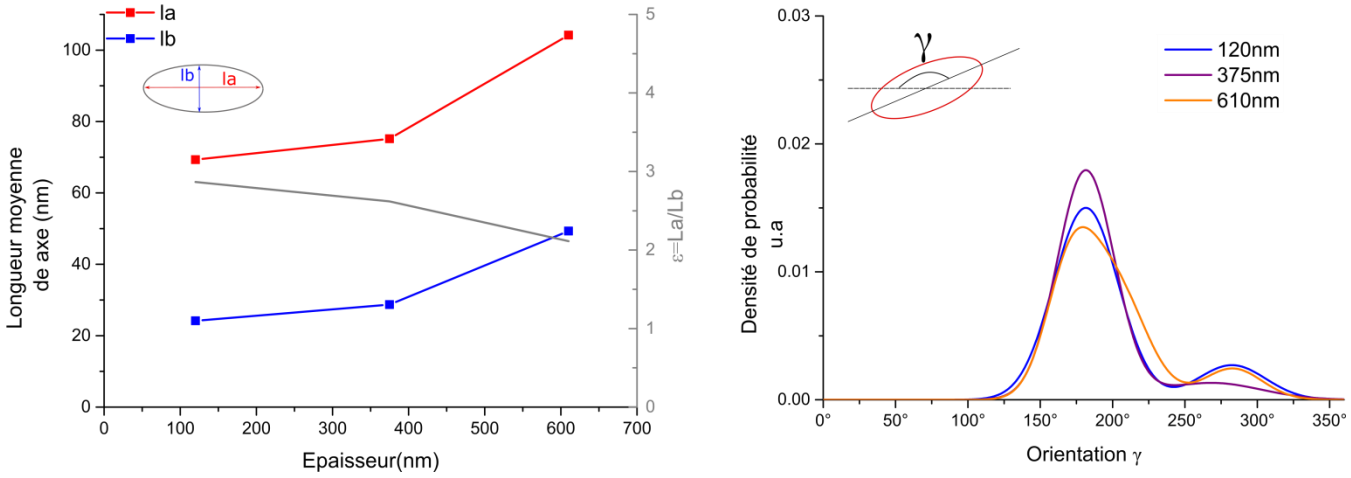

Figure 87 (a) Évolution de la distribution de la longueur des axes des ellipses approximant les colonnes de Ge déposées à α=85° en fonction de l'épaisseur du traitement (b) Densité de probabilité de l'orientation des ellipses pour 4 épaisseurs

4.2.1.5 Synthèse des observations microstructurales MEB

Les observations MEB en vue transverse ont mis en évidence plusieurs évolutions morphologiques des structures OAD :

- l'angle β des colonnes augmente avec l'angle angle de dépôt α.
- certaines colonnes sont stoppées en cours de croissance par effet d'ombrage.
- à même angle de dépôt, les colonnes de Ge sont plus inclinées que celle du SiO_2.

D'autre part, par observations MEB en vue plane à différentes épaisseurs on a pu observer les évolutions morphologiques des nanocolonnes au cours de la croissance :

- la porosité surfacique augmente fortement au cours du dépôt dans le cas du SiO_2 et légèrement dans le cas du Ge.
- la section des colonnes augmente au cours du dépôt avec des valeurs plus faibles dans le cas du Ge que dans le cas du SiO_2.
- la section des colonnes est de plus en plus anisotrope, cet effet étant plus marqué pour le SiO_2 que pour le Ge.

Ces observations constituent des éléments qui nourriront la discussion sur l'origine physique de ces différentes évolutions morphologiques en § 4.2.5.

4.2.2 Par Microscopie à force atomique AFM

4.2.2.1 Procédure expérimentale

L'AFM utilisé pour réaliser cette étude est le Multimode Nanoscope III de Digital Instrument utilisé en mode tapping. Après acquisition d'une image AFM (Figure 88-a), on applique dans un premier temps

une correction du gradient de hauteur et un lissage visant à aplanir l'image. Puis, pour séparer les colonnes, l'image est de nouveau échelonnée via un seuillage des valeurs basses de hauteur (Figure 88-b). Un balayage de chaque ligne de profil est ensuite effectué pour déterminer les maxima et minima du profil selon deux directions perpendiculaires, l'axe horizontal, y, et l'axe vertical, x (Figure 88-c). Pour éviter de prendre en compte les maximas dus au bruit de la mesure, on définit ensuite un rayon minimal au-dessous duquel le maxima est rejeté. Les maximas ayant les mêmes coordonnées pour les balayages dans les deux directions seront conservés. Le nombre et la position du centre des colonnes (Figure 88-d) peuvent ainsi être déterminés. La procédure est illustré dans le cas d'un échantillon de SiO_2 déposé à un angle α=85° selon les conditions 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min.

Ces micrographies nous permettent de plus de déterminer la densité spectrale de puissance ainsi que la longueur d'autocorrélation de l'échantillon. Le calcul de la densité spectrale de puissance (DSP), permet d'évaluer la variance caractéristique de la surface en fonction de la fréquence spatiale [20]. Cette quantité peut être vue comme la mesure de la rugosité de surface en fonction de la fréquence spatiale. La densité spectrale permet de déterminer la rugosité pertinente à partir de laquelle la diffusion de l'échantillon peut être discutée [21]. La longueur d'autocorrélation représente quant à elle la dimension latérale caractéristique des colonnes émergeantes du film mince.

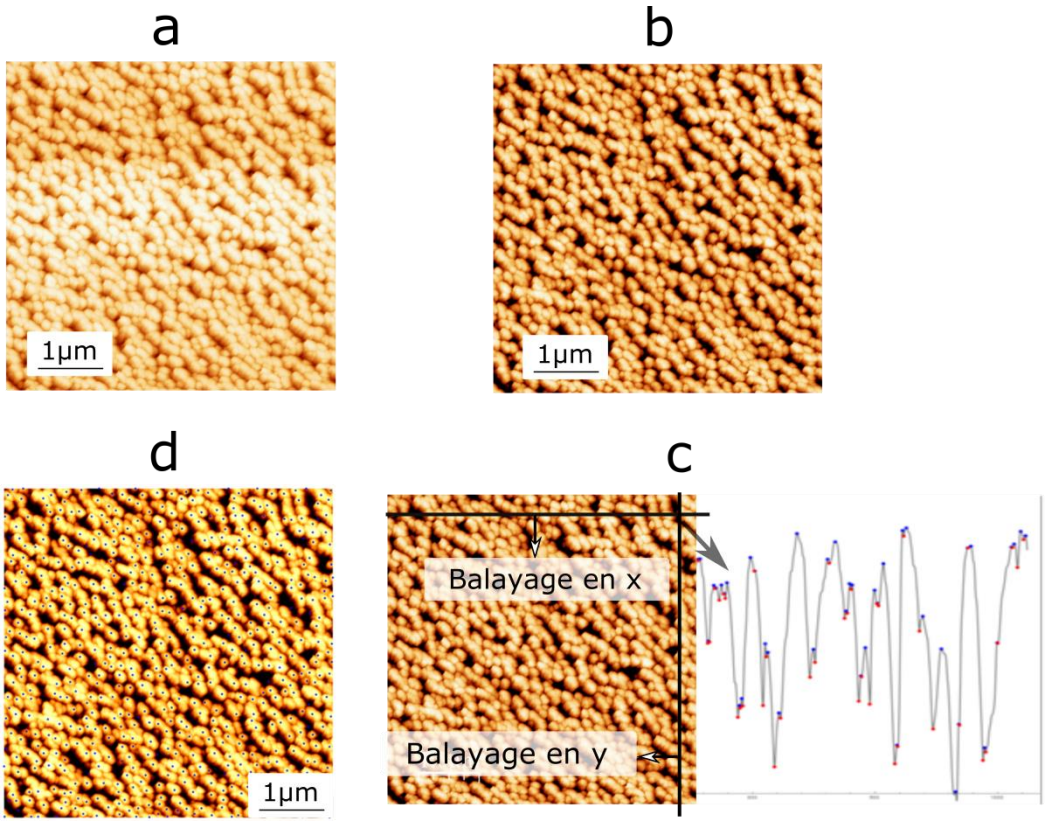

Figure 88 : Micrographies AFM pour différentes étapes de traitement, (a) micrographie brute, (b) micrographie aplanie lissée et rééchelonnée, (c) détermination des maxima et minima ligne par ligne pour les deux directions de balayage x et y , (d) image obtenue avec le centre des colonnes indiqué en bleu.

Nous avons utilisé les images obtenues pour un balayage de la pointe dans le sens des colonnes, les images retour posant des problèmes d'asservissement de la pointe.

4.2.2.2 Les couches OAD de SiO_2 pour différentes épaisseurs

Pour compléter l'étude présentée dans le §4.2.1.3 nous avons réalisé des micrographies AFM des échantillons de SiO_2 déposés à α=85° dans les conditions : 0,25µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 0,5µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min et 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min.

La Figure 89 présente les micrographies obtenues ainsi que la position du centre des nanocolonnes estimée par la méthode décrite dans le §4.2.2.1. La micrographie de l'échantillon de 76nm permet de met en évidence la formation de nombreux ilots ou petites colonnes au premier stade de croissance. L'effet d'ombrage n'est pas encore très marqué. Puis, comme en atteste les résultats présentés en Figure 90, le nombre de colonnes décroit lorsque l'épaisseur augmente.

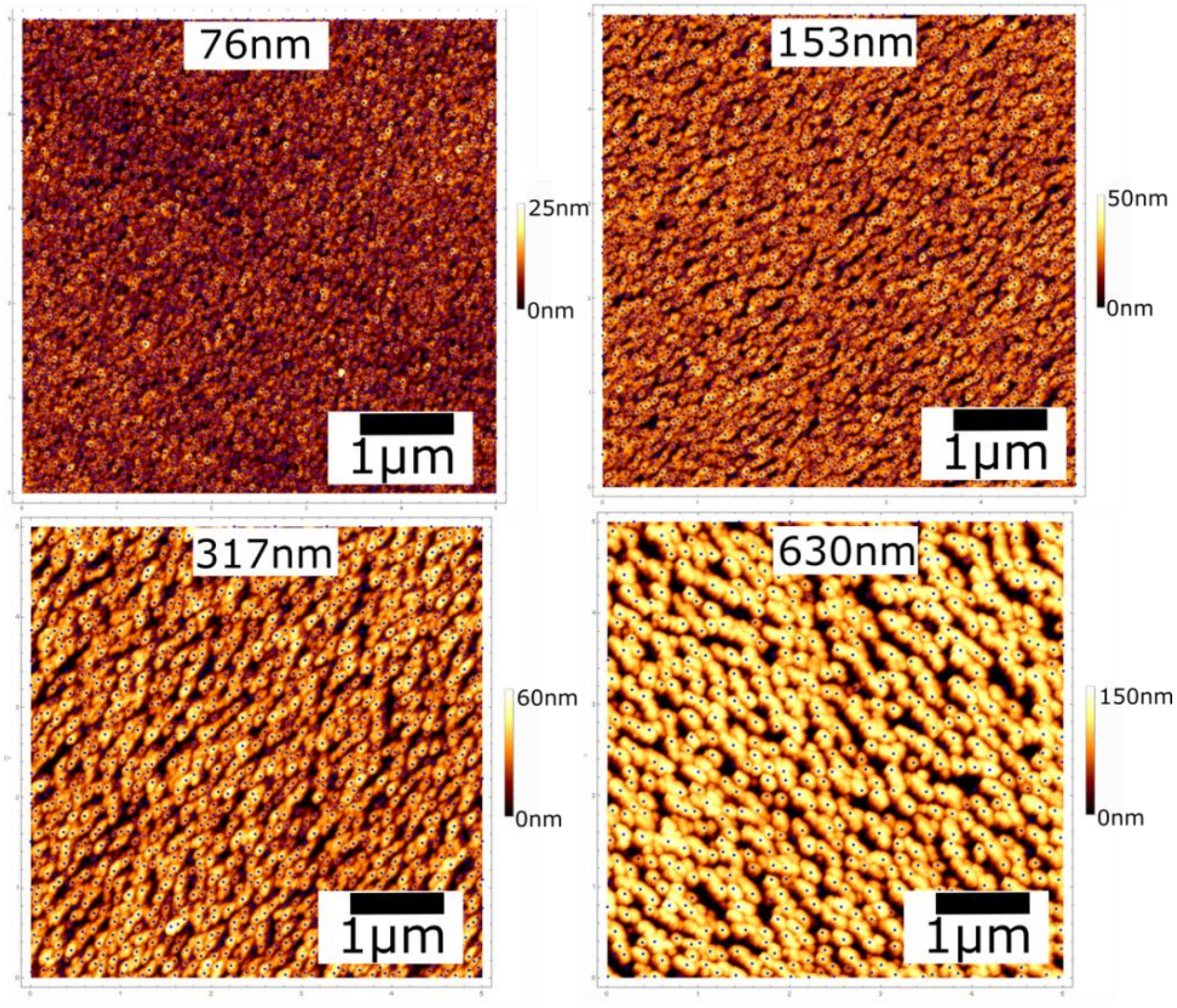

Figure 89 Micrographie AFM après traitement des images d'un échantillon de SiO_2 déposé par OAD à α=85° pour différentes épaisseurs selon les conditions : 0,25µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 0,5µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min et 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min. Les points indiquent le centre des colonnes

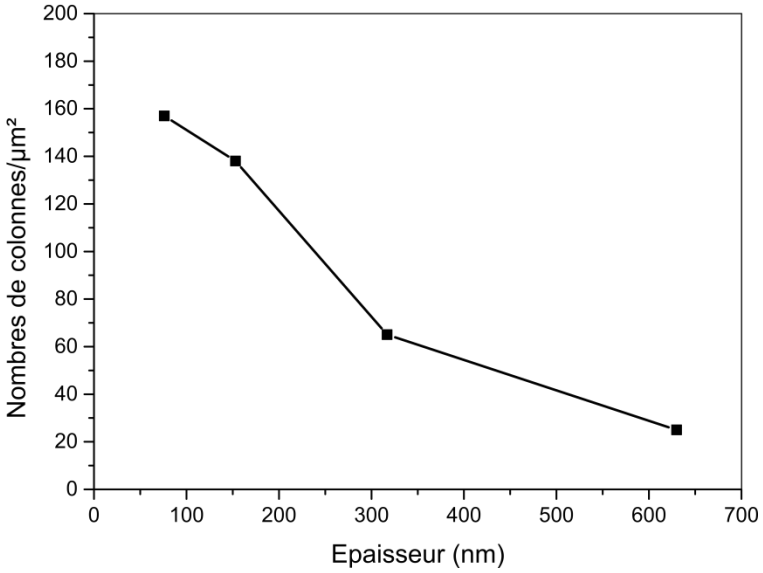

Figure 90 Évolution du nombre de colonnes déterminé à partir des micrographies AFM en fonction de l'épaisseur pour un échantillon de SiO_2 déposé à α=85°

4.2.2.2.a Étude de la densité spectrale de puissance (DSP)

L'évolution de la densité spectrale de puissance 2D, en négligeant pour des raisons de simplicité l'anisotropie, déterminée par AFM pour les quatre épaisseurs de SiO_2 déposé à α=85° est présentée en Figure 91. Les quatre spectres présentent la même tendance, des valeurs faibles de la DSP pour les hautes fréquences spatiales (ou les faibles distances) puis une augmentation de la DSP jusqu'à un maximum suivi d'un plateau pour les faibles fréquences spatiales. Cette évolution en fréquence traduit une faible rugosité pour les fortes fréquences spatiales, cette rugosité est le résultat du bruit de la mesure et de l'état de surface moyen d'une colonne individuelle. Lorsque la fréquence spatiale diminue, la rugosité sondée est à l'échelle de la distance entre colonnes. Par rapport aux hautes fréquences spatiales, cette rugosité augmente car les porosités formées par l'effet d'ombrage et la croissance compétitive créent des vallées entre les sommets de colonnes. Pour les fréquences spatiales plus faibles la rugosité stagne car ces fréquences sont en deçà des fréquences spatiales pour lesquels l'effet d'ombrage est effectif, *i.e* le motif créé par effet d'ombrage se répète et n'augmente pas la rugosité. Nous avons adjoint à ces courbes les modélisations réalisées à partir du modèle ABC décrit dans [20], [22], le modèle permettant de décrit ce comportement de rugosité via trois paramètres : À caractérise la rugosité aux faibles fréquences spatiales (hauteur du plateau), B caractérise la position en fréquence du coude et C caractérise la pente aux hautes fréquences spatiales.

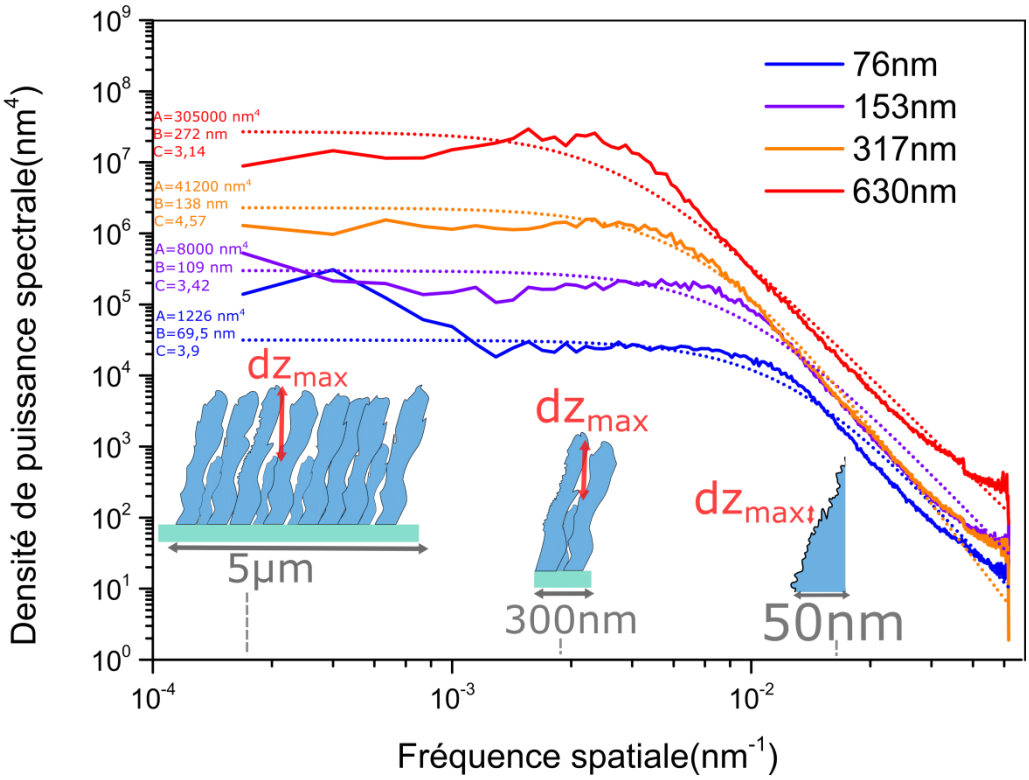

Figure 91 Densités spectrales de puissance 2D pour plusieurs épaisseurs de dépôt d'un échantillon de SiO_2 déposé à 85° mesurées par AFM et modélisées via le modèle ABC

Si on s'intéresse à l'évolution de la DSP en fonction de l'épaisseur, on note pour les fortes fréquences spatiales des différences relativement faibles entre les spectres. Ceci s'explique par le fait qu'au cours du dépôt l'état de surface de la colonne individuelle est peu affecté. Pour les fréquences plus élevées on note que le maxima des spectres est obtenu pour des valeurs de fréquence de plus en plus faibles, la valeur du paramètre B augmente. Les colonnes voyant leurs dimensions grandir avec l'épaisseur, l'ombre projeté est également plus grande ce qui augmente la portée de l'effet d'ombrage. D'autre part le phénomène de croissance compétitive conduisant à l'arrêt de certaines colonnes, la rugosité obtenue augmente avec l'épaisseur, la valeur du paramètre A augmente. Ainsi, la diminution du nombre de colonnes et l'augmentation de la rugosité avec l'augmentation de l'épaisseur, apparaissent comme le résultat de la coalescence des colonnes entre elles ainsi que du phénomène de croissance compétitive mis en jeu par la croissance OAD.

4.2.2.2.b Étude de l'anisotropie

En étudiant la fonction d'autocorrélation des micrographies obtenues il est possible de décrire l'évolution des dimensions latérales caractéristiques des nanocolonnes. En Figure 92 sont présentés les résultats obtenus pour les micrographies AFM de la série d'échantillons de SiO_2 déposés à α=85°.

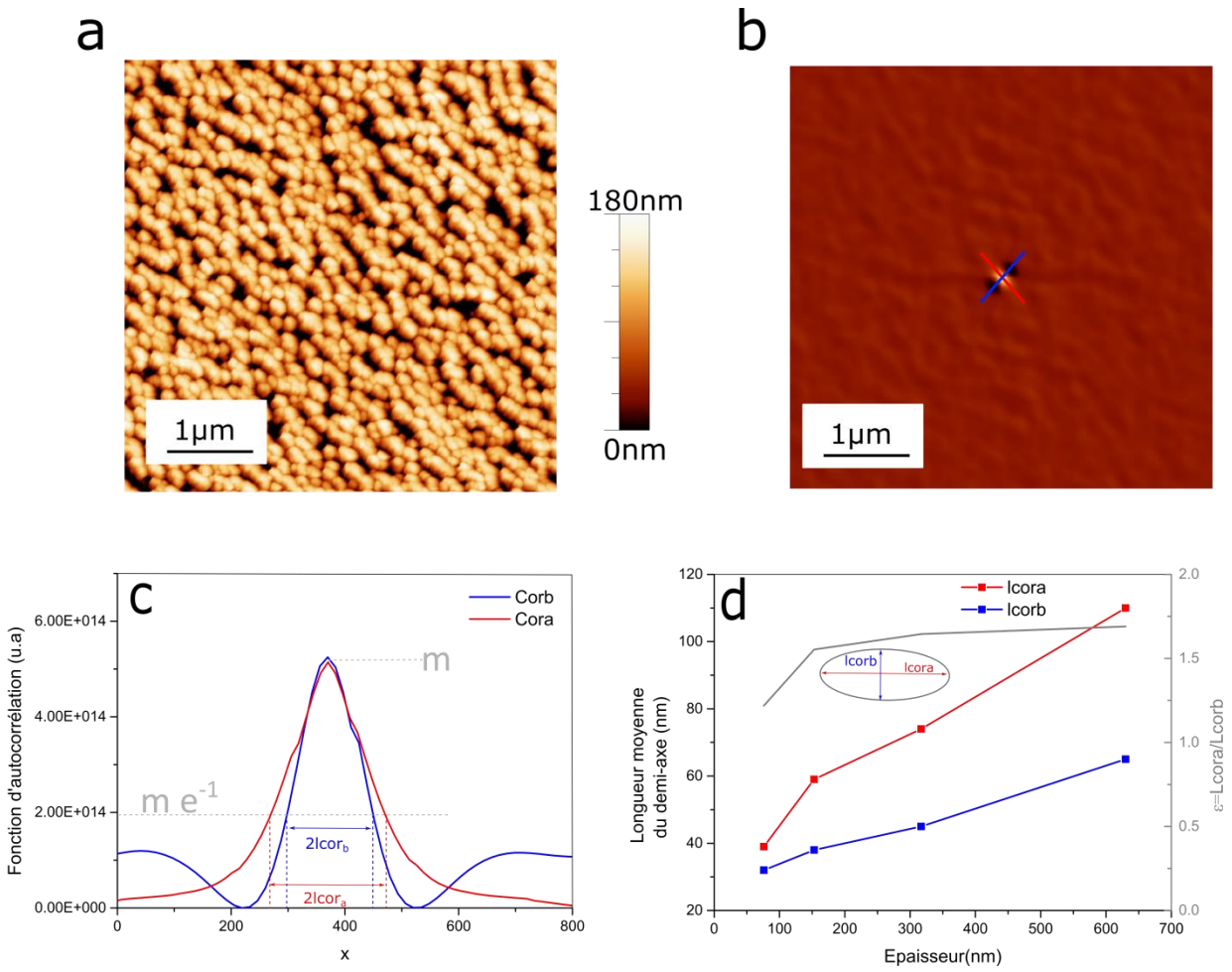

Figure 92 (a) Micrographie AFM pour l'échantillon de SiO_2 déposé à 85° selon les conditions 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min (b) Image d'autocorrélation associée (c) profils associés à l'image d'autocorrélation selon les deux directions des colonnes (d) Évolution des longueurs de corrélation du grand et du petit axe en fonction de l'épaisseur

L'image obtenue par fonction d'autocorrélation (Figure 92.b) démontre un motif elliptique en accord avec les observations MEB. La longueur d'autocorrélation dans une direction, définie comme la demi largeur à la hauteur e^{-1} du maxima du profil obtenu[20], peut être extraite des profils d'autocorrélation mesurés. Celle obtenue selon la direction a (lcora) plus grande que celle de la direction b (lcorb) vient de l'anisotropie de l'échantillon (Figure 92.c). L'évolution de ces longueurs en fonction de l'épaisseur démontre que les deux longueurs augmentent (Figure 92.d). La longueur lcora augmente toutefois sensiblement plus rapidement que la longueur de corrélation lcorb. Qualitativement ces variations sont cohérentes avec l'étude MEB qui a permis de mettre en avant que la section ainsi que le caractère anisotrope des colonnes augmentent avec l'épaisseur.

La différence entre les dimensions latérales caractéristiques déterminées par MEB et par AFM vient du fait que l'AFM, plus sensible à l'état de surface, permet de séparer les agrégats de colonnes qui sont vus comme une colonne unique par étude MEB.

4.2.2.3 Étude AFM de l'anisotropie des couches OAD de Ge

La micrographie AFM de l'échantillon de Ge déposé à α=85° selon les conditions 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min est présentée en Figure 93.a. L'analyse du nombre de colonnes via la méthode décrite en §4.2.2.1 permet de déterminer une densité de colonnes de 80.µm^{-2}. L'image obtenue par autocorrélation et les profils associés sont présentés sur la Figure 93.b et c. Les longueurs de corrélations extraites des fonctions d'autocorrélation démontrent que les dimensions caractéristiques latérales des colonnes sont relativement petites : la=59 nm et lb=43 nm. On démontre de plus une légère anisotropie : ε=1,37.

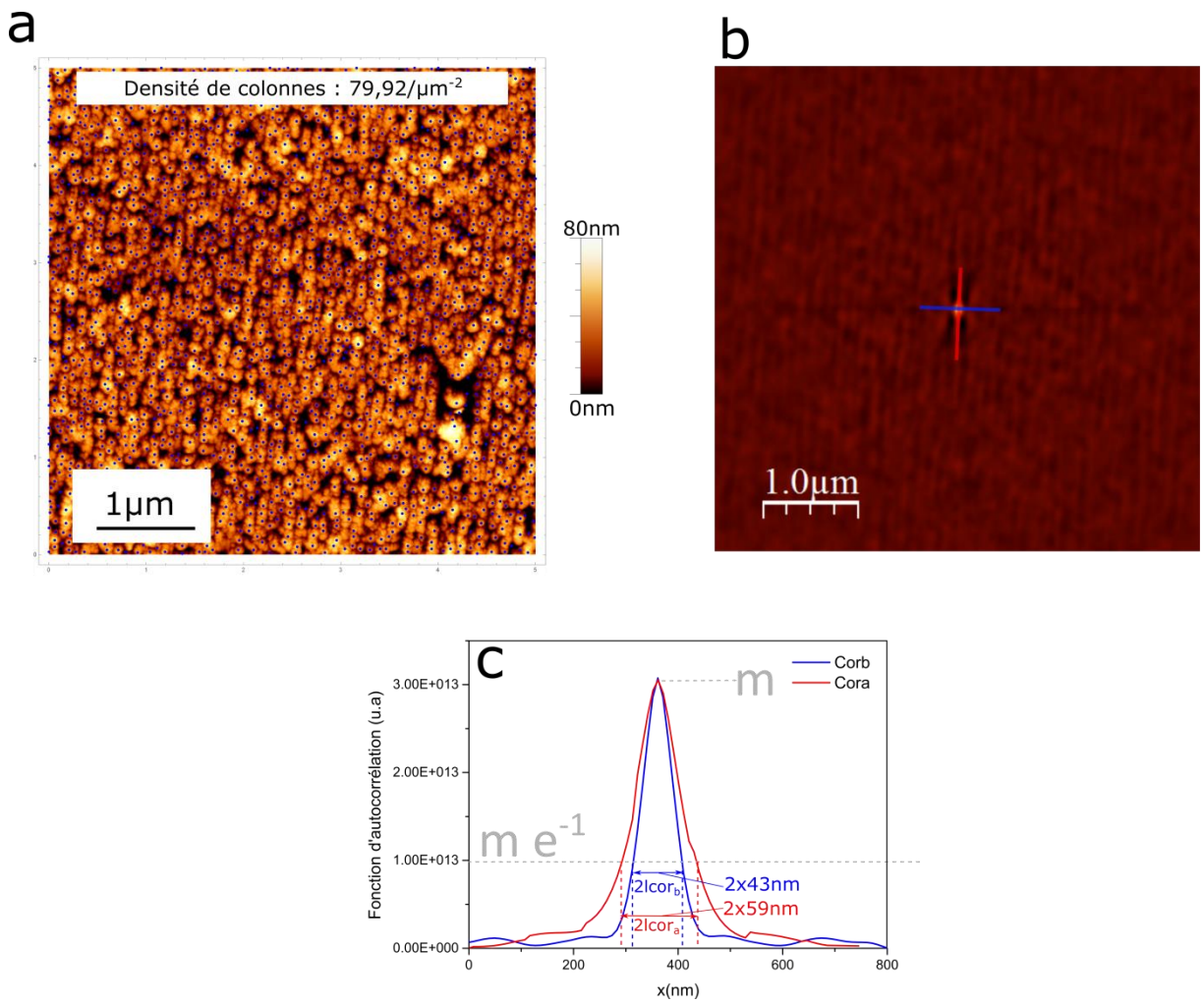

Figure 93 (a) Micrographie AFM pour l'échantillon de Ge déposé à 85° selon les conditions 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min (b) Image d'autocorrélation associée (c) Profils associés à l'image d'autocorrélation selon les deux directions des colonnes

4.2.2.4 Synthèse des résultats AFM

Les observations AFM sur SiO_2 ont permis de confirmer une partie des évolutions de microstructure OAD observées par MEB et d'obtenir de nouvelles informations :

- la densité de colonnes diminue avec l'épaisseur de dépôt.

- l'élargissement anisotrope croissant des colonnes avec l'épaisseur (observé en MEB) est confirmé par AFM via l'étude des longueurs d'autocorrélation.
- à partir de la DSP des micrographies AFM, on démontre pour des épaisseurs croissantes une augmentation de la rugosité liée à un effet d'ombrage de plus en plus important.

Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence des différences entre un échantillon de Ge déposé par OAD à α=85° et un échantillon de SiO_2 déposé à α=85° pour des épaisseurs proches respectivement 610 nm contre 630 nm :

- la densité de colonnes est bien plus élevée pour l'échantillon de Ge que pour l'échantillon de SiO_2 : 80 colonnes.μm^{-2} contre 25 colonnes.μm^{-2}.
- conformément à l'étude MEB l'anisotropie morphologique est moins marquée sur Ge que sur SiO_2 avec respectivement ε=1,37 contre ε=1,69.

Enfin les DSP déterminées sur Ge et sur SiO_2 sont comparées en Figure 94. Le paramètre A du modèle ABC, bien plus faible pour Ge que pour SiO_2, témoigne d'une rugosité moins marquée pour l'échantillon de Ge que pour SiO_2. D'autre part la distance entre les colonnes, caractérisée par le paramètre B, est deux fois plus faible pour le Ge que pour le SiO_2. Ceci témoigne d'un effet d'ombrage qui a une plus grande portée pour l'échantillon de SiO_2 du fait d'une section de colonnes plus importante. Là encore, ces résultats confirment les observations MEB.

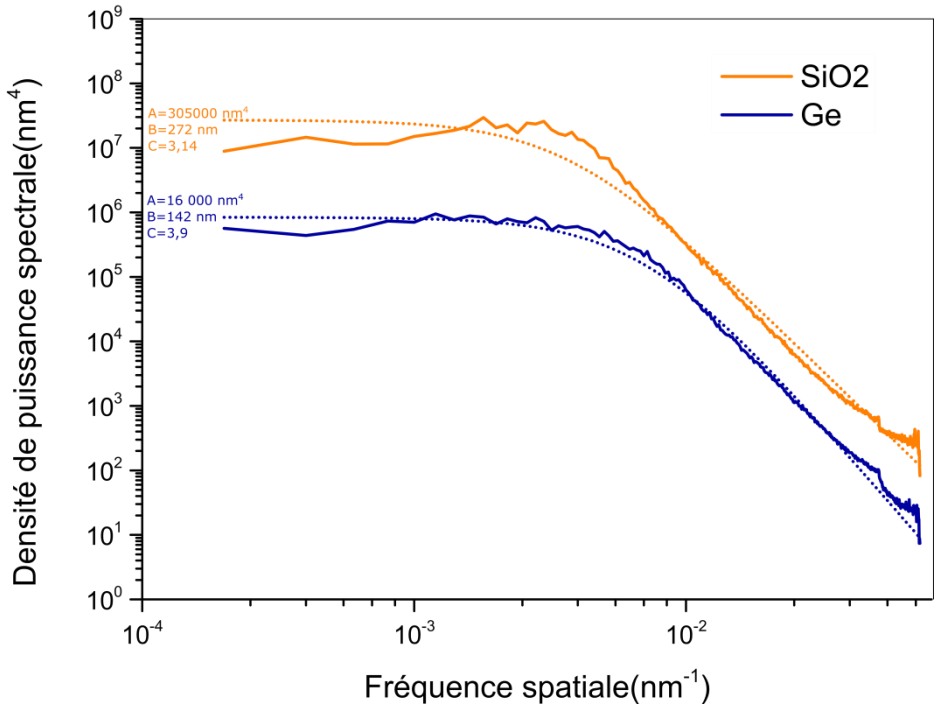

Figure 94 Densités spectrales de puissance 2D d'un échantillon de SiO_2 (trait plein) déposé à α=85° selon les conditions 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min et d'un échantillon de Ge déposé à α=85° selon les conditions 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min mesurés par AFM et modélisations via le modèle ABC associées (pointillé)

4.2.3 Par reconstruction 3D via la tomographie FIB

4.2.3.1 Procédure expérimentale

Pour décrire, de façon plus continue, l'évolution suivant z de la morphologie des nanostructures obtenues par dépôt OAD nous nous sommes intéressés à la tomographie par faisceaux d'ions focalisés (*Focused Ion Beam*, FIB). Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Guillaume Amiard au sein de l'Institut P'. Le principe de fonctionnement de cette méthode (résumé sur la Figure 95) est le suivant :

- un faisceau d'ions gallium permet par un balayage selon la direction y de procéder à l'ablation locale du matériau pour réaliser une tranche.
- un faisceau d'électrons orienté à 52° du faisceau d'ions permet d'effectuer une micrographie MEB de la zone après ablation par le faisceau d'ion.
- la tranche suivante est obtenue en réitérant la première étape après avoir diminué le z du faisceau d'ions d'un pas définissant la résolution en profondeur de la tomographie.
- l'ensemble du processus est répété jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée.
- le résultat obtenu est un empilement d'images des différentes tranches réalisées dont le traitement numérique permet de reconstituer le matériau en 3D.

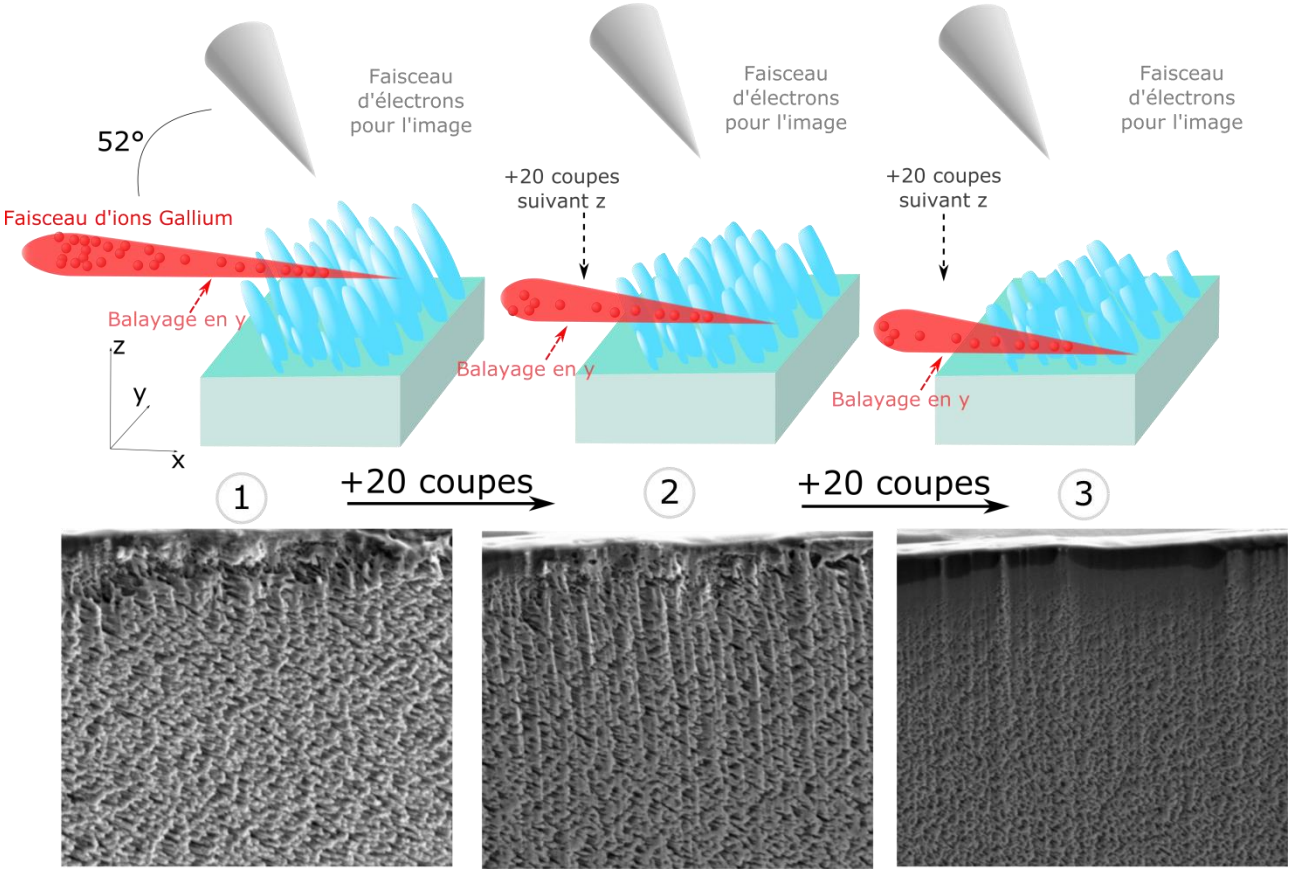

Figure 95 Schéma du principe de la tomographie FIB avec quelques exemples d'images obtenues

Pour exploiter cet empilement d'images il est nécessaire, dans un premier temps, de corriger les erreurs d'alignement pouvant survenir entre les différentes tranches. Dans un deuxième temps, on applique des filtres visant à homogénéiser et améliorer les contrastes entres les tranches et la netteté des images. On applique alors un seuillage visant à segmenter l'image en fonction du niveau de gris entre une région constituant les colonnes (la plus brillante) et une région constituant les porosités (la plus sombre). L'ensemble de la procédure nous permet alors de reconstruire en volume le matériau dont on a fait la tomographie par interpolations des pixels des différentes tranches. Cette étape est réalisée par le logiciel commercial Avizo©.

L'équipement FIB utilisé pour réaliser ces expériences est l'Helios Nanolab G3CX de FEI. Le faisceau d'ions Ga a été utilisé sous une tension d'accélération de 30kV avec un courant de 1nA. Entre chaque tranche nous avons choisi d'utiliser un pas de 10nm ce qui constitue la limite basse du FIB (limite de résolution). L'imagerie MEB a été opérée à 10kV. À noter que l'ablation aux ions gallium peut provoquer une redéposition des espèces évaporées ce qui peut déformer la morphologie originale des nanostructures sur la reconstruction effectuée [23].

4.2.3.2 Reconstruction tomographique du TiO_2

Pour appréhender, de façon continue, l'évolution de la porosité en fonction de l'épaisseur de TiO_2 déposée par OAD nous avons réalisé une tomographie FIB d'un échantillon de TiO_2 déposé à α=70° sur silicium dans les conditions 360nm_200°C_2Å/s_16tr/min. Un exemple de micrographie obtenue en vue plane est présenté en Figure 96.a, en vue transverse sur la Figure 96.c et la reconstruction 3D obtenue est présentée en Figure 96.b. La micrographie obtenue en vue transverse est reconstituée à partir de l'empilement d'images en vue plane. Nous obtenons une relativement bonne résolution des colonnes sur cette vue. L'angle des colonnes obtenu, β=31°, pour l'angle de dépôt α=70° est en accord avec les résultats de Alvarez *et al.* [15].

La reconstitution 3D permet d'effectuer une analyse de la porosité sur toute l'épaisseur du film mince. En Figure 96.d est présentée l'évolution de la porosité en fonction de la position dans le film mince. La porosité dans le film augmente sur les 70 premiers nanomètres du film pour ensuite atteindre un plateau. Ces résultats confirment la présence d'un gradient de porosité dans les couches de TiO_2 déposé par OAD. La porosité moyenne calculée du film reconstruit vaut 27% ce qui identique à la porosité évaluée par ellipsométrie (27%, voir Figure 72).

La morphologie obtenue ne permet pas de distinguer précisément les colonnes. Une optimisation de la technique devra à l'avenir être engagée pour calculer l'évolution de l'anisotropie en fonction de l'épaisseur de manière comparable aux résultats présentés précédemment.

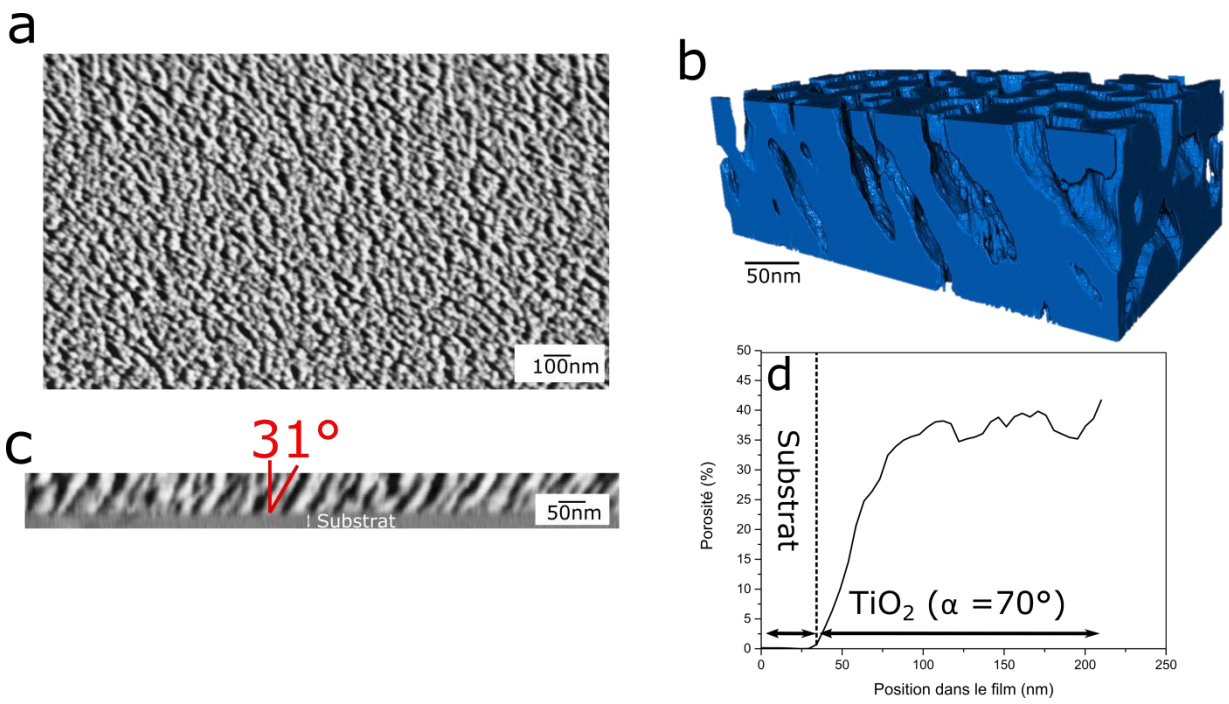

Figure 96 (a) Vue plane d'un échantillon de TiO_2 déposé à α=70° dans les conditions 360nm_200°C_2Å/s_16tr/min (b) Volume reconstruit à partir de la tomographie (c) vue transverse reconstruite à partir des différentes tranches (d) Évolution du taux de porosité en fonction de la position dans le film

4.2.3.3 Reconstruction tomographique du Ge

Le niveau de porosité obtenu sur les échantillons de Ge étant important, il nous a semblé intéressant de mesurer qualitativement l'évolution de la porosité en fonction de l'abscisse z dans la couche. Les résultats de la tomographie FIB réalisée pour un échantillon de Ge déposé à α=85° sont présentés sur la Figure 97. On observe en vue transverse (Figure 97.c) que le processus de tomographie FIB a fortement modifié la morphologie des colonnes, notamment à cause de la redéposition du germanium. Si on s'intéresse à l'évolution de la porosité (Figure 97.d), la tendance est similaire à celle observée sur TiO_2 : une augmentation de la porosité sur les 100 premiers nanomètres suivie d'un plateau. Malgré une évolution de la porosité qui semble crédible, ces résultats sont toutefois à nuancer au vu du fort écart par rapport à la porosité déterminée par ellipsométrie (60% de porosité moyenne d'après la Figure 74). De plus l'angle des colonnes déterminé par reconstruction FIB en vue transverse est également très éloigné de celui déterminé par MEB en vue transverse.

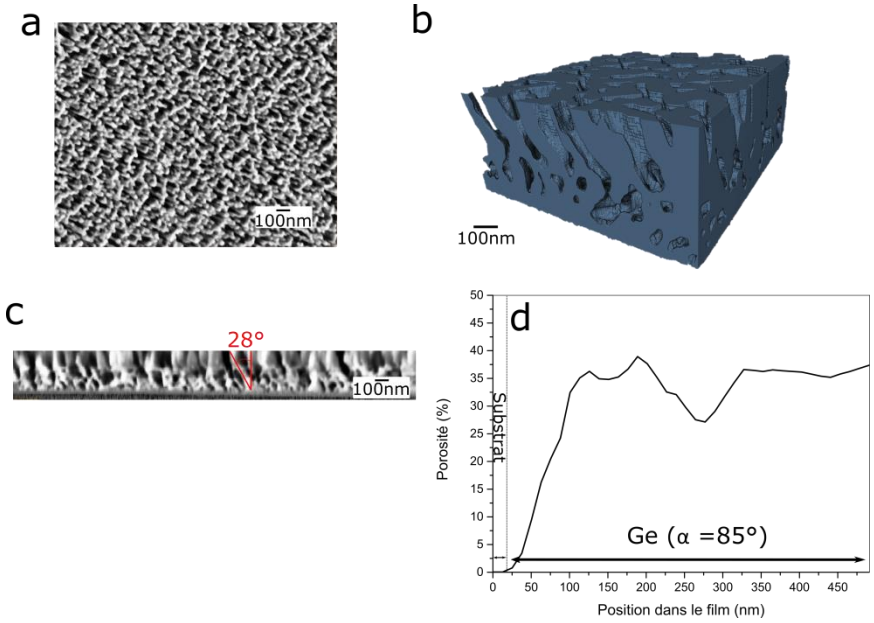

Figure 97 (a) Vue plane d'un échantillon de Ge déposé à α=85° dans les conditions 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min (b) Volume reconstruit à partir de la tomographie (c) Vue transverse reconstruite à partir des différentes tranches (d) Évolution du taux de porosité en fonction de la position dans le film

4.2.4 Par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

4.2.4.1 Procédure expérimentale

Pour les systèmes voués au domaine du visible, nous avons cherché à évaluer la stœchiométrie des nanostructures formées par OAD. Dans le domaine infrarouge, l'aspect chimique des nanostructures est aussi important car ce domaine donne lieu à des vibrations moléculaires à l'origine de pertes de transmission (absorption). La composition chimique des nanocolonnes formées par OAD a été étudiée localement par microscopie électronique en transmission (TEM), en utilisant en particulier une sonde d'électrons focalisée de taille sub-nanométrique couplée à des techniques d'analyse comme la spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Ces travaux ont été effectués en collaboration avec des spécialistes de l'Institut de Microscopie Électronique et de Matériaux (IMEYMAT) de l'Université de Cadix (Espagne), incluant Dr. Bertrand Lacroix, Antonio J. Santos Izquierdo-Bueno, Pr. Francisco Miguel Morales Sánchez et Pr. Rafael Garcia Roja.

Les expériences de microscopie électronique à transmission présentées ici ont été réalisées sur deux appareils de dernière génération permettant de travailler en mode transmission (TEM) ou en mode balayage (STEM). D'une part, un microscope FEI Talos F200S 200 kV doté d'un canon à émission de champ et équipé d'un système de détection EDX Super-X, qui comprend deux détecteurs de dérive au silicium (SDD) adapté pour la détection d'éléments légers. D'autre part, un microscope à canon à effet de champ FEI Titan^3 Themis 60-300kV doté de corrections d'aberration sonde et image permettant

d'atteindre des résolutions spatiales sous l'Angström. Ce dernier comprend une variété de détecteurs pour l'imagerie et la spectroscopie. En particulier, il possède un système EDX de haute performance ChemiSTEM formé de 4 détecteurs SDD ainsi qu'un filtre en énergie Gatan Quantum ERS 966 de très haute résolution pour la spectroscopie EELS et l'imagerie filtrée en TEM (EFTEM). En outre, il est équipé de porte-objets et programmes dédiés à l'acquisition de séries tomographiques.

Une étape critique pour garantir l'obtention de résultats TEM de qualité concerne la préparation des échantillons. En effet, ceux-ci doivent être suffisamment minces (<50-100nm) pour que les électrons transmis y subissent un nombre réduit d'interactions et permettent des études fines dans des zones localisées telles que les nanocolonnes ou les interfaces. Cette phase préliminaire est d'autant plus critique que l'on cherche à étudier des revêtements fabriqués par les procédés OAD dans leur globalité (ensemble substrat + couche). Les épaisseurs relativement importantes (typiquement plusieurs centaines de nanomètres) et la fragilité intrinsèque due à leur grande porosité font de la préparation de ce type d'échantillon un véritable défi. Dans le cadre de cette étude, les lames minces en coupe transverse des couches OAD ont été préparées par la technique du tripode, en maintenant les deux faces de l'échantillon parallèles entre elles. Cette méthode permet un amincissement doux et contrôlé par polissage mécanique jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 5-10 µm, tout en maintenant l'intégrité du matériau. Une fois polie et amincie, la lame mince est collée sur une grille de molybdène. L'échantillon est ensuite aminci par bombardement ionique d'argon (3,5 keV, angle d'incidence de ±7°) dans un système Gatan PIPS. Pour obtenir la transparence des électrons tout en minimisant les dommages dus à l'irradiation, l'étape finale a été réalisée à 2,5 keV, sous incidence de ±5° pendant environ 5 min.

4.2.4.2 Caractérisation chimique d'une multicouche TiO_2 SiO_2

Pour les oxydes, la composition locale a été étudiée sur le microscope FEI Talos en combinant l'imagerie à champ sombre annulaire à grand angle (HAADF), sensible à l'épaisseur traversée et au carré du numéro atomique Z, et la spectroscopie EDX (spectres intégrés sur les colonnes dans différentes régions, avec une dispersion de 5eV/canal sur 4000 canaux). Une sonde électronique de taille subnanométrique de 500 pA a été utilisée. La quantification des éléments à partir des spectres EDX a été réalisé avec le programme de FEI *TEM Imaging and Analysis* (TIA), en extrayant avec soin l'intensité des raies K du Si, du Ti et de l'O du fond continu et utilisant une analyse sans standard (*standardless*). Bien que la précision de cette méthode ne soit pas la plus optimale (si on la compare avec l'utilisation de standards, difficile à mettre en œuvre pour notre étude), elle a au moins le mérite de fournir une tendance de la composition dans ces matériaux.

Sur la Figure 98 sont présentés que les résultats de STEM-HAADF couplées aux analyses EDX pour un échantillon tricouche constitué d'une première couche de TiO_2 déposée à α=85° selon les condi-

tions 0,430µm_200°C_2Å/s_16tr/min d'une deuxième couche de SiO_2 déposée à α=50° selon les conditions 0,300µm_20°C_10Å/s_8tr/min et d'une troisième couche de SiO_2 déposée à α=85° selon les conditions 0,330µm_20°C_10Å/s_8tr/min le tout sur un substrat en silicium.

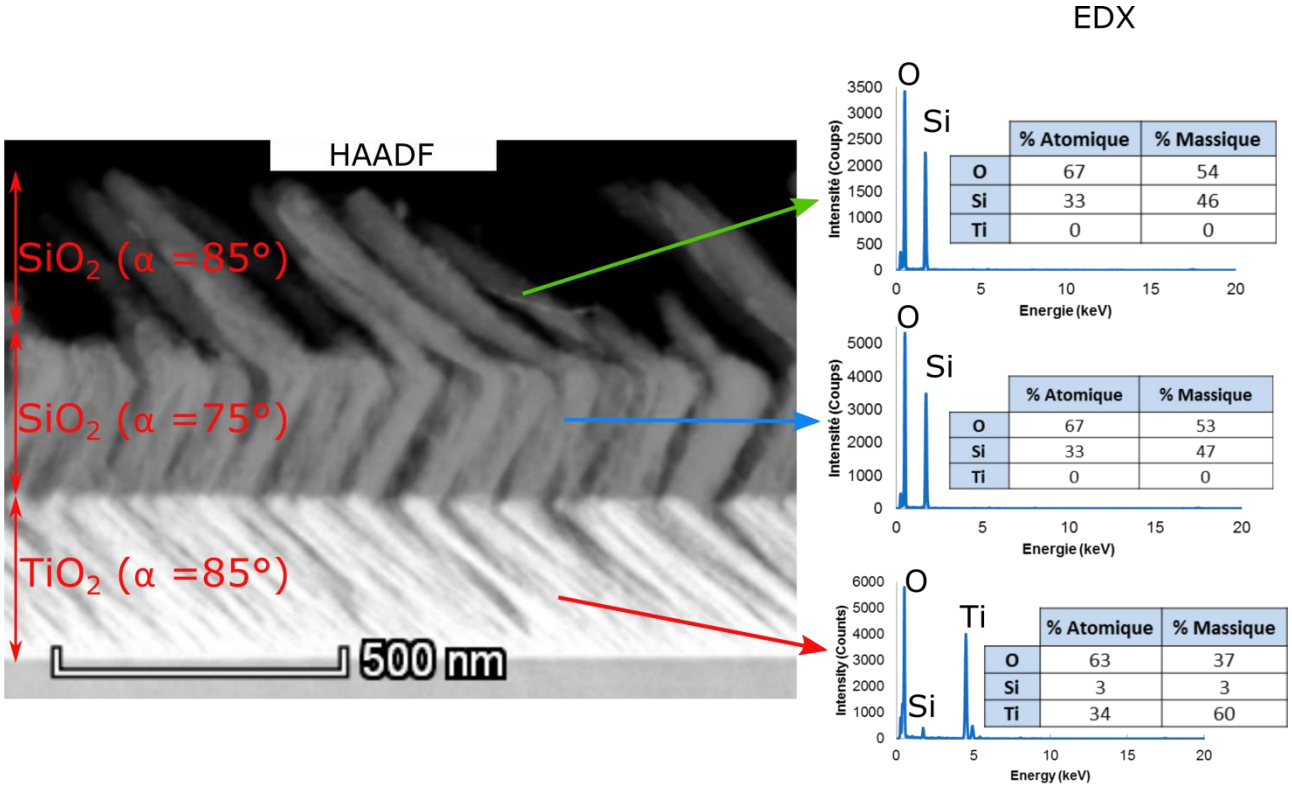

Figure 98 Micrographie STEM-HAADF et analyses EDX associées pour une tricouche $TiO_2/SiO_2/SiO_2$ (se référer au texte pour les conditions d'élaboration)

Sur l'image HAADF, l'empilement des couches est clairement visible, celle de TiO_2 apparaissant en contraste plus clair que celles de SiO_2 en raison des différences de numéro atomique (Z_{Ti}=22 > Z_{Si}=14). Les analyses EDX confirment l'obtention de la bonne stœchiométrie pour le SiO_2 à la fois pour l'angle de dépôt de α=50° (Si=33% at., O=67% at.) et l'angle de dépôt de α=85° (Si=33% at., O=67% at.). De même pour TiO_2 on obtient une stœchiométrie très proche de celle attendue (Ti=34% at., O=63% at.), en négligeant le silicium observé sous forme de trace). La trace de silicium observée (3% at.) peut être attribuée à la proximité du substrat. Sur l'image HAADF, il est aussi possible d'observer la présence d'une couche intermédiaire de mélange (*intermixing*) à l'interface TiO_2/SiO_2 qui sera abordée avec plus de détail dans le Chapitre 5. Finalement, des études complémentaires par diffraction électronique et TEM de haute résolution ont confirmé le caractère amorphe des nanocolonnes.

4.2.4.3 Caractérisation chimique du Ge

Nous nous sommes focalisés ici sur l'échantillon de Ge déposé par OAD à α=80° dans les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min sur substrat en silicium. Une micrographie générale (obtenue en TEM conventionnel en champ clair) de la couche est présentée sur la Figure 100. Une analyse générale préli-

minaire par spectroscopie EELS (confirmé par EDX) a permis de mettre en évidence la présence d'oxygène dans la couche. Afin d'estimer et de cartographier la composition et ses variations à l'échelle d'une nanocolonne, une étude plus poussée a été réalisée. Pour cela, deux spectre-images (SIs) EELS ont été acquis simultanément dans deux gammes d'énergie différentes en utilisant le mode DualEELS (avec le microscope FEI Titan). Cette approche, qui permet d'obtenir des spectres EELS possédant une plage dynamique accrue sur une gamme énergétique étendue, est particulièrement appropriée pour la détection et la quantification de transitions éloignées comme les seuils K de l'oxygène (532 eV) et $L_{2,3}$ du germanium (1217 eV). Pour cette étude, nous avons utilisé une sonde d'électrons de taille sub-angström (200 kV, courant de l'ordre de 60 pA), avec un angle de convergence de 19,5 mrads et un angle de collection sur le détecteur EELS de 36,7 mrads. Dans cette étude, les SIs de 39x25 pixels (0,74 nm/pixel) ont été acquis dans les conditions suivantes :

- SI1 : [470-982] eV, dispersion de 0,25 eV/canal (sur 2048 canaux), 154 ms/pixel
- SI2 : [950-1462] eV, dispersion de 0,25 eV/canal (sur 2048 canaux), 246 ms/pixel

Une fois l'acquisition réalisée, un traitement est effectué afin d'obtenir des données optimisées pour la quantification. Tout d'abord, l'alignement des spectres est corrigé en utilisant l'énergie des seuils O-K et Ge-$L_{2,3}$ comme références. Ensuite, chaque SI réalignée est soumise à une analyse statistique multivariée (en utilisant la méthode des composantes principale PCA avec le logiciel Hyperspy) pour supprimer les composantes de bruit sur chaque spectre (voir Figure 99.a et b). Finalement, les spectres acquis dans les deux plages énergétiques sont raccordés (*splicing*) afin d'obtenir un spectre continu à chaque pixel contenant à la fois les seuils O-K et Ge-$L_{2,3}$ (Figure 99.c). La quantification de chaque spectre EELS obtenu après traitement est effectuée grâce au logiciel Gatan Digital Micrograph afin d'extraire les cartes de composition relative de Ge et O. Pour cela, le fond continu autour des deux seuils a été soustrait en utilisant un modèle de loi de puissance, le signal de chaque seuil a été intégré sur une fenêtre de 60 eV, et finalement la quantification élémentaire est réalisé en utilisant des sections transverses Hartree-Slater calculées dans nos conditions expérimentales (200 kV, a=19,5 mrad, b=36,7 mrad).

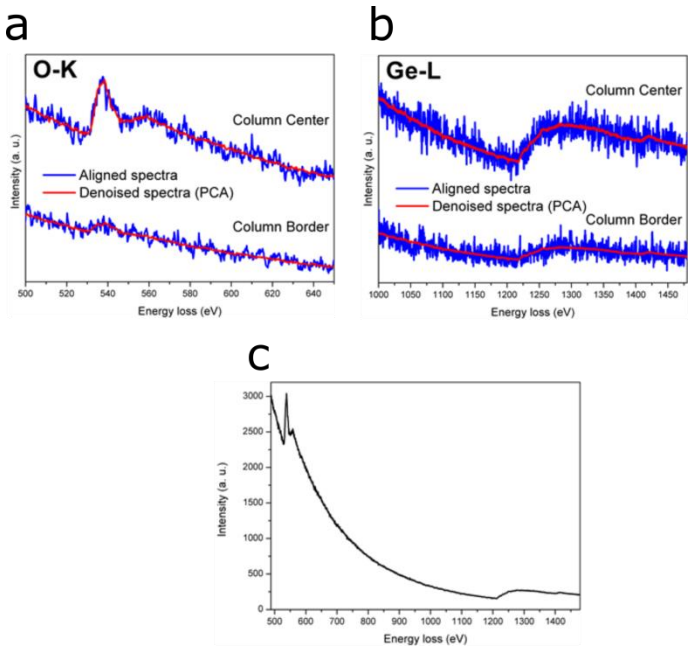

Figure 99 Spectres de perte d'énergie EELS obtenus (a) autour du seuil O-K et (b) du seuil Ge-$L_{2,3}$ avant (bleu) et après (rouge) suppression du bruit pour plusieurs positions sur la nanocolonne et (a) après raccord des deux plages d'énergies

Les résultats de cette analyse chimique à l'échelle d'une nanocolonne a permis de mettre en évidence non seulement la présence d'oxygène en quantité non négligeable, mais aussi sa distribution inhomogène conduisant à la formation d'un système cœur/coquille, la coquille étant composée d'un oxyde de germanium, dont la composition s'approcherais de celle de GeO_2, et le cœur de Ge; la largeur de coquille allant de 6 à 12nm et la largeur du cœur de 10nm. Notons cependant que la quantification de l'oxygène dans la coquille met en évidence un taux supérieur à celui attendu pour le GeO_2 stœchiométrique, 75-80% d'oxygène contre 67% attendu dans le cas du GeO_2. Cet écart peut s'expliquer par les incertitudes dues à la quantification EELS ou encore par une suroxydation des colonnes due à la préparation de l'échantillon pour la microscopie. Ces observations sont cohérentes avec d'autres travaux mettant en évidence une grande quantité de surface exposée à l'air, induite par la présence de porosité et conduisant à l'oxydation des nanocolonnes [12], [24].

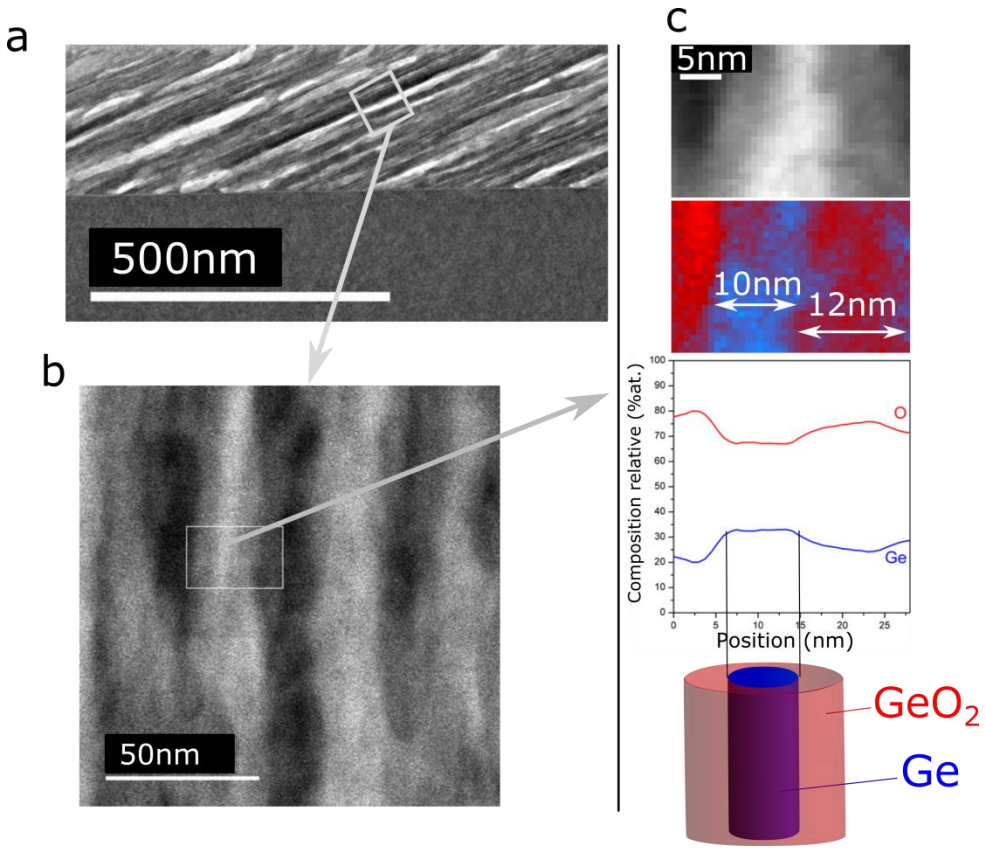

Figure 100 (a) Vue générale TEM en champ clair (b) vue STEM HAADF montrant plusieurs colonnes (contraste clair) séparés par la porosité (contraste sombre) d'un échantillon de Ge déposé à 80° et cartographie chimique EELS associée (c) Signal HAADF acquis en même temps que les spectres EELS. La cartographie chimique, établie à partir de l'EELS, est présentée accompagnée en dessous du profil de composition moyenné. Enfin un modèle cœur coquille est proposé

4.2.5 Discussion et synthèse sur les microstructures formées par OAD

Les caractérisations microstructurales précédentes ont permis de mettre en avant trois caractéristiques morphologiques importantes pour l'approfondissement des propriétés optiques des films minces formés par OAD :

- une augmentation du taux de porosité au cours de la croissance qui a été démontrée par l'étude MEB et la tomographie FIB.
- un évasement de la section des colonnes mis en avant par l'étude MEB et AFM.
- une croissance anisotrope des films minces mis en évidence par l'étude MEB, AFM et tomographique.

Le dépôt par OAD met en jeu des processus de croissance compétitifs. L'effet d'ombrage favorise en effet la croissance des colonnes les plus grandes et l'extinction de la croissance des colonnes les plus petites [13]. Comme mis en évidence dans les travaux de A. Besnard [25] et F. Nita *et al.* [14], ce processus est à l'origine de l'augmentation du taux de porosité au cours de la croissance du film mince. Cette évolution est mise en avant par l'étude MEB du SiO_2 (Figure 83.b) et du Ge (Figure 86.b) et par la to-

mographie FIB du TiO_2 (Figure 96.d) et du Ge (Figure 97.d). Ce processus est également à l'origine de la diminution du nombre de colonnes mise en évidence par l'étude AFM sur différentes épaisseurs de SiO_2 (Figure 90). Ces observations caractérisent le régime A du schéma présenté en Figure 101. Toutefois, l'augmentation du taux de porosité au cours de la croissance est compensée par le mécanisme d'évasement colonnaire, régime B de la Figure 101. En effet, l'étude MEB a mis en évidence que la section moyenne des colonnes augmente avec l'épaisseur (Figure 83.a et Figure 86.a).

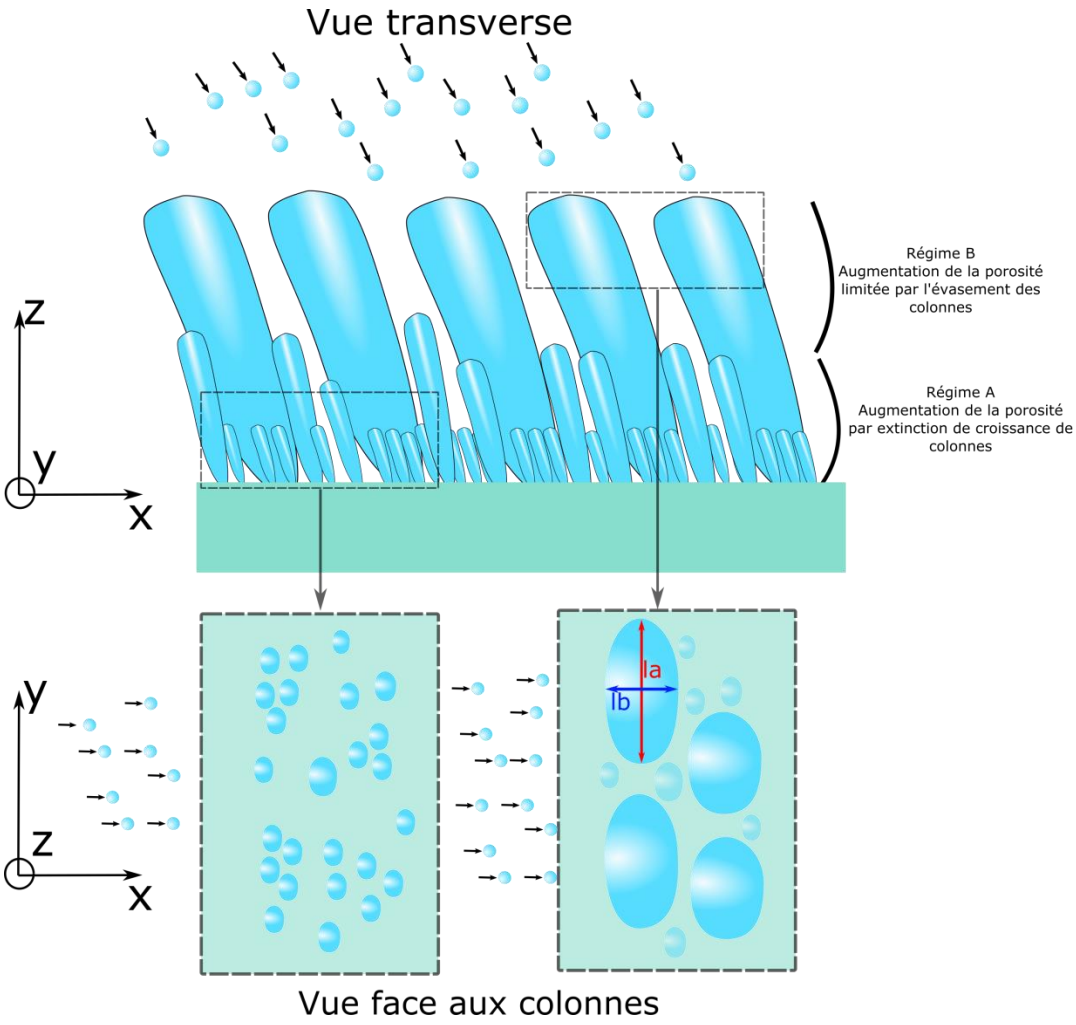

Figure 101 Schéma en vue transverse et vue face aux colonnes des mécanismes d'extinction des colonnes et d'élargissement colonnaire subvenant lors de la croissance OAD

Pour un dépôt de la Zone I du SZM et pour des faibles énergies d'espèces incidentes (conditions expérimentales qui sont celles de nos dépôts), Alvarez *et.al* ont mis en évidence, l'importance de la dispersion ($\Delta\alpha$) de l'incidence des espèces pour expliquer l'augmentation de la section des colonnes [13]. En effet, les espèces se déposant sur les colonnes suivant différentes directions ne vont pas seulement contribuer à l'augmentation de leur longueur mais également à leur élargissement (Figure 102). Ainsi l'augmentation de l'ouverture angulaire est accompagnée d'une accélération de l'évasement colonnaire

[26]. Toutefois cette explication purement géométrique ne peut à elle seule permettre d'expliquer les différences observées entre les matériaux.

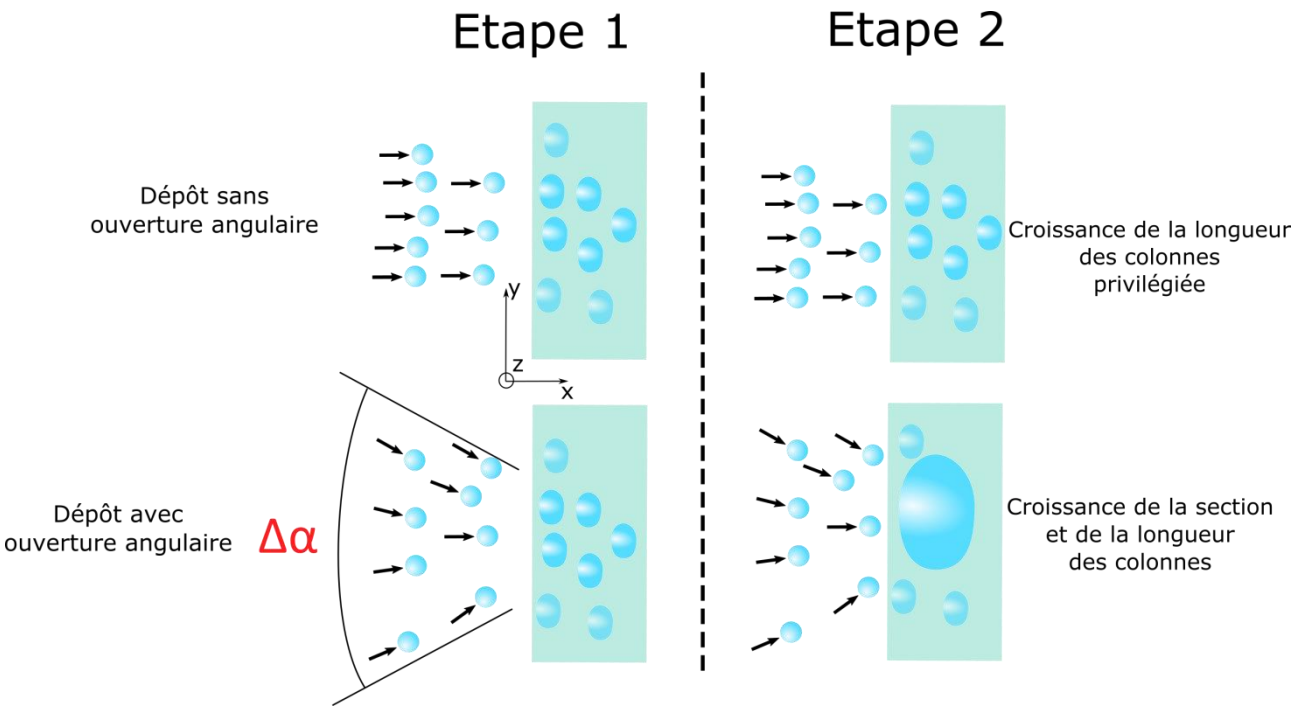

Figure 102 Comparaison en vue de dessus de l'influence de l'ouverture angulaire sur la section de la colonne

C. Lopez-Santos *et al.* ont mis en évidence le phénomène de capture des espèces passant à proximité des colonnes [17]. Les auteurs attribuent ce phénomène aux forces de longue portée de type Van der Waals exercées par les colonnes sur les espèces en phase vapeur modifiant leur trajectoire. Ainsi en considérant différents rayons de capture (nommé dans la référence coefficient de collage) les auteurs ont pu expliquer les différences de comportement de croissance propres à divers matériaux [15]. Les auteurs ont ainsi montré que cet effet de capture favorise l'élargissement colonnaire et donc la coalescence des colonnes. Cet effet est à l'origine de la croissance anisotrope comme schématisé sur la Figure 103. Pour des espèces avec un grand rayon de capture (analogue aux rayons de collage défini dans la référence [17]) l'élargissement de la section est favorisé. Cet élargissement favorise la coalescence des colonnes entre elles selon la direction orthogonale au flux car sans effet d'ombrage. La structure résultante est une ellipse allongée orthogonalement au flux. À l'inverse pour des espèces au faible rayon de capture la coalescence selon la direction transverse au flux est inhibée par une faible croissance dans cette direction et les effets d'ombrage. La structure résultante est peu anisotrope.

À partir de ces considérations nous pouvons supposer que le rayon de capture du SiO_2 est important. En effet les structures obtenues voient leur section augmenter fortement avec l'épaisseur (Figure 83.a),

sont fortement anisotrope (Figure 84 et Figure 92) et la coalescence restreint significativement le nombre de colonnes obtenues à forte épaisseur (Figure 90). À l'opposé le germanium est un matériau dont le rayon de capture est probablement plus faible comme en témoigne la plus faible augmentation de la section moyenne des colonnes (Figure 86), la plus faible anisotropie obtenue pour une épaisseur similaire (Figure 87 et Figure 93) et le nombre important de colonnes observées pour une épaisseur similaire (80 pour le Ge contre 25 pour le SiO_2).

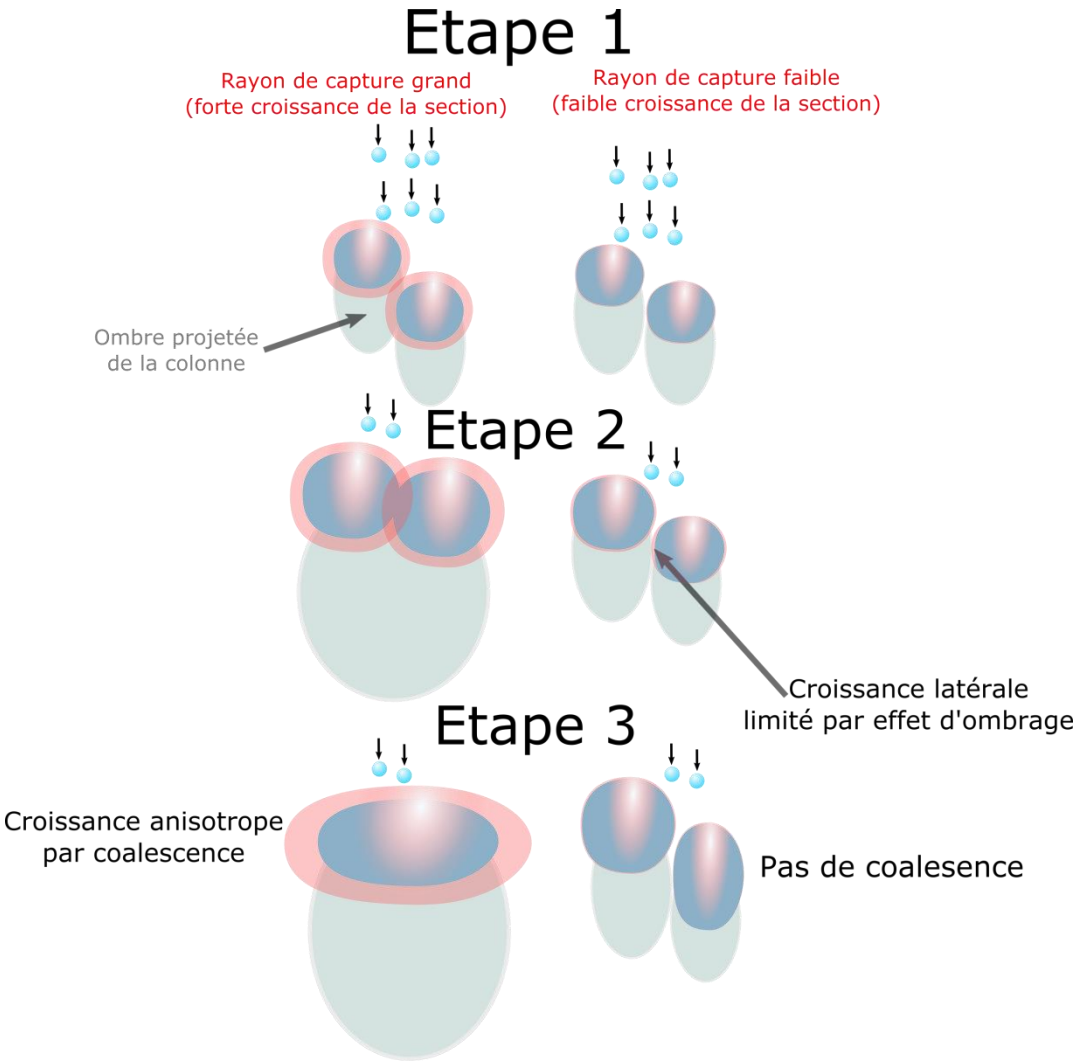

Figure 103 Schéma en vue de dessus résumant les différences de croissance entre les espèces avec un grand rayon de capture et les espèces avec un faible rayon de capture

Ces observations sont, de plus, cohérentes avec les angles des colonnes déterminés en vue transverse. Pour comparaison nous avons représenté sur la Figure 104 l'évolution de l'angle des colonnes en fonction de l'angle de dépôt pour le SiO_2 et le Ge. Nous y avons adjoint d'une part la loi empirique (appelée la loi de la tangente) censée décrire l'évolution de l'angle des colonnes avec l'angle de dépôt [27] et d'autre part les valeurs déterminées par Alvarez *et al.* dans le cas du SiO_2 [15]et d'une ouverture angulaire $\Delta\alpha=6°$. On rappelle que nos conditions de dépôt ont été réalisées avec un angle d'ouverture $\Delta\alpha$

=4°. Les résultats expérimentaux obtenus sont relativement différents de la loi de la tangente mais sont proches de ceux décrits par le modèle développé par Alvarez *et al.* [15] dans le cas du SiO_2. Ces résultats confirment l'importance des mécanismes de collage pour ce matériau ; mécanisme à l'origine d'un élargissement colonnaire contribuant à la diminution de l'angle des colonnes β [15].

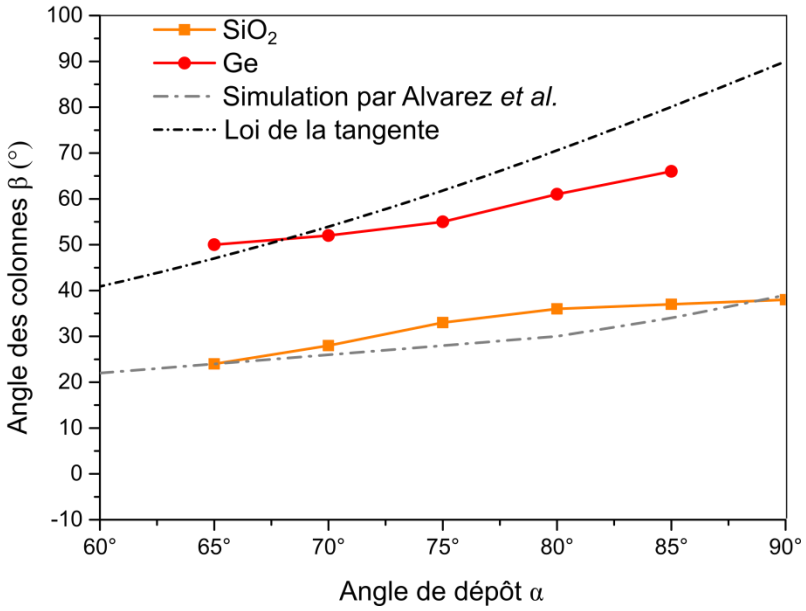

Figure 104 Évolution de l'angle des colonnes pour Ge et SiO_2 en fonction de l'angle de dépôt α. Y sont adjointes les courbes déterminées par la règle de la tangente et la simulation pour le SiO_2 effectuée par Alvarez *et al.* [15]

Pour le Ge, ces mécanismes sont moins importants et l'évolution de l'angle des colonnes s'approche de celle du silicium simulé par Alvarez *et al.* [15]. Ces résultats confirment un rayon de capture plus faible pour ce matériau et donc un évasement colonnaire moins prononcé. L'évasement colonnaire limitant la porosité, ces résultats confirment ceux indiqués sur la Figure 77, à savoir une porosité plus prononcée pour le film de Ge que celle du SiO_2.

Concernant le TiO_2, Alvarez *et.al* prédisent un rayon de capture 10 fois plus faible que dans le cas du SiO_2 ce qui irait dans le sens d'un matériau morphologiquement moins anisotrope que SiO_2.

En complément, des études de la chimiques ont permis de montrer que les colonnes de TiO_2 et SiO_2 présentaient la bonne stœchiométrie. Pour les couches de Ge la formation d'un système cœur de Ge/coquille de GeO_2 par oxydation des nanocolonnes de Ge est observée.

4.3 Corrélation fine entre microstructure et optique

Les observations microstructurales décrites au §4.2. ont mis en avant l'évolution de la porosité et le caractère anisotrope des structures OAD. Ces caractéristiques ne sauraient être simulées précisément

par l'utilisation d'un simple modèle de milieu effectif comme on a pu le faire dans le §4.1. Pour caractériser plus finement les échantillons, des mesures d'éllipsométrie généralisée ont été effectuées sur une série d'échantillons de SiO_2, TiO_2 et de Ge. Ces mesures permettent d'accéder au caractère anisotrope de ces couches ainsi qu'au gradient de porosité et ce via un modèle plus complet, basé sur les nombreuses observations morphologiques. La complexité du modèle augmente inévitablement le nombre de paramètres à ajuster. La détermination d'une solution univoque du bon jeu de paramètres nécessite donc un grand nombre de mesures différentes sur un même échantillon. C'est la raison pour laquelle les simulations ont été réalisées sur trois types de mesure : spectrométrie en réflexion, en transmission et ellipsométrie généralisée. Dans le même esprit, ces mesures d'ellipsométrie généralisée ont été effectuées selon plusieurs angles d'incidence θ (de 55° à 80° par pas de 5°) mais aussi de nombreux angles de rotation azimutaux Φ (de 0° à 180° par pas de 5° pour TiO_2 et SiO_2 et 15° pour Ge). Par souci de simplicité, on introduira la position z dans le film selon la normale à l'échantillon, pour z=0 on se situe à l'interface substrat/couche mince et pour z=e on se situe à l'interface couche mince/air.

4.3.1 Procédure d'optimisation de la segmentation des microstructures par FDTD

L'objectif des caractérisations microstructurales précédemment présentées est de décrire au mieux les microstructures et ce pour comprendre l'impact de leur morphologie sur les propriétés optiques. Pour extraire des propriétés des microstructures (gradient de porosité, ellipticité…) observées par MEB ou tomographie FIB, une étape de segmentation visant à distinguer les zones de matières (contraste clair) des zones de porosité (contraste sombre) est nécessaire. Dans un premier temps cette segmentation est effectuée visuellement. Afin d'obtenir un critère de validité plus précis que l'appréciation visuelle de la segmentation, une procédure d'optimisation par simulations FDTD est réalisée. La procédure utilisée est résumée en Figure 105 dans le cas de la segmentation d'une tomographie.

4.3.1.1 Optimisation des structures tomographiques

Après segmentation de la reconstruction tomographique, la structure 3D est extraite du premier ajustement. La transmission optique de cette structure est alors simulée par FDTD et comparée à la transmission expérimentale. La segmentation est ensuite optimisée via un processus itératif entre ajustement de la segmentation et simulation FDTD, visant à améliorer la concordance entre ces spectres (Figure 105).

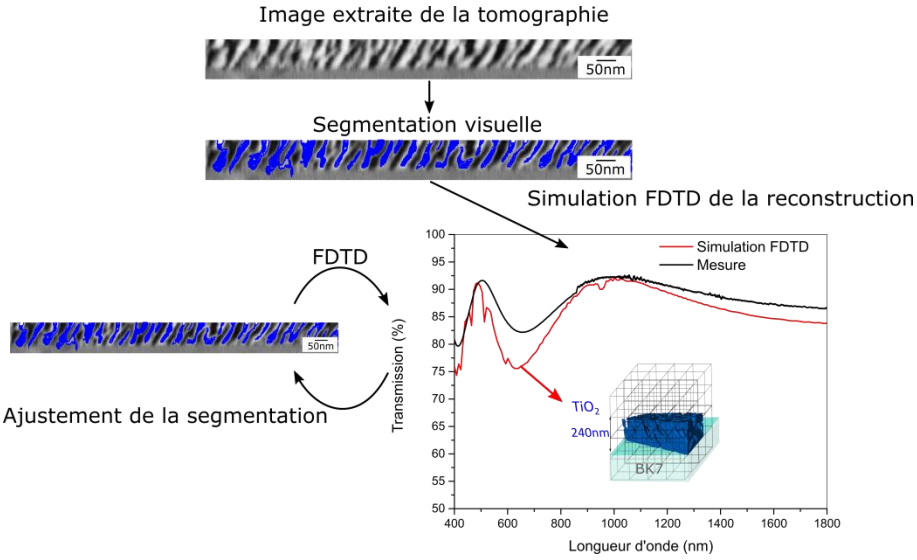

Figure 105 Schéma synthétique de la procédure utilisée pour optimiser la segmentation

Les spectres de transmission issus de la procédure d'optimisation respectivement d'un échantillon de TiO_2 à α=70° selon les conditions 0.360µm_200°C_2Å/s_16tr/min sur verre BK7 et d'un échantillon de Ge à α=85° selon les conditions 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min sont présentés en Figure 106. a et b. Les spectres simulés par FDTD sont proches des transmissions expérimentales. Les écarts subsistant peuvent être expliqués par des problèmes liés à la reconstruction FIB ou encore dans le cas du Ge l'absence de prise en compte de la présence de polluants chimiques peut poser problèmes.

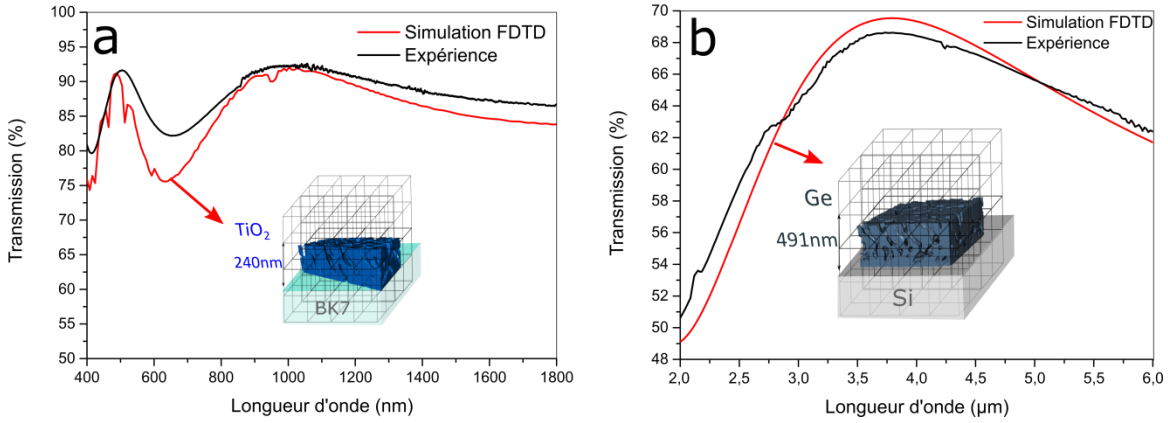

Figure 106 Spectre de transmission (a) d'un échantillon de TiO_2 déposé par OAD à α=70° sur verre BK7 selon les conditions 360µm_200°C_2Å/s_16tr/min et simulation FDTD obtenue de la reconstruction tomographique FIB (§4.2.3.2) (b) d'un échantillon de Ge déposé par OAD à α=85° sur silicium selon les conditions 2µm_20°C_5Å/s_16tr/min et simulation FDTD obtenue de la reconstruction tomographique FIB (§4.2.3.3)

4.3.1.2 Optimisation des structures observées par MEB

Pour le cas particulier des observations MEB en vue plane sur SiO_2, en connaissant l'épaisseur par ellipsométrie et l'angle des colonnes en vue transverse il est possible créer des structures colonnaires ayant des caractéristiques morphologiques proches de celles observées. En définissant ces colonnes comme constituées de SiO_2 il est possible par éléments finis de simuler la transmission à une interface d'une

telle structure. Le processus d'optimisation de la segmentation est alors similaire à celui décrit précédemment. Les éléments extraits des études microstructurales présentées précédemment (§4.2) l'ont été après ce processus d'optimisation.

En Figure 107.a sont présentés les résultats de ces simulations obtenus après optimisation pour une couche de SiO_2 déposée sur verre BK7 à 85° selon les conditions 0.25µm_20°C_10Å/s_8tr/min. On note que la simulation par éléments finis est proche du spectre expérimental mesuré ; Quant à l'écart dans la partie proche de l'ultraviolet il peut s'expliquer par la plus forte sensibilité pour ces longueurs d'onde aux dimensions microstructurales.

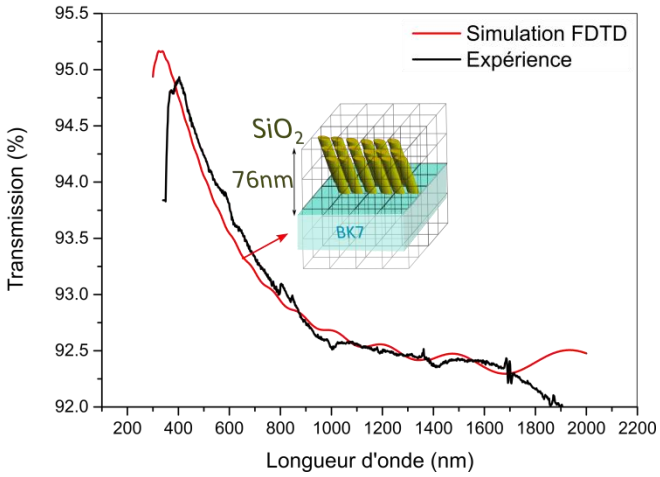

Figure 107 (a) Spectre de transmission d'un échantillon de SiO_2 déposé par OAD à α=85° sur verre BK7 selon les conditions 0.25µm_20°C_10Å/s_8tr/min et simulation FDTD à partir d'un modèle analytique réalisé à partir des observation MEB

Le bon accord entre les spectres expérimentaux et simulés par éléments finis conforte les caractéristiques morphologiques observées. Ainsi, les épaisseurs, les gradients de porosité et les anisotropies morphologiques sont suffisamment bien décris par les microstructures extraites pour reproduire la transmission expérimentale.

4.3.2 Affinement du modèle utilisé pour SiO_2 et TiO_2

La caractérisation par ellipsométrie généralisée permet de mesurer la matrice de Mueller d'un échantillon. Elle donne accès à beaucoup d'informations notamment sur son anisotropie. Dans le cas de matériaux anisotrope les coefficients hors-diagonaux par bloc de la matrice de Mueller sont non nuls ce qui est le cas pour des échantillons OAD. La simulation des données expérimentales obtenues nécessite alors l'utilisation d'un modèle prenant en compte cette anisotropie. Le modèle que nous avons utilisé est le modèle de Bruggeman Anisotrope ou ABEMA (Anisotropic Bruggeman Effective Medium Approximation) décrit dans le §3.2.5. Ce modèle permet de déterminer le taux de porosité, l'angle d'inclinaison de l'axe optique (équivalent dans notre cas à l'angle des colonnes) ainsi que les facteurs de dépolarisation associés aux facteurs de forme des nanostructures (à l'origine de l'anisotropie).

Les observations microscopiques nous ont permis d'accéder à l'évolution de la porosité avec l'épaisseur (cf §4.2.1.4.a et §4.2.3.2). Pour prendre en compte cet aspect nous avons appliqué un gradient de porosité : le film mince est ainsi découpé en 20 couches de porosités variables en épaisseur, pour décrire de façon suffisamment continue le gradient tout en ayant un temps de calcul suffisamment court. Pour coller au mieux à l'évolution démontrée en Figure 83.b et Figure 96.d nous avons décomposé ce gradient en deux segments linéaires. Un premier segment adapté à l'évolution de la porosité sur 10% de l'épaisseur initiale du film et un deuxième adapté à l'évolution de porosité de l'épaisseur restante. L'ordonnée à l'origine du premier segment et les pentes des deux segments sont donc les paramètres ajustables du gradient de porosité.

Dans un premier temps, les propriétés optiques sont étudiées pour des coefficients de dépolarisation constants en z. Cependant comme démontré lors de l'étude microstructurale, le ratio d'aspect et la section des colonnes augmentent au cours de la croissance (cf §4.2.1.4.b et §4.2.2.3). Dans un premier temps cet aspect est négligé en considérant une morphologie moyenne. Dans un deuxième temps, dans le cas du SiO_2, un gradient des facteurs de dépolarisation est ajouté au modèle. Ce dernier, composé comme pour la porosité selon deux segments et 20 couches, permet de représenter l'évolution de la morphologie des colonnes au cours de la croissance.

Comme discuté en §3.4.2 le modèle ABEMA est valide pour des dimensions de $\frac{r}{\lambda} < 0{,}1$ où r est le rayon d'une porosité sphérique et λ la longueur d'onde. Pour des dimensions d'inclusions ne respectant pas ce critère, les mécanismes de diffusion sont à prendre en compte [3], [28]. Pour prendre en compte l'éventuelle présence de la diffusion, une atténuation de l'intensité est appliquée selon la règle d'Urbach [29] (décrit en §3.2.6.2). Les mesures spectrophotométriques ne permettent de mesurer que les pertes optiques sans distinction entre diffusion et absorption. L'absorption est caractérisée par un échantillon dense déposé à α=0°. L'hypothèse émise est que les pertes optiques supplémentaires sur des nanostructures élaborées à partir de ce même matériau sont dues à la diffusion. La validité de cette hypothèse sera discutée en §4.3.3.4.

En résumé les paramètres ajustables du modèle optique sont donc :

- l'épaisseur de la couche OAD.
- la fraction volumique d'air (porosité) proche du substrat (z=0), à 10% de l'épaisseur du film et à la surface de la couche (z=e).
- l'amplitude et la pente de l'absorption Urbach.
- le coefficient de dépolarisation Lc et le rapport des coefficients de dépolarisation La/Lb.

- l'angle fait par l'axe optique (et des colonnes) β et Φ l'angle azimutal de l'échantillon.

4.3.3 Caractérisation optique complète d'un échantillon de SiO_2

4.3.3.1 Exemple de la couche élaborée à α=70°

À titre d'exemple on présente en Figure 108 les mesures optiques, spectrophotométriques (a. et b.) et d'ellipsométrie généralisée pour θ=65° et Φ=45° (c.), d'un échantillon de SiO_2 déposé à α=70° selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min. Le modèle schématisé en Figure 108.d résume les résultats. Pour rappel dans un premier temps l'anisotropie morphologique est considérée indépendante de z.

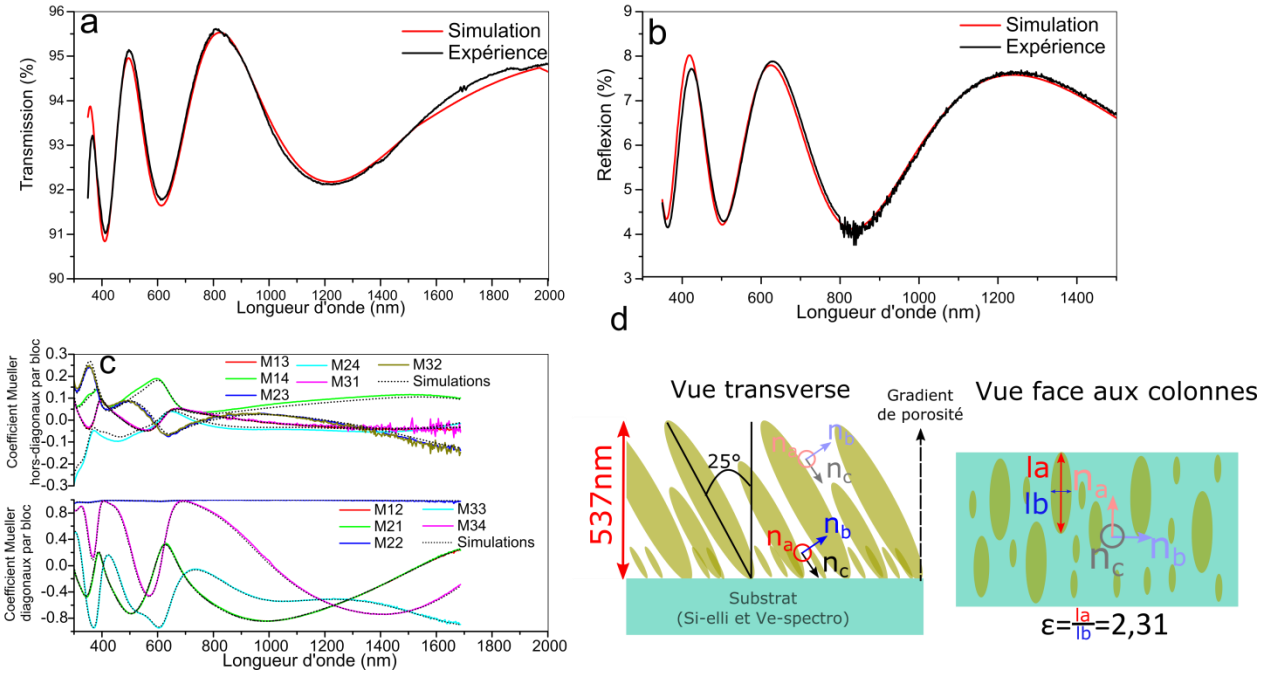

Figure 108 Spectre expérimentaux et simulés (a) de la transmission (b) de la réflexion (c) de la Matrice de Mueller déterminée par ellipsométrie généralisée à θ=65° et Φ=45°. (d) Modèle extrait. L'échantillon est du SiO_2 déposé selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min à α=70°

La très bonne concordance entre les simulations et les nombreuses mesures expérimentales atteste de la qualité du modèle employé. Ainsi en prenant en compte le gradient de porosité, l'anisotropie et les pertes (simulée par l'absorption d'Urbach), on note que la simulation de la spectrophotométrie est améliorée par rapport au simple modèle du milieu effectif homogène (Figure 67.a et b). En prenant en compte ces nouveaux aspects, l'épaisseur obtenue est très peu modifiée par rapport au modèle plus simple (537nm contre 535nm). L'information sur l'anisotropie de l'échantillon portée par les coefficients hors diagonaux par blocs de la matrice de Mueller permettent de déterminer l'angle de l'axe optique de la couche OAD et donc l'angle des colonnes : β=25°. À partir des coefficients de dépolarisation La, Lb et Lc il est possible de déterminer le facteur de forme caractéristique de l'anisotropie mor-

phologique de la couche OAD, notamment le ratio d'aspect de l'ellipse qui dans ce cas vaut ε=2,31. (Figure 108.d).

Le modèle étant anisotrope, l'indice effectif diffère selon les trois directions du repère de l'échantillon (a,b et c). Ces indices évoluent également entre le substrat et l'interface avec le milieu ambiant du fait du gradient de porosité. Le gradient extrait de la simulation optique est donné Figure 109.a. L'évolution des indices qui en découle (Figure 109.b) est illustrée par leurs valeurs aux extrémités de la couche OAD : positions repérées par les flèches (z=0 et z=e) sur la Figure 109.a.

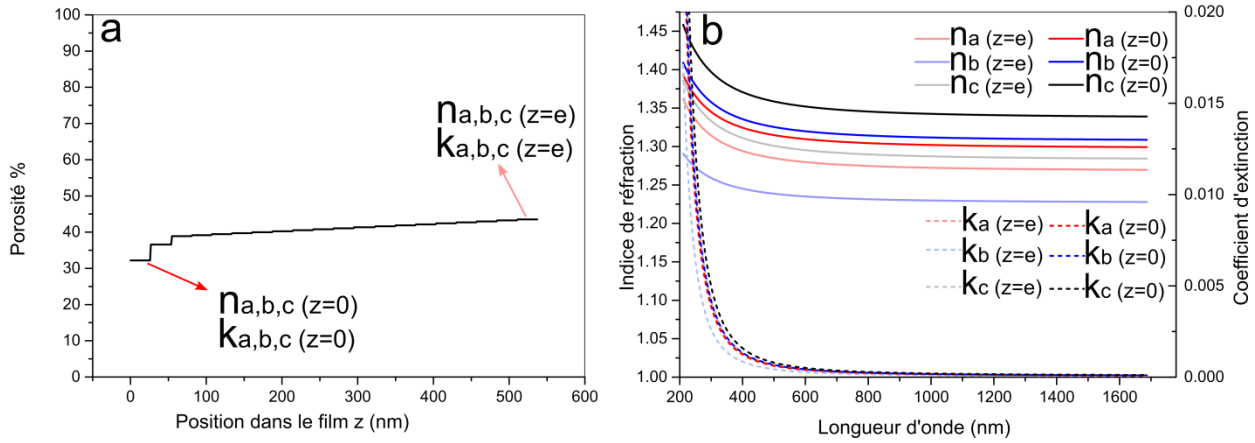

Figure 109 (a) Gradient de porosité, (b) indices associés pour un échantillon de SiO_2 déposé selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min à α=70°

Nous observons donc une forte augmentation de porosité pour les z faibles suivie d'une augmentation moins rapide de la porosité pour les épaisseurs restantes. Cette tendance est conforme à celle observée en MEB (Figure 83.b). Les indices effectifs résultant du dépôt OAD sont donc fortement dépendant de la direction de polarisation et de la position dans le film mince. Un écart de 0,11 entre $n_{c(z=0)}$ et $n_{b(z=e)}$ peut ainsi être noté. L'influence de ces "nouvelles" propriétés optiques sur la réalisation d'AR sera discutée en §4.4.

4.3.3.2 Étude d'une série en angle α du SiO_2

Une étude identique à celle décrite au paragraphe précédent a été réalisée sur une série complète de SiO_2 déposé par OAD de α=65° à 85° dans les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min. Le modèle optique établi nous a tout d'abord permis de suivre l'évolution de l'angle de l'axe optique β en fonction de l'angle de dépôt α, que l'on compare aux observations MEB (Figure 110). L'ordre de grandeur et l'évolution de la courbe β(α) déterminée par le modèle optique sont proches des mesures effectuées en vue transverse par MEB. Nous notons un écart maximum entre les deux méthodes de 8° ; désaccord que l'on peut attribuer au faible indice du SiO_2.

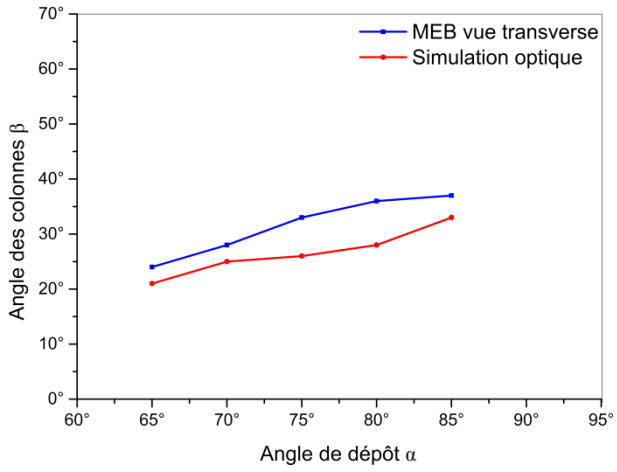

Figure 110 Évolution de l'angle des colonnes β en fonction de l'angle de dépôt α déterminée par simulation optique et observation MEB pour une série de SiO_2 déposé selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min

L'évolution du gradient de porosité en fonction de l'angle α (Figure 111.a) démontre que le niveau de porosité initial croît avec α avec une augmentation plus forte pour les angles de dépôt élevés. Ces observations vont dans le sens d'une croissance dont le caractère compétitif (extinction des colonnes les plus petites) augmentant avec α. Cette évolution de la porosité est qualitativement semblable à celle décrite par l'étude MEB. Les écarts, malgré tout important, de valeurs observées proviennent vraisemblablement de la trop faible influence du gradient de porosité sur les propriétés optiques du SiO_2.

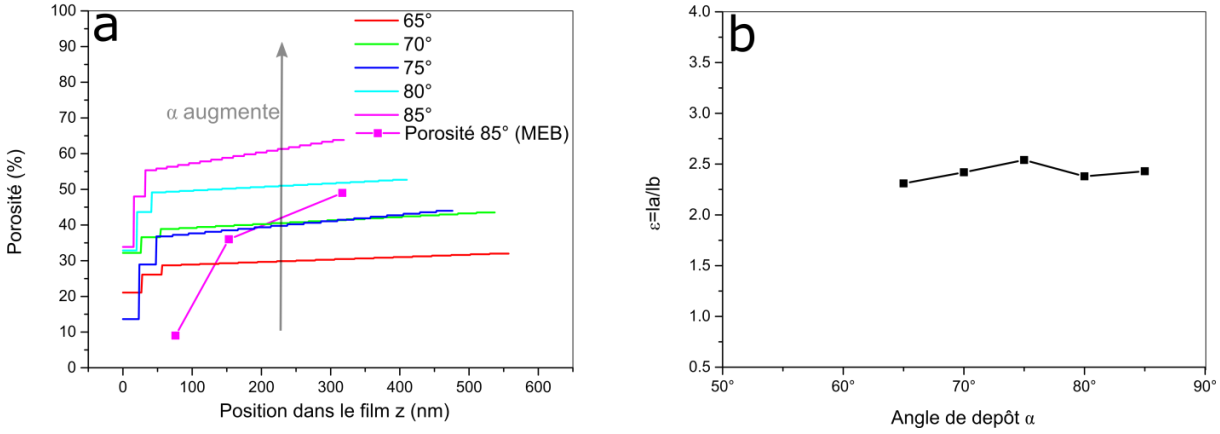

Figure 111 : (a) Évolution de la porosité en fonction de z pour plusieurs angles de dépôt α à laquelle est adjointe le niveau de porosité surfacique estimé en MEB à α=85° (b) Évolution du ratio d'aspect en fonction de α. La série concernée est celle de SiO_2 déposée selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min

Pour finir, l'évolution du rapport d'aspect $\varepsilon = \frac{la}{lb}$ en fonction de α (Figure 111.b) est relativement indépendant de α. L'origine de ce comportement pourrait être liée à un problème d'épaisseur. En effet celle-ci diminue avec α et comme présenté dans le §4.2, et plus particulièrement en Figure 84.a et Figure 92.d, les structures OAD tendent vers une anisotropie morphologiquement croissante avec l'épaisseur. Il est ainsi possible que les structures soient de plus en plus anisotropes avec l'angle de dépôt mais que cet effet soit compensé par une diminution progressive de l'épaisseur de dépôt.

4.3.3.3 Étude complémentaire du gradient d'anisotropie sur SiO_2

Pour étudier optiquement la variation d'anisotropie avec l'épaisseur nous avons complété le modèle décrit en §4.3.2 par un gradient d'anisotropie *i.e.* les coefficients de dépolarisation varient selon z. À titre d'exemple, les évolutions des constantes de dépolarisation La et Lb ainsi que le rapport d'aspect en fonction de l'épaisseur sont présentées en Figure 112.a pour un échantillon OAD de SiO_2. L'évolution du ratio d'aspect en fonction de z pour toute la série en α est quant à elle représentée en Figure 112.b.

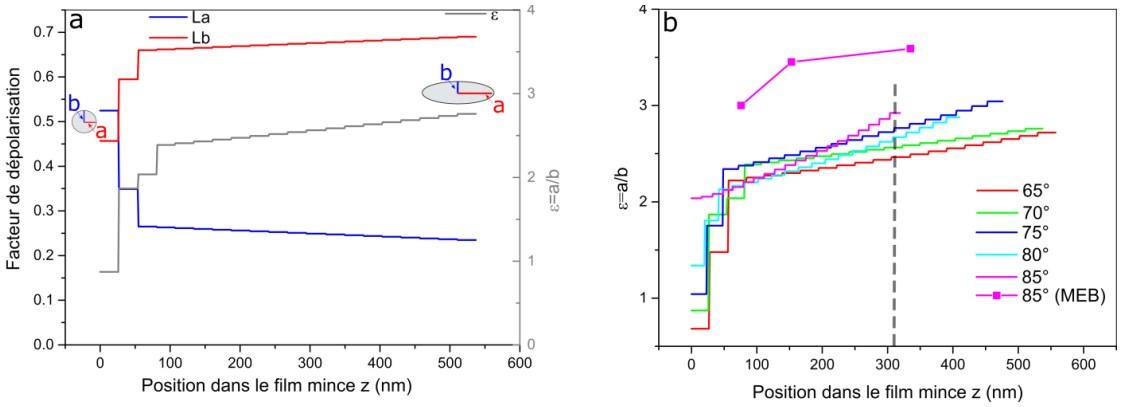

Figure 112 (a) Évolution des coefficients de dépolarisation en fonction de la position z dans le film pour un échantillon de SiO_2 déposé à α=70° (b) évolution du ratio d'aspect ε en fonction de la position z dans le film pour plusieurs angles de dépôt de la même série de SiO_2 déposé selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min. Les valeurs du rapport d'aspect déterminées par MEB sont adjointes en (b)

Les coefficients de dépolarisation La, Lb et Lc nous renseignent sur l'évolution en épaisseur du facteur de forme caractéristique de la couche OAD (Figure 112.a). Le coefficient Lc est très faible ce qui témoigne de colonnes très allongées avec une faible section. Lc variant très peu en épaisseur (Lc(z)≈0), seule la variation de La et Lb est considérée. Le rapport d'aspect des ellipses ε déterminé pour simplifier à partir des coefficients La et Lb augmente avec l'épaisseur ce qui traduit une morphologie de plus en plus anisotrope. Ce rapport augmente fortement pour les premiers stades de croissance. D'autre part, on note sur la Figure 112.b une augmentation de plus en plus rapide du ratio d'aspect avec l'angle de α. Ceci confirme que pour une même valeur de z le rapport d'aspect augmente avec l'angle de dépôt, comme le précise les pointillées de la Figure 112.b à z=320 nm.

Nous rappelons ici que l'étude MEB a permis de déterminer un ratio d'aspect évoluant de ε=3 à ε=3.5 pour une épaisseur variant de 76nm à 317nm sur le dépôt effectué à α=85° (Figure 84.a). La valeur du rapport d'aspect et l'évolution déterminée optiquement suit la même tendance. Cette évolution du rapport d'aspect de l'ellipse avec z est en accord avec celle décrite par C Lopez-Santos *et al.* [17]. Il convient enfin de préciser que la prise en compte du gradient des coefficients de dépolarisation en épaisseur ne permet d'améliorer la qualité de la simulation optique que partiellement (gain de 5% de la valeur de la MSE). Ces derniers résultats doivent être confirmés pour conclure à la sensibilité des mesures optiques et des caractérisations microscopiques pour accéder à ces évolutions ténues.

4.3.3.4 Pertes optiques, absorption et diffusion, du SiO_2 déposé par OAD

Les pertes optiques peuvent avoir deux origines : l'absorption et la diffusion. Les techniques optiques disponibles lors de cette thèse ne permettent pas de différencier ces deux types de pertes. Pour discuter du poids relatif de ces deux contributions dans le cas de nos couches OAD, nous avons mené de front, mesures expérimentales et calculs analytiques.

Dans ce chapitre ces pertes ont été approchées de deux façons différentes :

1-La simulation directe des mesures optiques expérimentales (§ 3.2.6.1). Obtenues à partir des mesures de transmission et de réflexion, ces pertes optiques englobent celles dues à l'absorption et celles dues à la diffusion (A+D=1-T-R). Le modèle d'Urbach permet de simuler les pertes optiques ainsi révélées.

2-Celle basée sur des calculs analytiques d'intensité diffusée (§ 3.2.6.2) déterminés grâce à la DSP extraite de l'AFM (Figure 91). Cette méthode, à la fois expérimentale (DSP via l'AFM), à la fois théorique, ne donne donc accès qu'aux pertes par diffusion.

Sur la Figure 113 sont présentés les spectres de pertes optiques mesurés pour quatre épaisseurs croissantes d'échantillons de SiO_2 déposés par OAD à α=85°. Les simulations de diffusion établies via les mesures de DSP (approche -2-) sont adjointes. La première remarque concerne les pertes expérimentales : relativement élevées dans l'UV et faibles dans le visible étendu, elles augmentent logiquement et de manière globale avec l'épaisseur du film. Qualitativement, les calculs analytiques de diffusion conduisent aux mêmes allures et à la même évolution. On note ainsi une forte augmentation de la diffusion calculée entre l'échantillon de 317nm et celui de 630nm d'épaisseur. Cette évolution provient d'une rugosité de plus en plus prononcée avec l'augmentation de l'épaisseur [20]. La croissance compétitive amenant à l'extinction de colonnes est à l'origine de cette évolution. Pour les épaisseurs les plus faibles, 317nm, 153nm et 76nm, la diffusion simulée est en deçà des spectres expérimentaux et on peut évoquer dans ce cas l'éventualité de pertes uniquement par absorption. Pour l'épaisseur la plus importante, l'assez bon accord entre la diffusion simulée et les pertes optiques globales tend à démontrer que ces pertes expérimentales proviennent majoritairement du phénomène de diffusion.

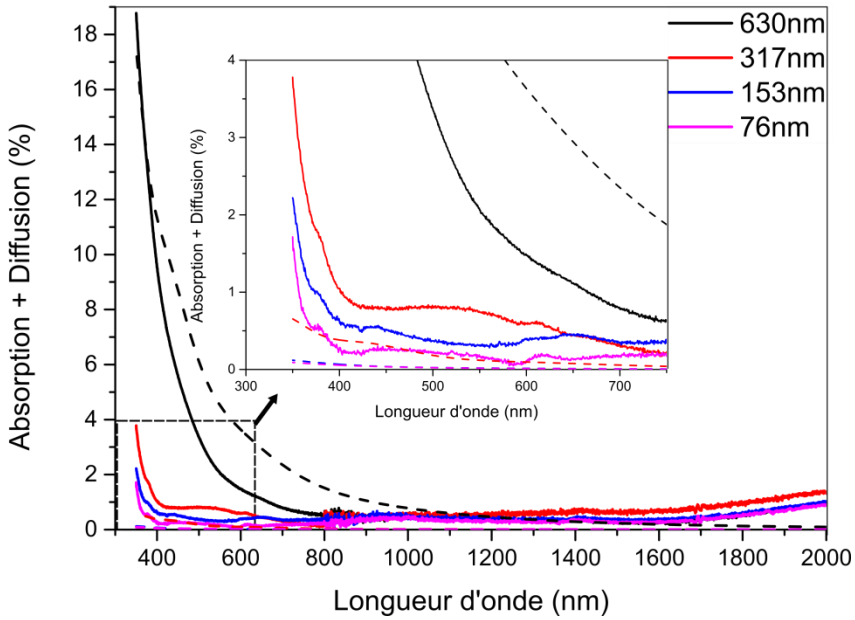

Figure 113 : Spectres expérimentaux des pertes optiques (diffusion+absorption) et diffusion calculée via la DSP mesurée en AFM. Cas de l'échantillon de SiO_2 déposé à α=85° selon les conditions : 0,25µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 0,5µm_20°C_10Å/s_8tr/min, 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min et 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min

Sur la Figure 114, sont représentées les pertes optiques mesurées et simulés, selon les deux approches décrites en début de paragraphe, sur l'échantillon de SiO_2 déposé à α=85° d'une épaisseur de 630nm. Partant de l'hypothèse de l'absence de diffusion dans le cas d'une couche dense, les pertes par absorption ont été ajoutées à cette figure pour servir de référence du niveau des seules pertes par absorption pour ce matériau.

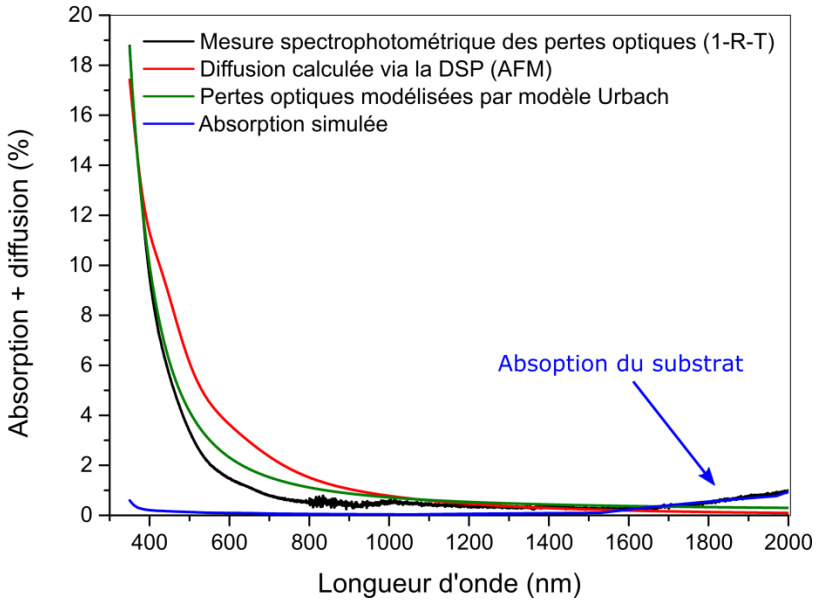

Figure 114 Pertes optiques mesurées ou calculées sur un échantillon de SiO_2 déposés à α=85° selon les conditions 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min : pertes expérimentales (diffusion+absorption) extraites des mesures spectrophotométrie, diffusion calculée, pertes expérimentales extraites du modèle d'Urbach (diffusion+absorption). Pour référence, pertes relatives à une couche dense de SiO_2

Le bon accord entre le calcul analytique (via la DSP) et les mesures de diffusion laisse donc à penser que les pertes optiques pour les courtes longueurs d'onde sont majoritairement dues à de la diffusion. Ainsi la simulation des pertes optiques, que l'on attribue à la diffusion, via le modèle Urbach permet de reproduire les mesures avec fidélité. Les pertes optiques observées expérimentalement pour les courtes longueurs d'onde ne proviennent donc pas de l'absorption contrairement à celles observées dans le proche infrarouge résultantes d'une faible absorption du substrat.

Pour évaluer l'influence de l'angle de dépôt sur les pertes optiques nous comparons en Figure 115 deux mesures réalisées sur des échantillons de SiO_2 déposés à α=65° et α=85° d'épaisseurs équivalentes (respectivement de 614nm et 630nm). Ces courbes sont comparées aux spectres d'absorption déterminés par simulation optique en utilisant le modèle d'Urbach.

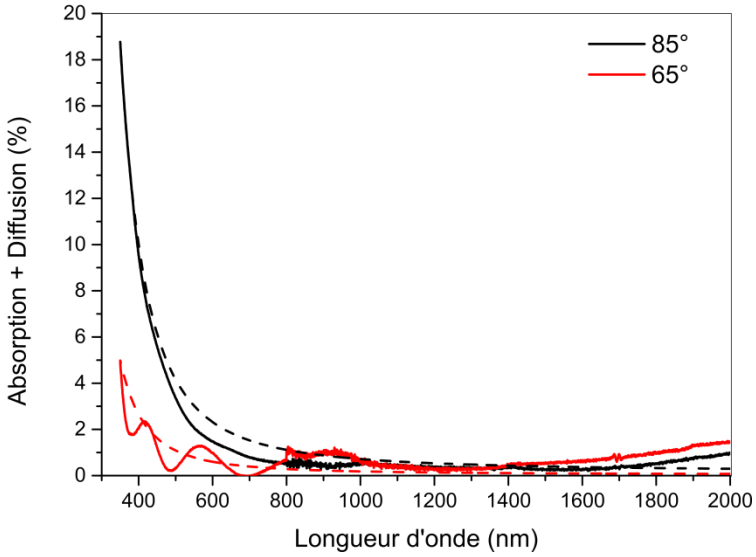

Figure 115 Spectres de pertes optiques (diffusion+absorption) déterminés par spectrophotométrie comparés au modèle d'Urbach extrait des simulations optiques. Les échantillons de SiO_2 sont déposés à α=85° selon les conditions 2µm_20°C_10Å/s_8tr/min, et un échantillon de α=65° selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min

N'ayant pas fait d'AFM sur l'échantillon de 65° il ne nous est pas possible de comparer les niveaux de rugosité des deux échantillons. Cependant l'effet d'ombrage étant moins important pour l'angle de α=65°, la rugosité obtenue sera vraisemblablement plus faible ce qui permet à nos yeux d'expliquer que la diffusion obtenue soit moins importante et donc les pertes optiques soient plus faibles pour l'angle de α=65° que α=85°.

4.3.4 Modèle et caractérisation optiques des couches de TiO_2

4.3.4.1 Caractérisation optique de la couche de TiO_2 élaborée à α=70°

En utilisant le modèle décrit en §4.3.2 nous avons pu caractériser plus précisément la série d'échantillon de TiO_2 déposé par OAD. En Figure 116 sont présentées les mesures optiques, spectrophotométriques (a. et b.) et d'ellipsométrie généralisée présenté pour θ=65° et Φ=45° (c.), d'un échantillon de TiO_2

déposé à α=70° selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min. Les meilleures simulations, ajoutées sur chacune de ces figures, conduisent au modèle schématisé en Figure 116.d.

Le modèle utilisé étant plus complet il permet de décrire avec précision le comportement optique de l'échantillon et d'améliorer sensiblement la qualité de la simulation des spectres de spectrophotométrie comparé au simple modèle effectif utilisé pour la simulation décrite en Figure 71. L'information sur l'anisotropie de l'échantillon permet de déterminer un angle des colonnes β=38°. Comparé à la vue transverse de la reconstruction tomographique (Figure 96.c où β=31°) malgré le bon ordre de grandeur, l'angle déterminé est plus élevé. D'autre part conformément aux observations de C Lopez-Santos *et al.*[17], on note que le ratio d'aspect est plus faible pour l'échantillon de TiO_2 que pour l'échantillon de SiO_2 (ε=1,97 vs ε=2,31).

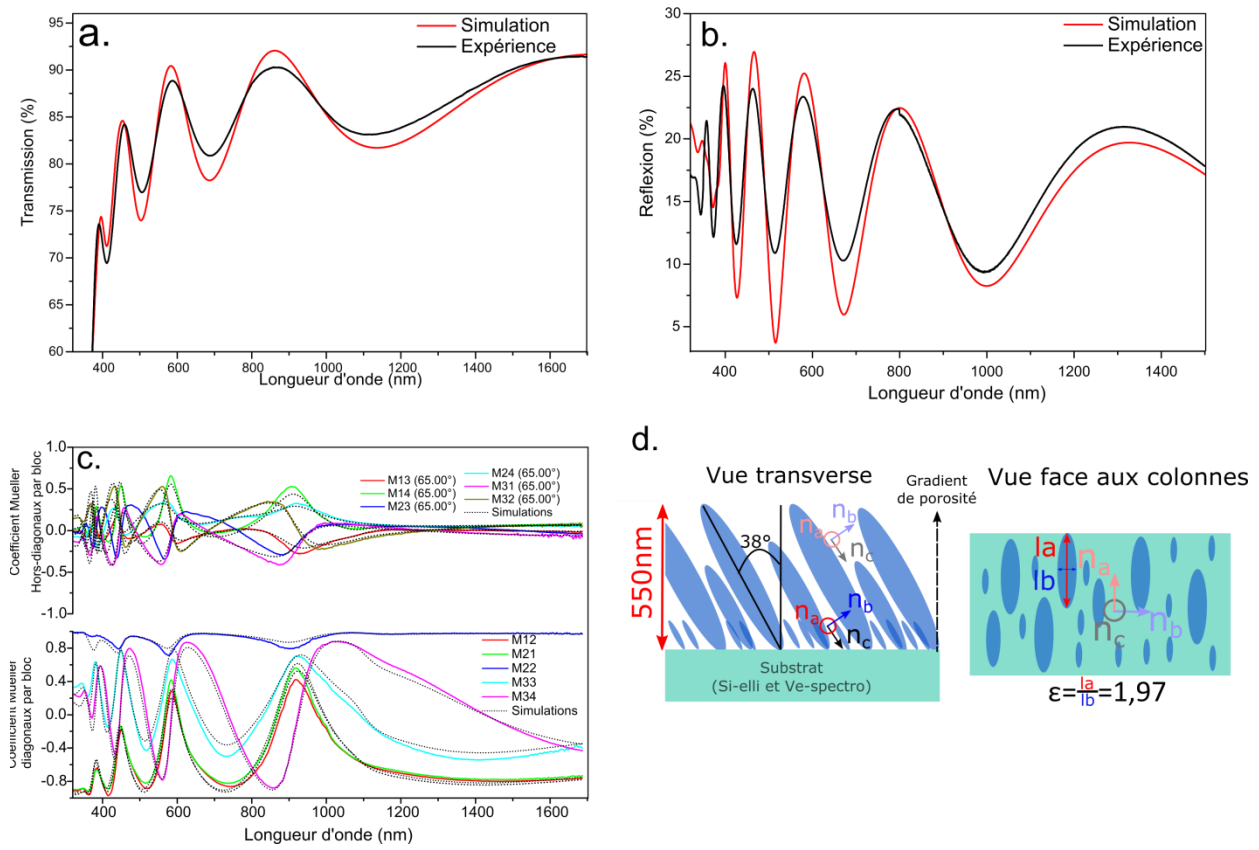

Figure 116 Spectres expérimentaux et simulés (a) de la transmission (b) de la réflexion (c) matrice de Mueller déterminée par ellipsométrie généralisée à θ=65° et Φ=45° (d) modèle extrait des simulations. L'échantillon de TiO_2 est déposé selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min à α=70°

Le gradient de porosité et les indices associés à la modélisation sont présentés en Figure 117. Le fort gradient de porosité obtenu (Figure 117.a) est en accord avec celui déterminé par reconstruction tomographique FIB. Ainsi, la porosité déterminée par le modèle optique varie de 10% à 37% pour une épaisseur allant de 0 à 240nm ; valeurs très proches de celles déterminées par reconstruction tomographique de 0 à 40% pour le même domaine d'épaisseur. Ces fortes variations de porosité conduisent à de fortes

variations des indices du film mince de TiO_2 en fonction de z (Figure 117.b). Malgré un ratio d'aspect relativement faible (ε=1,97) témoignant d'une faible anisotropie, les écarts entre les différents indices composant le TiO_2 sont importants. À titre d'exemple, un écart d'indice optique de Δn=0,2° est obtenu à z=e. Cet écart important peut probablement s'expliquer par l'indice élevé du TiO_2.

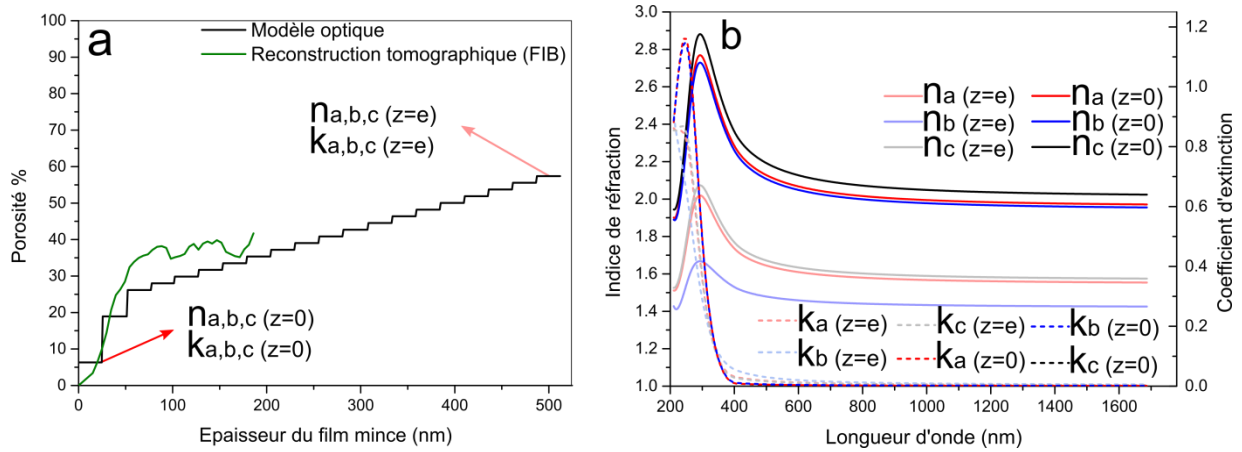

Figure 117 (a) Gradients de porosité extraits optiquement et déterminé par reconstruction tomographique FIB, (b) indices optiques associés. Cas de l'échantillon de TiO_2 déposé selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min à α=70°.

4.3.4.2 Étude d'une série en angle α du TiO_2

L'évolution du gradient de porosité en fonction de l'angle de dépôt a été étudiée (Figure 118.a) pour une série complète de TiO_2 de α=65° à α= 85°. De manière générale, le gradient de porosité observé sur ce matériau est très prononcé quel que soit l'angle α et cette porosité augmente fortement avec l'angle.

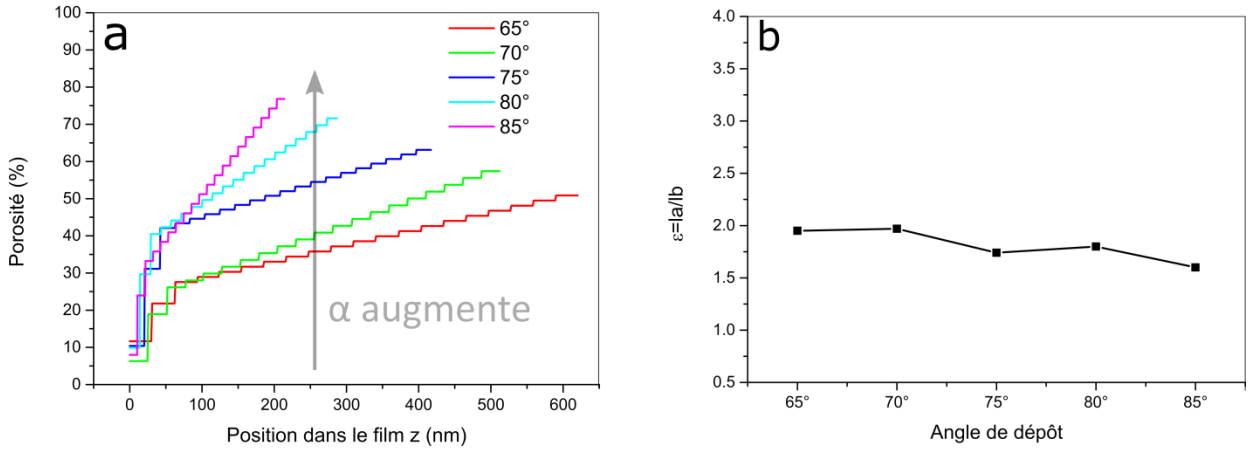

Figure 118 (a) Évolution de la porosité en fonction de l'épaisseur pour plusieurs angles de dépôt (b) Évolution du ratio d'aspect en fonction de l'épaisseur pour plusieurs angles de dépôt pour une série d'échantillon de TiO_2 déposée selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min. Sur la figure a est adjoint le profil de porosité obtenue par tomographie FIB pour TiO_2 déposé à α=70° selon les conditions 0,36µm_200°C_2Å/s_16tr/min

L'évolution du ratio d'aspect de la section elliptique, représentatif de la morphologie des colonnes, est donnée Figure 118.b démontre que son niveau moyen est plus faible que celui obtenu pour le SiO_2. Ce

résultat témoigne d'une structure morphologiquement moins anisotrope pour TiO_2 que SiO_2. D'autre part, le ratio TiO_2 semble stagner voir diminuer avec α mais il serait nécessaire de confirmer ces résultats par des caractérisations morphologiques (réalisées dans le cas du SiO_2 mais pas dans celui du TiO_2).

4.3.5 Modèle et caractérisations optiques des couches de Germanium

4.3.5.1 Caractérisation optique de la couche de Ge élaborée à α=65°

Comme pour les couches SiO_2 et TiO_2, les échantillons de germanium ont fait l'objet d'une deuxième étude en utilisant cette fois les mesures optiques d'ellipsométrie généralisée simulées par le modèle de Bruggeman anisotrope (ABEMA). Précisons dès à présent que, l'ajout d'un gradient de porosité dans la couche n'améliore que très peu la MSE des simulations. Par souci de simplicité, ce gradient n'a pas été implémenté dans le modèle. Le manque de sensibilité de la technique vis-à-vis de ce gradient peut avoir plusieurs origines : i) un gradient trop peu marqué (c.f Figure 86.b) ii) un domaine spectral moins propice à ce genre de caractérisation iii) l'épaisseur des films minces considérées.

En revanche, le domaine de l'infrarouge amène à considérer les pollutions chimiques responsables de pertes optiques localisées dans ce domaine spectral. Ainsi comme mis en évidence par l'étude TEM (cf § 4.2.19) la quantité importante de surface exposée à l'air créé autour des colonnes un système cœur de Ge coquille de dioxyde de Germanium. Nous avons donc ajouté dans la loi de mélange ABEMA en plus de la porosité (constante) une fraction volumique de GeO_2. D'autre part les spectres de transmission et réflexion spectrophotométrique nous ont permis de mettre en avant la présence de pics d'absorption localisés à 2,9µm et 6,0µm. La position de ces pics de vibrations correspondent à ceux de l'eau[30]. La présence d'eau dans les films minces OAD peut s'expliquer par la présence de porosités ouvertes permettant à l'eau environnante de s'infiltrer dans les couches. En conséquence une fraction d'eau a également été ajoutée au modèle. En résumé les paramètres ajustables du modèle optique sont :

- l'épaisseur de la couche OAD.
- la fraction volumique d'air (porosité), de GeO_2 et d'eau.
- le coefficient de dépolarisation Lc et le rapport des coefficients de dépolarisation La/Lb.
- l'angle de l'axe optique (angle des colonnes) β et l'angle azimutal de l'échantillon Φ.

Sur la Figure 119 sont présentés les mesures optiques, spectrophotométriques (a. et b.) et d'ellipsométrie généralisée présenté pour θ=65° et Φ=45° (c.), d'un échantillon de Ge déposé à α=65° selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min. Sur ces trois figures ont été ajoutées les simulations correspondant à un modèle unique pour les trois types de mesure ; ce modèle étant schématisé Figure 119.d.

Il est clair que comparé au modèle simple d'un milieu poreux non pollué (Figure 73), la prise en compte d'éléments polluants (GeO_2 et H_2O), en accord avec les résultats EELS (§4.2.4.3), améliore singulièrement les simulations optiques. Pour cette couche, la loi de mélange conduisant à la MSE la plus faible est obtenue pour une fraction volumique de Ge de 35,8% et d'air de 37,4% ; la concentration d'éléments polluants étant loin d'être négligeables, 14, 4% de GeO_2 et de 12,4% d'H_2O. L'angle des colonnes β obtenu est de 49° et la valeur du ratio d'aspect (caractérisant la morphologie anisotrope) extrait des coefficients de dépolarisation est de ε=1,7.

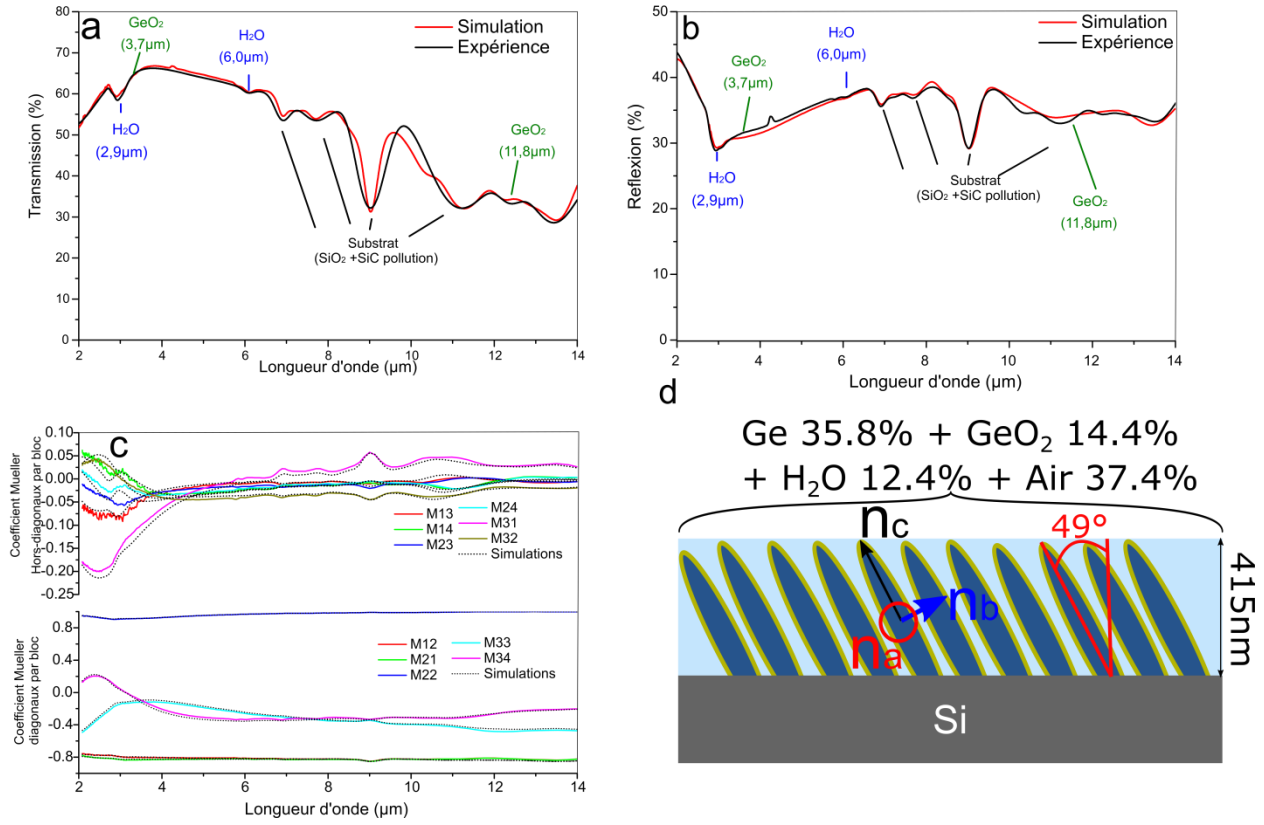

Figure 119 Spectre expérimentaux et simulés de (a) la transmission (b) la réflexion (c) Matrice de Mueller déterminée par ellipsométrie généralisée à θ=65° et Φ=45°. (d) modèle extrait des simulations. L'échantillon de Ge est déposé selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min à α=65°

Contrairement au TiO_2 et SiO_2 l'indice effectif présenté Figure 120 est indépendant de l'épaisseur du matériau pour les raisons précisées en début de ce paragraphe. Deux remarques doivent être faites concernant cet indice, ou plutôt ces indices de par la nature anisotrope des couches : i) les écarts entre ces différents indices sont particulièrement marqués, ceci est dû au fort indice du germanium, n=4 à λ=4µm pour le matériau dense ii) la présence marquée des singularités caractéristiques des polluants au niveau de l'indice de réfraction n mais surtout au niveau du coefficient d'extinction k.

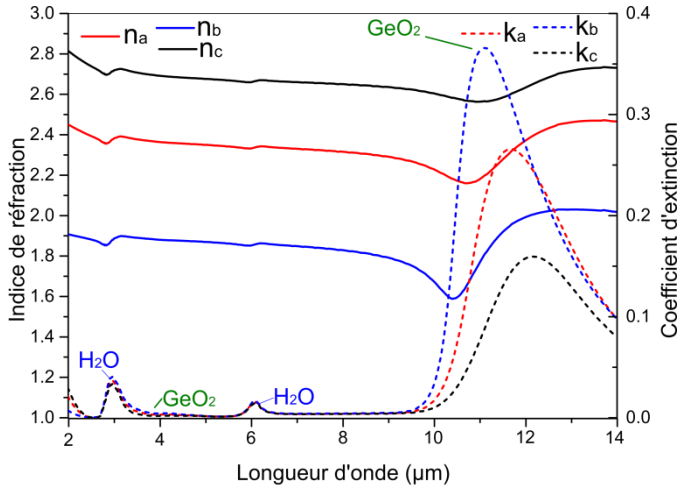

Figure 120 Loi de dispersion des indices d'un échantillon de Ge déposé à α=65° selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min

4.3.5.2 Morphologie et chimie des couches Ge en fonction de l'angle α

Une étude identique à celle présentée au paragraphe précédent (§ 4.3.5.1) a été réalisée pour la totalité de la série Ge en OAD de α=65° à α=85°. La Figure 121.a compare l'angle des colonnes β déterminés à partir du modèle optique anisotrope et par MEB en vue transverse selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min. Dans ce cas, les deux méthodes donnent des résultats quasiment équivalents. Ce bon accord provient selon nous des forts écarts d'indice selon les différentes directions qui permettent de déterminer avec précision l'angle de l'axe optique par la modélisation anisotrope.

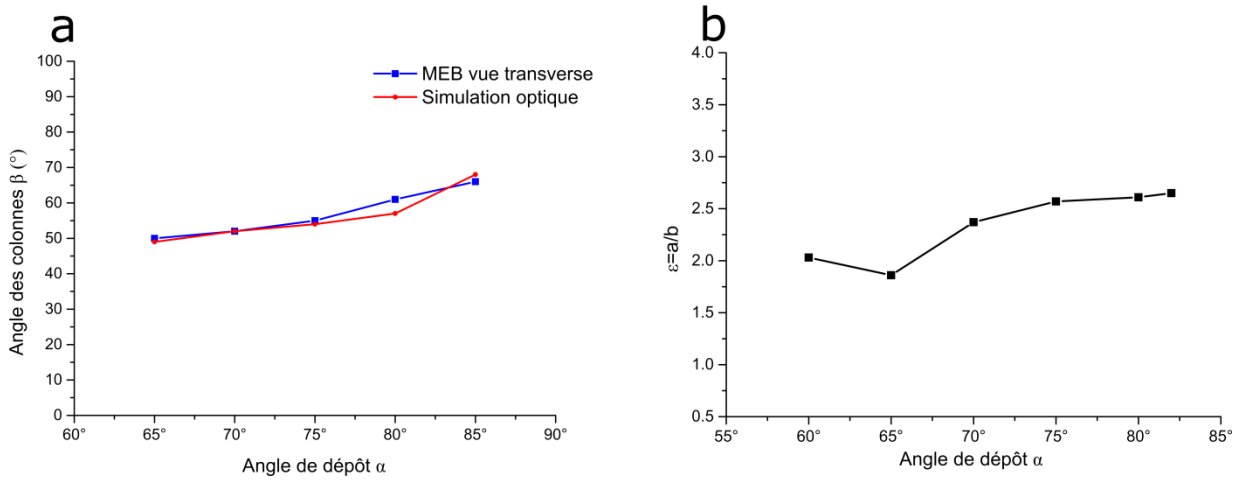

Figure 121 (a) Évolution de l'angle des colonnes en fonction de l'angle de dépôt déterminé par simulation optique et observation MEB (b) évolution du rapport d'aspect de l'ellipse pour une série de Ge déposé selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min

La Figure 121.b présente l'évolution en angle α du rapport d'aspect de l'ellipse (caractère anisotrope des nanocolonnes) déterminé par simulation optique. Ce rapport rend à augmenter avec l'angle de dépôt d'une valeur de ε=2,03 à α=60° jusqu'à une valeur de ε=2,65 à α=85°. Ces observations sont cohérentes avec les caractérisations microstructurales qui démontrent un rapport de ε=2,65 à α=85° pour la

même épaisseur (Figure 87.a). De plus conformément aux observations MEB et AFM, l'anisotropie est morphologiquement moins prononcée pour le Ge que le SiO_2.

Enfin, l'évolution en angle de dépôt α de la fraction volumique des différents composants des films minces a été analysée (Figure 122). Comme attendu, on observe une augmentation de la porosité avec l'angle de dépôt. D'autre part la fraction volumique de GeO_2 augmente également avec l'angle de dépôt. Cette tendance s'explique par l'augmentation de la quantité de surface consécutive à l'augmentation de porosité. En revanche et de façon contre-intuitive, la fraction volumique d'eau décroit avec l'angle de dépôt α. Comme démontré par Mouterde *et.al.*, des effets de tensions de surface exaltés par les dimensions des nanostructure pourraient expliquer cette évolution [31].

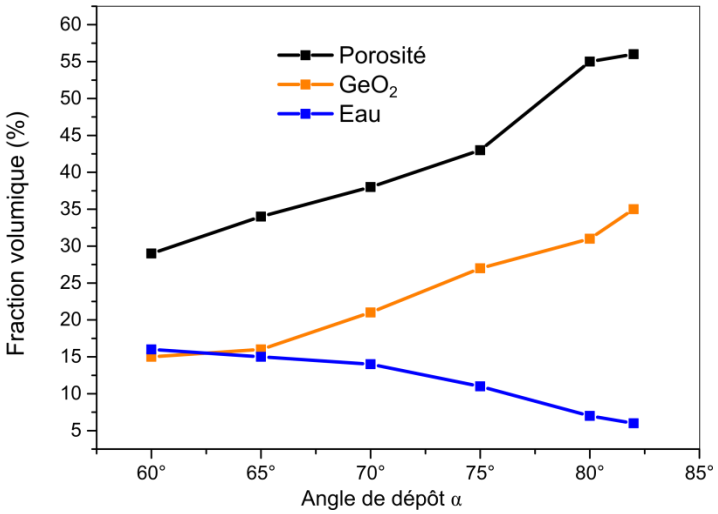

Figure 122 Évolution de la fraction volumique des différents composants d'un film mince de Ge déposé par OAD selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min en fonction de l'angle de dépôt

4.3.5.3 Absorption du Ge déposé par OAD

En Figure 123 on présente les pertes optiques mesurées pour un échantillon de Ge déposé par OAD à α=65° dans les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min. Elles y seront comparées au spectre d'absorption déterminé à partir des simulations optiques réalisée à partir du modèle présenté en Figure 119.d.

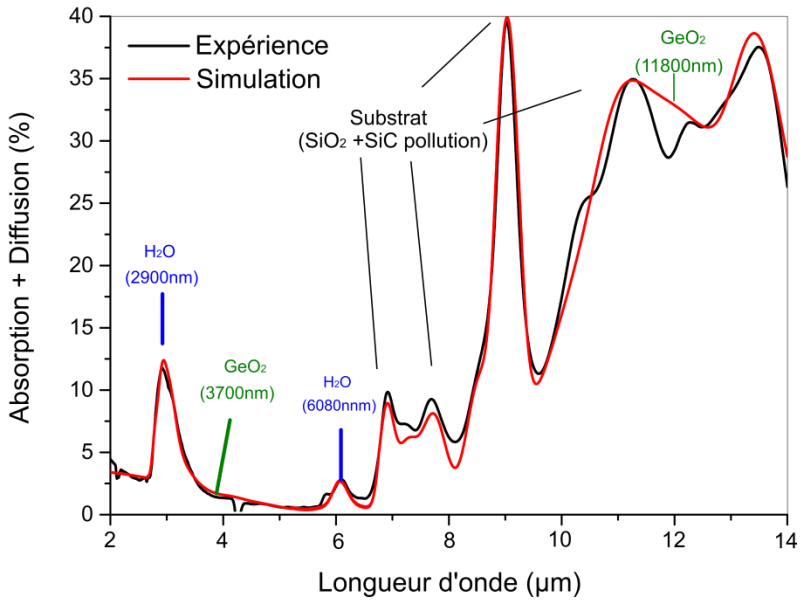

Figure 123 Spectre de pertes optiques (diffusion+absorption) déterminés par spectrophotométrie comparé à celui issu du modèle déterminé par simulation optique pour un échantillon de Ge déposés à α=65° selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min

Pour ce domaine spectral, les pertes optiques (hors celles dues au substrat) sont majoritairement dues à la présence d'eau et de GeO_2 qui absorbent à des longueurs d'onde spécifiques de ces espèces chimiques. Les structures formées par OAD peuvent par contre être considérées comme non diffusante car de faible taille par rapport aux longueurs d'onde considérées. Les pertes optiques subsistant de 2µm à 25µm s'explique par la proximité du gap optique du Ge qui est donc légèrement absorbant pour cette gamme.

4.4 Impact des propriétés optiques des couches OAD pour la réalisation d'AR

Au-delà du contrôle de l'indice via la nanostructuration, l'OAD induit au film mince un caractère anisotrope, un gradient d'indice et des pertes optiques. Ces caractères sont inexistants dans les antireflets classiques de type interférentiels. Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier quelques conséquences de ces caractères pour la réalisation de traitements AR.

Dans l'utilisation classique d'un antireflet la lumière incidente est non polarisée. Dans une couche anisotrope, déposée par OAD en l'occurrence, cet état de polarisation ne génère que deux états de polarisation : un suivant chacune des deux lignes neutres de la couche. Pour définir la direction de ces lignes neutres, la géométrie du problème doit être précisée (cf. Figure 124 dans le cas classique d'une utilisation d'une transmission en incidence normale). Dans cette géométrie, les deux lignes neutres sont parallèles à deux directions appartenant au plan de l'échantillon : l'axe y (parallèle à la longueur a de la sec-

tion des colonnes) et l'axe x faisant un angle β (angle des colonnes) avec l'axe porté par b. L'indice associé à chacun de ces états de polarisation est n_y=n_a pour l'onde polarisée suivant y et $n_x = \frac{n_c n_b}{\sqrt{n_b{}^2 Sin^2(\beta)+n_c{}^2 Cos^2(\beta)}}$ pour celle polarisée suivant x. Dans cette géométrie, la biréfringence Δn est alors définie par[3] :

$$\Delta n = n_y - n_x \text{ avec } n_x = \frac{n_c n_b}{\sqrt{n_b{}^2 Sin^2(\beta)+n_c{}^2 Cos^2(\beta)}} \text{ et } n_y = n_a \quad (4.1)$$

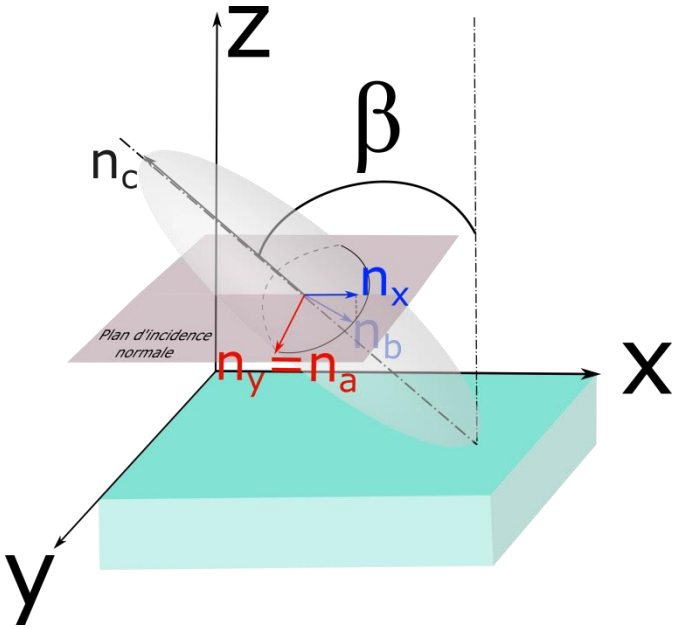

Figure 124 Schéma représentant les indices projetés pour une onde en incidence normale

4.4.1 Étude de la biréfringence de films OAD en fonction de l'angle de dépôt

À des fins de simplification mais au dépend de la qualité des simulations, les indices n_a, n_b, n_c, l'angle des colonnes β, et la porosité ont été déterminés dans le cadre d'une porosité constante (sans gradient de porosité et d'anisotropie) et ce sur trois séries de dépôt OAD précédemment étudiées : SiO_2, TiO_2 et Ge. À partir des indices n_a, n_b, n_c et l'angle des colonnes β, l'équation (4.1) donne accès aux indices n_x et n_y et par conséquent à la biréfringence $\Delta n = n_y - n_x$.

Sur la Figure 125 sont présentées les biréfringences ainsi calculées en fonction de l'angle de dépôt α (a) sur une série de SiO_2 déposée selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min, (b) une série de TiO_2 déposée selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min (c) une série de Ge déposée selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min. Ces biréfringences sont mesurées à une longueur d'onde de λ=800nm pour le SiO_2 et le TiO_2 et à 4µm pour le Ge. Les valeurs de biréfringence que nous avons obtenues dans le cas du TiO_2 (Figure 125.b) sont en accord avec celle déterminées par Hodgkinson *et.al*

[32]. Les niveaux moyens de biréfringence, très différents selon le matériau, peuvent avant tout être expliqués par l'indice de chacun de ces matériaux. Ainsi, le germanium d'indice très élevé (n=4 à λ=4µm), conduit à des biréfringences très élevées jusqu'à Δn=0,22. Outre ces niveaux de biréfringence (matériaux-dépendants), le comportement prépondérant est la présence d'un maximum de biréfringence observée pour le SiO_2 et le TiO_2 ; maximum de biréfringence en accord avec de nombreuses études réalisées sur différents matériaux pour des angles de dépôt proches de α=70° [3]. Morphologiquement l'anisotropie augmente de manière continue avec l'angle de dépôt, comme présenté par exemple pour le germanium (Figure 121.b). Il semble donc que l'anisotropie morphologique des colonnes ne soit pas l'unique origine de l'anisotropie optique et de la valeur de la biréfringence.

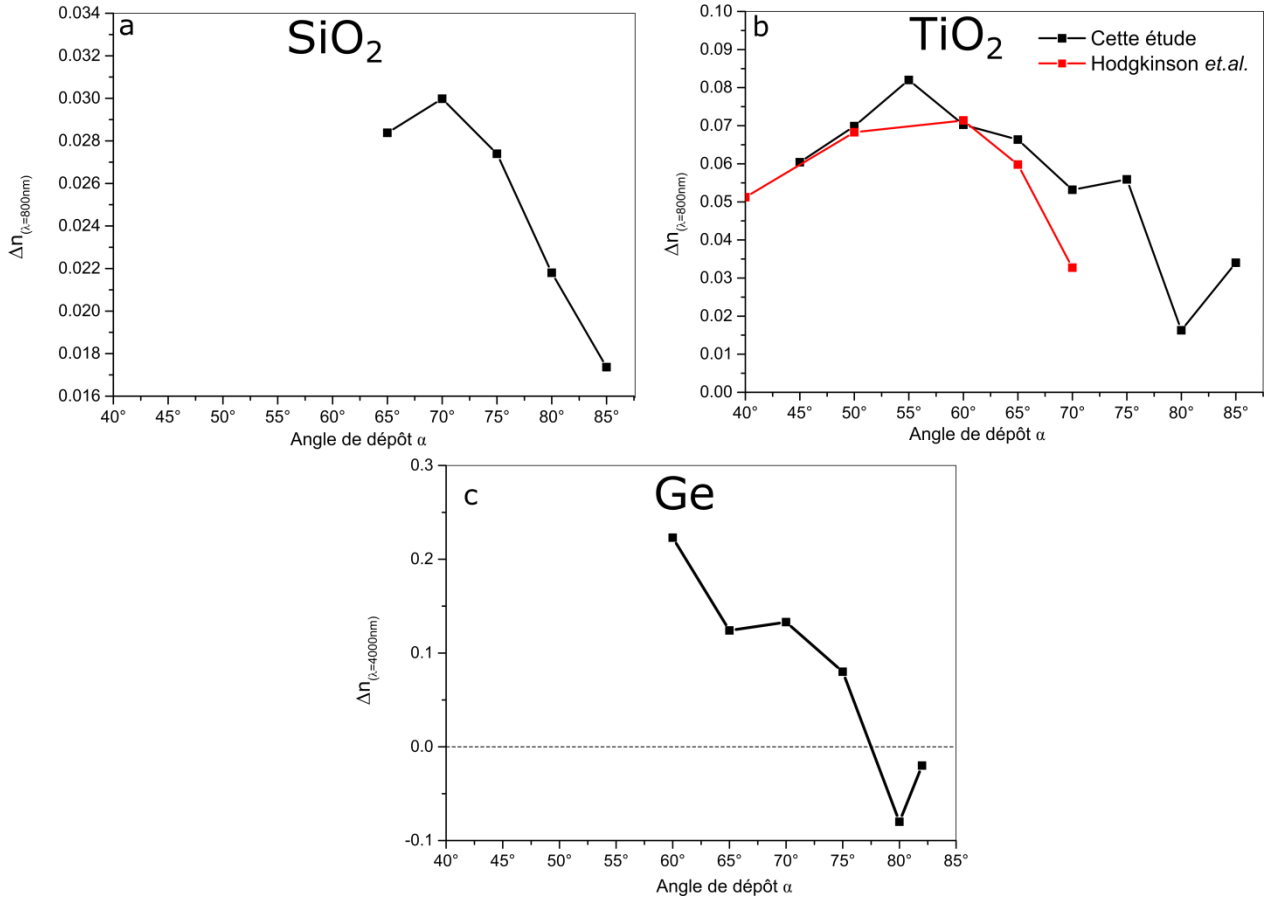

Figure 125 Évolution de la biréfringence en fonction de l'angle de dépôt (a) pour une série de SiO_2 déposée selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_8tr/min, (b) une série de TiO_2 déposée selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min et (c) une série de Ge déposée selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min. Les valeurs de biréfringence obtenue par Hodgkinson *et.al* [32] sont adjointes en figure b.

L'évolution de ces biréfringences est le résultat de processus complexes. Néanmoins, nous nous proposons de tenter d'apporter quelques éléments de discussion. Ainsi, deux contributions apparaissent prépondérantes : (i) la biréfringence $\Delta n_1 = n_y - n_x$ qui dépend de la porosité et donc de l'angle α via le modèle anisotrope (ABEMA) (ii) un effet purement géométrique faisant varier la biréfringence $\Delta n_2 = n_y - n_x$ avec l'angle des colonnes β donc avec l'angle de dépôt α.

La contribution (i) a été étudiée via l'exemple d'un matériau anisotrope poreux, i.e. composé d'inclusions d'indice n_p=1, dans un matériau de matrice d'indice n_m=4 avec β=45° et les facteurs de dépolarisations L_a=0,3, L_b=0,6 et L_c=0,1. À partir d'un modèle anisotrope (ABEMA), un calcul de n_a, n_b et n_c peut être mené conduisant à la détermination des indices n_x et n_y en fonction du taux de porosité (Figure 126.a) et de la biréfringence associée $\Delta n = n_y - n_x$ en fonction de ce même paramètre (Figure 126.b).

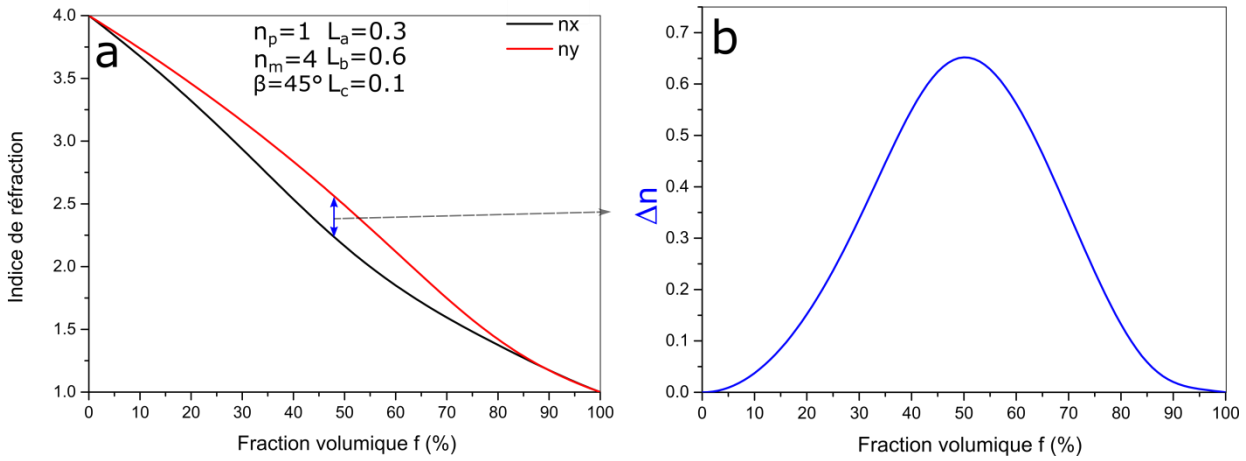

Figure 126 Évolution prédite le modèle ABEMA (§ 3.2.5) (a) des indices de réfraction n_x et n_y en fonction de la fraction volumique et (b) de la biréfringence Δn en fonction de la fraction volumique. Calculs réalisés dans le cas n_p=1, n_m=4, β=45°, L_a=0,3, L_b=0,6 et L_c=0,1.

Pour faciliter la compréhension de la Figure 126.a, remarquons que la matrice dense (f=0%) est isotrope (i.e. Δn=0) et qu'un matériau entièrement poreux (f=100%) est également isotrope puisque composé uniquement d'air (i.e. Δn=0). Par conséquent, la biréfringence $\Delta n_1 = n_y - n_x$ qui dépend du taux de porosité (Figure 126.a) présente un maximum pour une fraction volumique intermédiaire comme présenté en Figure 126.b. Ce maximum, généralement proche de f=50%, dépend des indices et des coefficients de dépolarisation.

La contribution (ii), purement géométrique, est déterminée par une simple application de la relation (4.1) : α variant, β varie et par conséquent n_x varie de n_x=n_b pour β=0° (colonnes alignées suivant la normale) à n_x=n_c pour β=90° (colonnes allongées dans le plan de l'échantillon). La contribution (ii) a été étudiée via l'exemple d'un matériau anisotrope poreux, i.e. composé d'inclusions d'indice n_p=1, dans un matériau de matrice d'indice n_m=4 avec des facteurs de dépolarisations L_a=0,3, L_b=0,6 et L_c=0,1. Le taux de porosité a été choisi constant et égal à f=50%. L'évolution des indices n_x et n_y et de la biréfringence $\Delta n_2 = n_y - n_x$ en fonction de β est donnée Figure 127 à niveau de porosité constant. On notera un changement de signe de la biréfringence $\Delta n_2 = n_y - n_x$ du fait que n_y=n_a (constant) est compris entre les deux valeurs d'indice extrêmes (n_b et n_c) prises par n_x. C'est donc une inversion de l'axe rapide et de l'axe lent avec β.

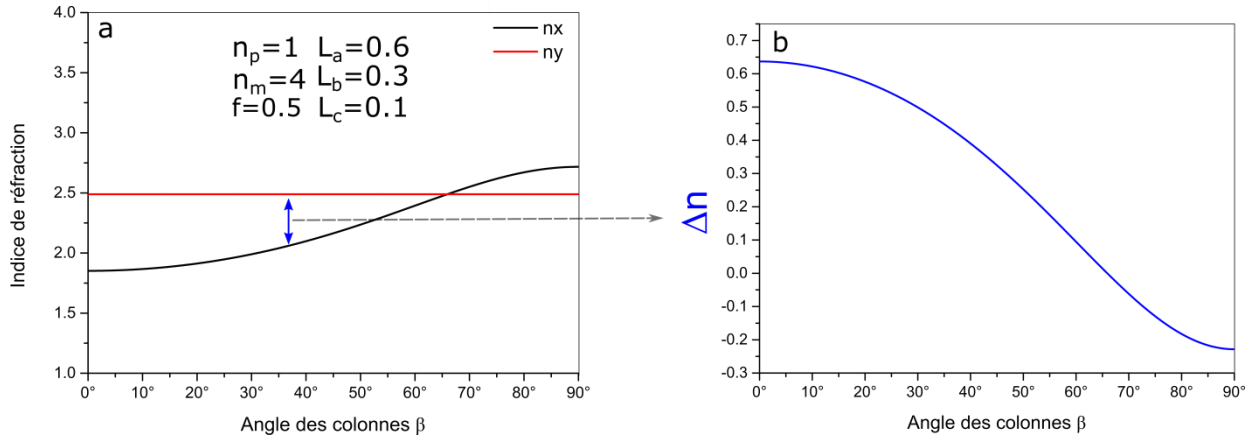

Figure 127 Évolution des indices de réfraction nx et ny et de la biréfringence (b) en fonction de l'angle de l'axe optique prédite par le modèle ABEMA (§ 3.2.5) pour n_p=1, n_m=4, f=0.5, L_a=0,6, L_b=0,3 et L_c=0,1.

À partir des Figure 126.b et Figure 127.b, la Figure 125 peut être discutée. On ne peut éviter de mettre en regard l'allure des biréfringences expérimentales du SiO_2 et du TiO_2 (Figure 125.a et .b) avec celle de la Figure 126.b. La présence d'un maximum de biréfringence pour ces matériaux signifie que la contribution (i) est prépondérantes sur la biréfringence: influence de la porosité et donc de l'angle α sur n_x et n_y dans le modèle anisotrope ABEMA.

En revanche, la biréfringence expérimentale du Ge (Figure 125.c) décroît de manière monotone jusqu'à inverser le signe de la biréfringence. Ce comportement va dans le sens d'une contribution (ii) prépondérante sur la biréfringence: effet purement géométrique faisant varier cette biréfringence avec β donc avec l'angle de dépôt α. Les fortes valeurs de cet angle des colonnes β pour le Ge est probablement à l'origine de cette singularité comparée aux deux autres matériaux.

Ces observations sont intéressantes pour se placer dans des conditions visant à minimiser ou au contraire à maximiser la biréfringence des échantillons obtenus par dépôt OAD.

4.4.2 Indice et degré de polarisation

L'anisotropie des couches OAD (démontrée dans les paragraphes précédents) conduit à une transmission optique dépendant de la polarisation incidente. Nous souhaitons dans ce paragraphe étudier l'impact de ce nouvel aspect sur la propagation dans les couches OAD et la polarisation de la lumière qui s'en échappe. L'aspect applicatif de ce travail nous amène pour cela à choisir des mesures s'apparentant au maximum aux conditions d'utilisation standards des couches : la spectrophotométrie de transmission en incidence normale. Bien qu'il soit impossible de définir des polarisations s et p en incidence normale, nous garderons ces notations pour définir respectivement la polarisation perpendiculaire au plan de section principale (plan formé par la normale à la couche et les colonnes cf. Figure 128.a) et la polarisation dans ce même plan. Dans une telle géométrie, les polarisations s et p qui ont été

expérimentalement choisies sollicitent respectivement les indices n_x et n_y de l'échantillon schématisés sur les Figure 128, Figure 129 et Figure 130.

4.4.2.1 Cas du SiO_2

En Figure 128.a sont présentés les spectres expérimentaux de transmission en polarisation s, en polarisation p et en non polarisée mesurés sur une monocouche de SiO_2 déposée selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_16tr/min à α=70°. Ces spectres confirment l'anisotropie de cette couche OAD : deux ondes se propagent dans le matériau avec des indices différents. De manière logique, la transmission en non polarisé apparait quant à elle comme la moyenne entre la transmission s et p.

Pour évaluer l'indice équivalent à la transmission d'une onde non polarisée (polarisation classique au niveau des applications), nous avons procédé par inversion des équations décrites dans le §1.2.1. L'épaisseur de la couche étant connue, il est en effet possible par inversion des mesures de transmission de calculer l'indice équivalent (et « unique ») à une monocouche isotrope au passage d'une onde non polarisée ($n_{non\ polarisé}$). Le résultat de ces calculs ainsi que les indices n_x, n_y et n_m (indice moyen de n_x et n_y) sont donnés en Figure 128.b. Les singularités observées au niveau de l'indice équivalent $n_{non\ polarisé}$ démontrent que la transmission non polarisée d'un échantillon anisotrope ne peut être rigoureusement décrite par une loi de dispersion simplement donnée par la moyenne des indices, n_x et n_y, de ce matériau. Cependant les singularités observées n'oscillent qu'entre n_x et n_y qui sont peu différents et on peut remarquer que l'évolution de cet indice suit globalement la loi de dispersion de l'indice moyen n_m. Malgré des designs d'AR avant tout envisagés dans le cas d'une onde incidente non polarisée, on pourra sans crainte approximer l'indice équivalent de la couche OAD à l'indice moyen n_m dans la recherche du design optimal.

Ayant acté le fait que les couches OAD sont anisotropes, se pose la question de la polarisation de l'onde transmise. Le degré de polarisation de l'onde sortante peut être calculé à partir de la matrice de Mueller de l'échantillon comme décrit dans le § 3.1.3. Pour rappel, le degré de polarisation permet d'évaluer la part d'une onde électromagnétique qui est polarisée, ce degré vaut 1 pour une onde complètement polarisée et 0 pour une onde complètement non polarisée. Le degré de polarisation ainsi calculé de la couche OAD de SiO_2 étudiée est ajouté en Figure 128.c.

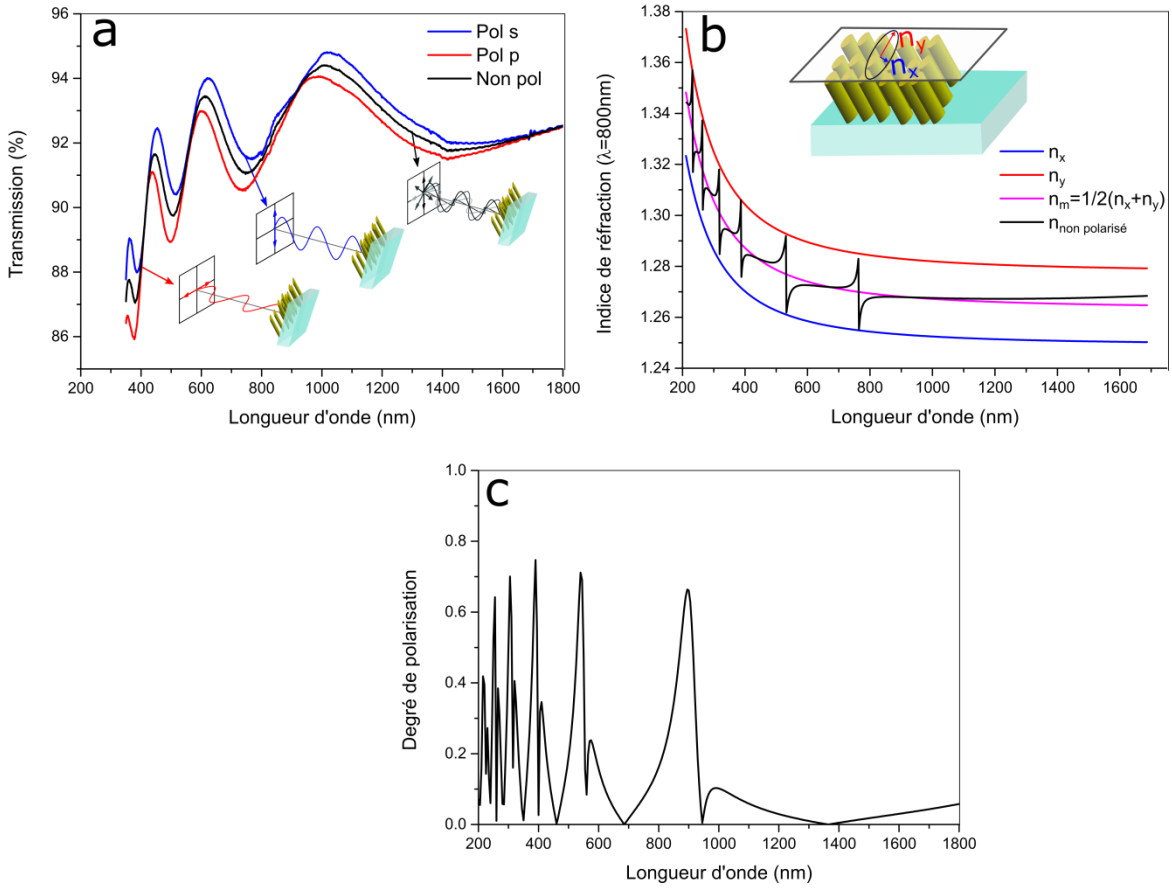

Figure 128 (a) Transmissions expérimentales pour différentes polarisations, (b) Loi de dispersion des indices n_x, n_y et n_m et indice équivalent ''unique'' d'une monocouche anisotrope, (c) degré de polarisation d'un échantillon de SiO_2 déposé en OAD selon les conditions 1µm_20°C_10Å/s_16tr/min à α=70°

Ce degré de polarisation présente de fortes variations en fonction de la longueur d'onde. La monocouche anisotrope formée par OAD modifie donc l'état de polarisation incident (degré de polarisation =0) jusqu'à des valeurs caractéristiques d'onde fortement polarisée (degré de polarisation ≈0.8). Une étude plus approfondie serait nécessaire pour évaluer les impacts éventuels de tels degrés de polarisation sur les détecteurs optiques.

4.4.2.2 Cas du TiO_2

Une étude identique à celle présentée au paragraphe précédent (§ 4.2.2.1) a été réalisée dans le cas du TiO_2. Les résultats obtenus pour une monocouche TiO_2 déposée par OAD selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min à α=70° sont présentés en Figure 129.

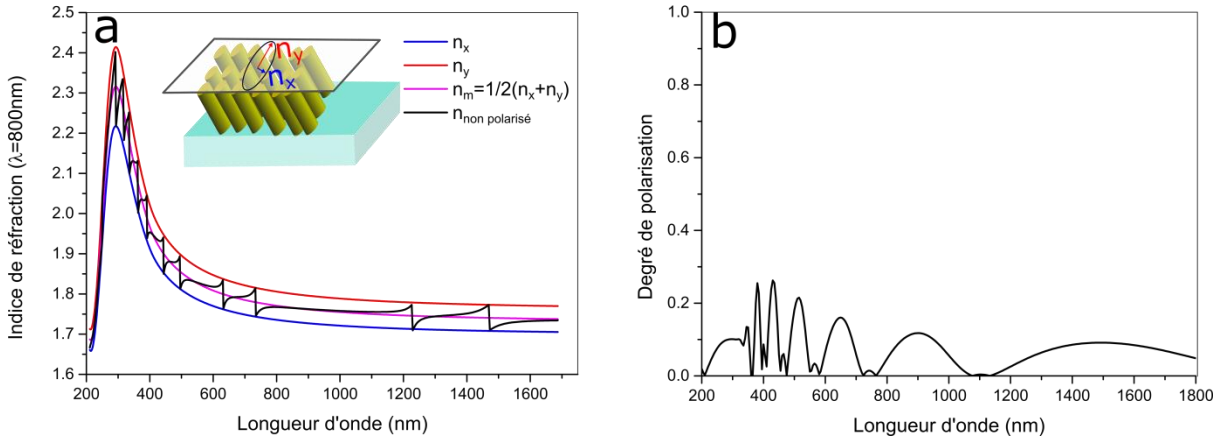

Figure 129 (a) Loi de dispersion des indices n_x, n_y et n_m et indice équivalent ''unique'' d'une monocouche anisotrope, (b) degré de polarisation d'un échantillon de TiO_2 déposé en OAD selon les conditions 1µm_200°C_2Å/s_16tr/min à α=70°

Du fait de la plus forte biréfringence, les singularités de l'indice équivalent (extraite de la transmission d'une onde non polarisée) sont plus importantes pour le TiO_2 que pour SiO_2. Par conséquent, l'erreur commise en approximant cet indice équivalent par l'indice moyen n_m est plus grande. D'autre part, bien qu'atteignant des valeurs de 0.25, le degré de polarisation reste relativement faible ce qui signifie que l'échantillon affecte faiblement l'état de polarisation de l'onde sortante. Là encore des études complémentaires devront être menées pour caractériser plus finement l'état de polarisation et l'impact qu'il pourrait avoir sur la détection optique.

4.4.2.3 Cas du Ge

Une étude identique à celles présentées aux deux paragraphes précédents (§ 4.2.2.1 et § 4.2.2.2) a été réalisée dans le cas du Ge. Les résultats obtenus dans l'infrarouge pour une monocouche de Ge déposée par OAD selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min à α=65° sont présentés en Figure 130. On note Figure 130.a que l'indice équivalent de l'onde non polarisée $n_{non\ polarisé}$ ne fluctue qu'une seule fois entre n_x et n_y et suit la tendance de l'indice moyen sur le reste de la gamme spectrale. Les singularités de l'indice équivalent étant probablement dues à des effets d'interférences, il est normal que dans le domaine de l'infrarouge (grandes longueurs d'onde) peu de singularités soient observées sur la gamme d'intérêt. Par ailleurs, le degré de polarisation est suffisamment faible pour négliger l'influence de l'anisotropie sur la polarisation de l'onde sortante (Figure 130.b).

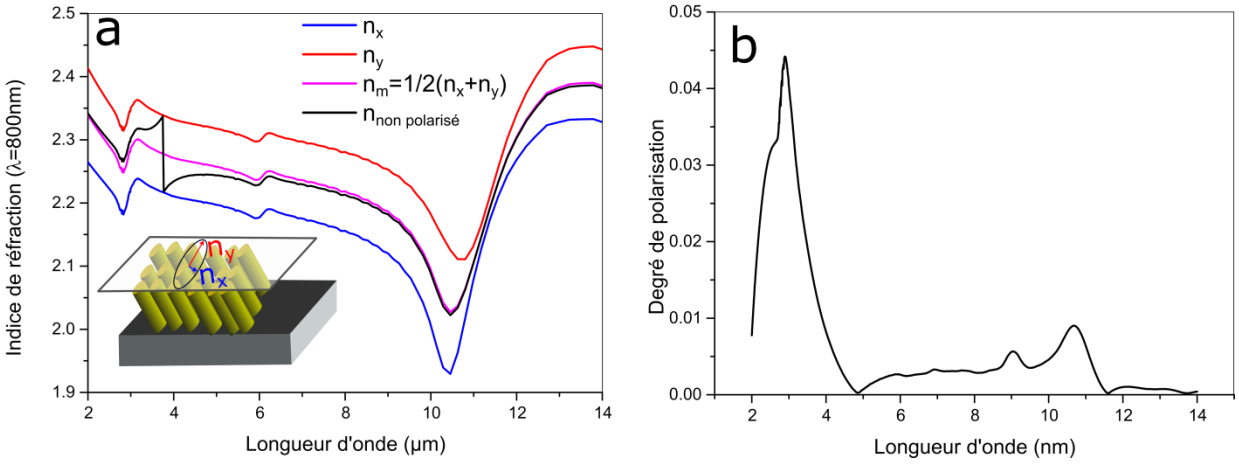

Figure 130 (a) Loi de dispersion des indices n_x, n_y et n_m et indice équivalent ''unique'' d'une monocouche anisotrope, (b) degré de polarisation d'un échantillon de Ge déposé en OAD selon les conditions 1µm_20°C_5Å/s_16tr/min à α=65°

4.4.3 Influence du gradient de porosité

Les études morphologique et optique ont permis de mettre en avant la présence de gradient de porosité et donc d'indice au sein des couches OAD. Par rapport à une couche composée d'un indice unique en z, cette propriété va modifier le comportement de transmission optique. Cette section a pour but d'évaluer dans quelle mesure le gradient d'indice des couches OAD influence la transmission pour évaluer son impact sur l'élaboration d'AR. Pour se faire, nous avons comparé les simulations optiques de trois monocouches OAD à α=70° de 500nm d'épaisseur avec et sans gradient d'indice constituées de SiO_2, TiO_2 et Ge sur substrat en verre BK7 pour les oxydes et silicium pour le Ge. Les simulations sont effectuées en transmission non polarisée pour simplifier. On utilisera donc l'indice moyen des couches comme discuté précédemment.

4.4.3.1 Cas du SiO_2

On présente en Figure 131 les simulations optiques obtenues pour une couche de SiO_2 avec et sans gradient de porosité. Ce gradient de porosité a été choisi le plus proche possible du gradient obtenu expérimentalement pour α=70°. Sa porosité moyenne est de 40%.

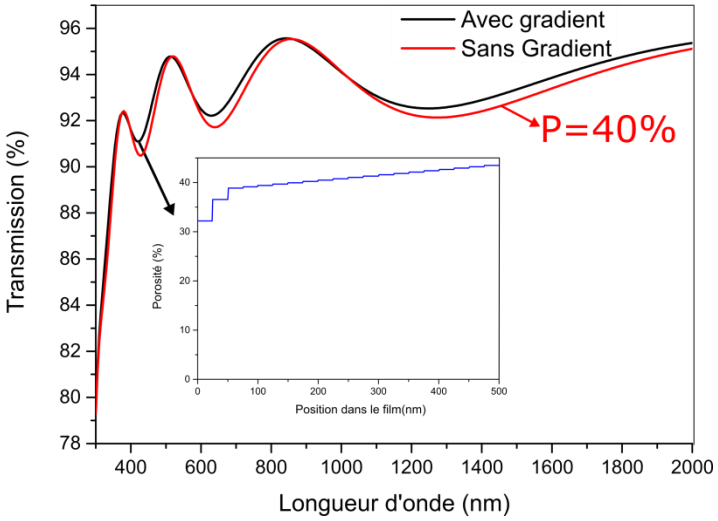

Figure 131 Transmission simulée obtenue pour une couche OAD de SiO_2 de 500nm avec et sans prise en compte du gradient d'indice (ajouté en encart)

Malgré une légère différence entre les deux spectres, les niveaux de transmission obtenus avec et sans prise en compte du gradient sont très proches. Deux phénomènes permettent d'expliquer ce comportement : le gradient d'indice déterminé par simulation optique n'est pas très prononcé et l'indice du SiO_2 dense est relativement faible ce qui donne des écarts d'indice entre le haut et le bas de la couche relativement faibles (n_{haut}=1,32 et n_{bas}=1,28). La transmission optique est donc peu impactée par le gradient d'indice dans le cas du SiO_2.

4.4.3.2 Cas du TiO_2

La même méthode a été appliquée pour simuler les transmissions optiques du TiO_2 avec et sans gradient. Les résultats sont présentés en Figure 132. Ce gradient de porosité a été choisi le plus proche possible du gradient obtenu expérimentalement pour α=70°. Sa porosité moyenne est de 38%.

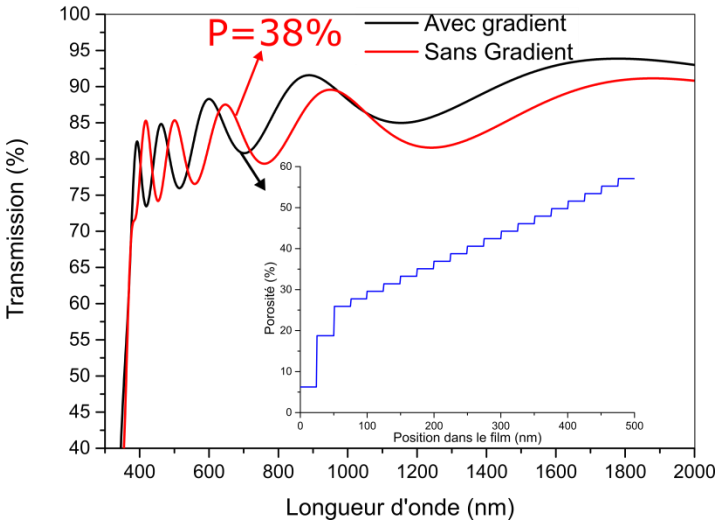

Figure 132 Transmission simulée obtenue pour une couche OAD de TiO_2 de 500nm avec et sans prise en compte du gradient d'indice (ajouté en encart)

Pour le TiO_2 la présence du gradient modifie sensiblement le niveau de transmission obtenu par rapport à la couche homogène. D'une part le gradient est relativement important, il évolue d'une valeur de 6% de porosité à 55%, et d'autre part l'indice du TiO_2 dense est relativement élevé. Ces deux aspects combinés expliquent la forte dépendance de la transmission optique à la prise en compte ou non du gradient de porosité. Dans le cas du TiO_2 il est donc important de prendre en compte le gradient d'indice dans l'optimisation des designs car il a un impact non négligeable sur la transmission.

4.4.3.3 Cas du Ge

La caractérisation optique des échantillons de Ge ne permet pas discriminer précisément le profil du gradient d'indice. Toutefois à titre de comparaison avec SiO_2 et TiO_2, nous avons implémenté un gradient d'indice qui permet d'améliorer légèrement la qualité des simulations optiques et qui nous paraît physiquement concevable au vu de la tomographie FIB (Figure 97.d). Nous avons ensuite utilisé le profil de ce gradient pour comparer les niveaux de transmission d'une couche de 500nm de Ge avec et sans gradient d'indice (Figure 133). La porosité moyenne de la couche est de 34%.

Ainsi malgré un gradient de porosité relativement marqué et un indice du matériau dense important on observe très peu de différence entre la simulation prenant en compte le gradient et la couche homogène. Dans ce cas c'est le domaine spectral qui permet d'expliquer le peu d'impact du gradient. En effet les grandes longueurs d'onde du domaine de l'infrarouge (λ_{min}=2000nm) minimisent l'impact du gradient de porosité au vu de l'épaisseur de la couche considérée (500nm). L'onde sondant le matériau ayant sa longueur d'onde au minimum 4 fois plus grande que l'épaisseur de la couche, on peut considérer que cette couche sera perçue comme une couche homogène. Ainsi pour le domaine de l'infrarouge il ne nous apparaît pas nécessaire de prendre en compte l'impact du gradient de porosité pour simuler la transmission ou bien encore pour optimiser les designs.

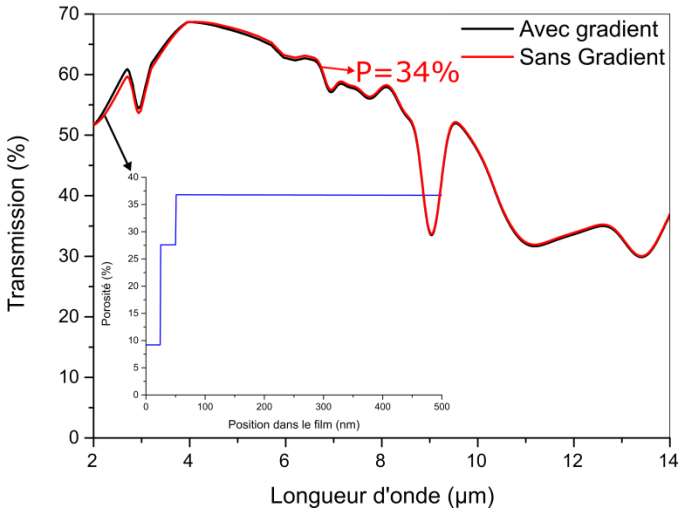

Figure 133 Transmission simulée obtenue pour une couche OAD de Ge de 500nm avec et sans prise en compte du gradient d'indice (ajouté en encart)

4.4.4 Gestion de l'absorption et de la diffusion pour la réalisation d'AR

Comme démontré dans les §4.3.9, §4.3.10 et §4.3.11 les couches déposées par OAD peuvent générer des pertes optiques par absorption ou diffusion. Cette section vise à apporter des éléments de discussion pour évaluer comment prendre en compte ces propriétés optiques pour réaliser des AR hautes performances.

On a pu mettre en évidence que les mécanismes de perte optique par diffusion sont prépondérants dans les domaines proches de l'UV. D'autre part la diffusion augmente avec l'épaisseur et l'angle de dépôt OAD. Pour la réalisation d'AR, il apparaît donc nécessaire de trouver un compromis entre la minimisation de la diffusion et l'augmentation de l'effet anti-reflet.

Pour l'infrarouge, le domaine de longueur d'onde est moins propice aux phénomènes de diffusion du fait des grandes longueurs d'onde devant la taille des structures. Toutefois l'absorption causée par la présence de polluants peut s'avérer problématique comme démontré dans le cas du Ge en Figure 123. Il devient alors nécessaire de trouver des moyens de limiter la présence de ces polluants et ainsi améliorer la transmission. Il est légitime de se poser la question de la présence de polluants au sein des oxydes. Bien que la présence d'eau dans les couches OAD de SiO_2 et TiO_2 est fortement probable, il est optiquement compliqué de la mettre en évidence pour le domaine du visible puisque dans cette gamme l'eau est quasi transparente et contribue donc très peu à l'absorption. D'autre part, au regard des indices obtenus et de la localisation des gaps optiques, on estime que les oxydes sont stœchiométriques. Des mesures chimiques montrent qu'ils sont également chimiquement stables et peu susceptibles d'évoluer lorsqu'ils sont exposés à l'air comme en témoigne les observations MET. On considère donc pour les oxydes que les pollutions chimiques n'engendrent pas de problème de pertes optiques.

Synthèse

À partir des mesures optiques et en utilisant un modèle simple pour décrire une couche poreuse homogène, nous avons pu mettre en évidence qu'il est possible d'obtenir de larges plages d'indice par dépôt OAD : l'indice de réfraction du SiO_2 a ainsi pu être ajusté de n=1,48 à α=0° jusqu'à n=1,15 à α=90°, pour le TiO_2 de n=2,04 à α=0° jusqu'à n=1,63 à α=90°, et pour le germanium de n=4 à α=0° jusqu'à n=1,77 à α=90°. Cependant, la modélisation des mesures ellipsométriques et spectrophotométriques ne sont pas optimales en raison de la complexité morphologique et donc optique des couches déposées, complexité qu'il convient de prendre ne compte dans un modèle plus détaillé.

Afin de mieux décrire les propriétés optiques, des caractérisations morphologiques précises des nanostructures formées par OAD ont été effectuées en privilégiant la description de leur évolution au cours de la croissance. Ces observations microstrucrales ont été effectuées par couplage de différentes méthodes combinant l'imagerie MEB (en vue plane et transverse), la tomographie FIB et le TEM (conventionnelle et HAADF). Nous avons ainsi pu mettre en avant 3 évolutions morphologiques en fonction de z (position dans le film) des couches OAD : une diminution du nombre de colonnes, un évasement de la section des colonnes et un accroissement de l'anisotropie de la section des colonnes. L'effet d'ombrage, produisant une croissance compétitive des colonnes, permet en partie d'expliquer la diminution du nombre de colonnes. L'ouverture angulaire du flux de matière incidente, la diffusion de surface et le mécanisme de piégeage favorisent quant à eux l'augmentation de la taille de la section des colonnes. La section des colonnes augmente ainsi fortement favorisant la coalescence directionnelle orthogonale au flux de matière incident (direction exempte d'effet d'ombrage). Ces mécanismes dépendent grandement des matériaux déposés ce qui explique les différences morphologiques obtenues. Enfin, des analyses poussées par microscopie conventionnelle (TEM/STEM) et analytique (EELS et EDX) ont permis de mettre en évidence des nanocolonnes de germanium formées d'un système cœur de germanium et coquille de dioxyde de germanium. Ces processus de croissance confèrent aux matériaux obtenus par OAD des gradients de porosité en z et des évolutions d'anisotropie morphologique qui leurs sont propres.

Les simulations des propriétés optiques des couches OAD ont fortement bénéficié de la prise en compte de ces différents aspects morphologiques. Ainsi le modèle ABEMA, via des paramètres basés sur les observations morphologiques, s'est révélé adapté pour la caractérisation fine des gradients de porosité et d'anisotropie. Le gradient de porosité découlant de la croissance compétitive est de plus en plus prononcé avec l'angle de dépôt. Ce dernier est particulièrement marqué pour les échantillons de TiO_2. Par ailleurs une étude de l'évolution de la biréfringence en fonction de l'angle de dépôt a permis de mettre en évidence la présence d'un maximum de biréfringence. Cette évolution optique, en partie

décorrélée de l'évolution morphologique de l'anisotropie, s'explique par l'évolution du niveau de porosité et de l'angle des colonnes. D'autre part, des sources de pertes optiques, rarement investiguées dans ce domaine d'étude des films OAD, ont été mises en évidence. Dans le domaine du visible, nous avons pu démontrer le rôle de la diffusion en accord avec les prédictions du modèle analytique de diffusion extrait de la DSP déterminée par AFM. Dans le domaine de l'infrarouge, l'origine des pertes optiques est principalement chimique : présence d'eau et d'oxyde de germanium dans les couches.

En vue des applications aujourd'hui envisagées dans le cadre de l'optique isotrope, une analyse de ces nouvelles propriétés optiques a été réalisée. Pour la réalisation d'AR partant d'une hypothèse d'une onde incidente non polarisée, on pourra estimer sans commettre une erreur trop importante que l'indice effectif des couches OAD est la moyenne des indices n_x et n_y (anisotropes) c'est-à-dire celui extrait d'une étude optique simple (modèle EMA). Le gradient d'indice des monocouches OAD généré par le gradient de porosité, impacte peu la transmission dans le cas du SiO_2 car ce gradient de porosité est peu marqué et que l'indice du matériau dense est faible ; cet aspect-là pouvant être éludé lors du calcul de design optique. En revanche, il doit être pris en compte dans le cas du TiO_2 car le niveau de transmission est fortement impacté par la présence du gradient d'indice résultant du fort gradient de porosité et du fort indice du TiO_2 dense. Quant au germanium, sa gamme spectrale d'utilisation (l'infrarouge) fait qu'il est acceptable de négliger la présence du gradient pour le design d'AR. Pour finir, l'étude des pertes optiques demeure une voix d'amélioration des AR à ne pas négliger. Dans le visible, un compromis doit être trouvé entre les épaisseurs, les indices optimaux pour les performances de l'AR et les propriétés de diffusion des couches OAD. Dans le domaine de l'infrarouge il est nécessaire d'envisager une procédure de dépôt minimisant la présence d'éléments polluants à l'origine des pertes optiques par absorption.

Points clés

- Par dépôt OAD de SiO_2, TiO_2 et Ge une large gamme d'indices effectifs intéressants pour la réalisation d'AR a été obtenue : n=2,20 à n=1,17 pour le domaine du visible et de n=4,00 à n=1,77 pour le domaine de l'infrarouge
- Au cours de la croissance OAD on observe des nanocolonnes de moins en moins nombreuses, de section plus en plus large et de plus en plus anisotrope. Ces caractéristiques contribuent à des gradients de porosité en z (position dans la couche) propres à chaque matériau
- Les nanocolonnes de germanium s'oxydent formant un système cœur/coquille
- Optiquement les monocouches OAD sont anisotropes et présentent des gradients d'indice résultant du gradient de porosité
- Les caractéristiques morphologiques fines des monocouches sont en parfait accord avec les caractérisations optiques poussées
- Pour de couches de fortes épaisseurs, la rugosité conduit à des pertes optiques par diffusion dans le domaine de l'UV au visible
- Dans le domaine de l'infrarouge les contaminations environnementales, l'oxydation du germanium et la présence d'eau, sont à l'origine de pertes optiques par absorption
- Pour des applications AR standards, l'indice moyen extrait de mesures et de simulations optiques simples (modèles EMA) est suffisant pour appréhender un design optimal
- Le gradient d'indice des monocouches n'influence pas la transmission optique du Ge et du SiO_2 contrairement à celui du TiO_2 qui devra être pris prendre en compte pour anticiper les performances réelles du design

Bibliographie

[1] G. E. Jellison, "Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 1, no. 1, pp. 41–47, Jan. 1992.

[2] "SCHOTT Zemax catalog 2017." .

[3] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, and M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films*, no. April. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

[4] D. J. Poxson, F. W. Mont, M. F. Schubert, J. K. Kim, and E. F. Schubert, "Quantification of porosity and deposition rate of nanoporous films grown by oblique-angle deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 10, pp. 2–4, 2008.

[5] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 2, no. 2, pp. 500–503, 1984.

[6] P. Ghekiere, "Structure Evolution of Biaxially Aligned Thin Films Deposited by Sputtering," p. 217, 2007.

[7] J. W. Leem and J. S. Yu, "Broadband and wide-angle distributed Bragg reflectors based on amorphous germanium films by glancing angle deposition," *Opt. Express*, vol. 20, no. 18, p. 20576, Aug. 2012.

[8] J. R. Sanchez-Valencia, R. Longtin, M. D. Rossell, and P. Gr??ning, "Growth Assisted by Glancing Angle Deposition: A New Technique to Fabricate Highly Porous Anisotropic Thin Films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 13, pp. 8686–8693, 2016.

[9] J. Q. Xi, J. K. Kim, E. E. Schubert, D. Ye, T. M. Lu, S.-Y. Lin, and J. S. Juneja, "Very low-refractive-index optical thin films consisting of an array of SiO2 nanorods.," *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 5, pp. 601–603, 2006.

[10] M. F. Schubert, J.-Q. Xi, J. K. Kim, and E. F. Schubert, "Distributed Bragg reflector consisting of high- and low-refractive-index thin film layers made of the same material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 14, p. 141115, Apr. 2007.

[11] J. Parra-Barranco, F. J. García-García, V. Rico, A. Borrás, C. López-Santos, F. Frutos, A. Barranco, and A. R. González-Elipe, "Anisotropic In-Plane Conductivity and Dichroic Gold Plasmon Resonance in Plasma-Assisted ITO Thin Films e-Beam-Evaporated at Oblique Angles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 20, pp. 10993–11001, May 2015.

[12] K. Robbie, Y. Cui, C. Elliott, and K. Kaminska, "Oxidation of evaporated porous silicon rugate filters," *Appl. Opt.*, vol. 45, no. 32, p. 8298, Nov. 2006.

[13] M. M. Hawkeye and M. J. Brett, "Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 25, no. 5, p. 1317, 2007.

[14] F. Nita, C. Mastail, and G. Abadias, "Three-dimensional kinetic Monte Carlo simulations of cubic transition metal nitride thin film growth," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 6, p. 064107, Feb. 2016.

[15] R. Alvarez, C. Lopez-Santos, J. Parra-Barranco, V. Rico, A. Barranco, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipe, and A. Palmero, "Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule," *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 32, no. 4, p. 041802, Jul. 2014.

[16] D. Vick, T. Smy, and M. J. Brett, "Growth behavior of evaporated porous thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 11, pp. 2904–2911, 2011.

[17] C. Lopez-Santos, R. Alvarez, A. Garcia-Valenzuela, V. Rico, M. Loeffler, A. R. Gonzalez-Elipe, and A. Palmero, "Nanocolumnar association and domain formation in porous thin films grown by evaporation at oblique angles," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 39, p. 395702, Sep. 2016.

[18] S. Mukherjee and D. Gall, "Power law scaling during physical vapor deposition under extreme shadowing conditions," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 8, p. 084301, Apr. 2010.

[19] T. Karabacak, J. P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, "Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns," *Phys. Rev. B*, vol. 68, no. 12, p. 125408, Sep. 2003.

[20] J. C. Stover, *Optical Scattering: Measurements and Analysis, Third Edition*. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2012.

[21] J. E. Harvey, "Total integrated scatter from surfaces with arbitrary roughness, correlation widths, and incident angles," *Opt. Eng.*, vol. 51, no. 1, p. 013402, 2012.

[22] R. B. Tokas, S. Jena, S. Thakur, and N. K. Sahoo, "Effect of angle of deposition on micro-roughness parameters and optical properties of HfO2 thin films deposited by reactive electron beam evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 609, pp. 42–48, Jun. 2016.

[23] T. Vermeij, E. Plancher, and C. C. Tasan, "Preventing damage and redeposition during focused ion beam milling: The 'umbrella' method," *Ultramicroscopy*, vol. 186, pp. 35–41, 2018.

[24] A. Mock, R. Korlacki, C. Briley, D. Sekora, T. Hofmann, P. Wilson, A. Sinitskii, E. Schubert, and M. Schubert, "Anisotropy, band-to-band transitions, phonon modes, and oxidation properties of cobalt-oxide core-shell slanted columnar thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 5, 2016.

[25] A. BESNARD, "Relations strucutre- conductivité électrique dans des fims de chrome architecturés," 2010.

[26] R. Álvarez, L. González-García, P. Romero-Gómez, V. Rico, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, and A. Palmero, "Theoretical and experimental characterization of TiO 2 thin films deposited at oblique angles," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 38, p. 385302, Sep. 2011.

[27] A. G. Dirks and H. J. Leamy, "Columnar microstructure in vapor-deposited thin films," *Thin Solid Films*, vol. 47, no. 3, pp. 219–233, 1977.

[28] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials," *Appl. Opt.*, vol. 20, no. 1, p. 26, Jan. 1981.

[29] I. Studenyak, M. Kranj, and M. Kurik, "Urbach Rule in Solid State Physics," *Int. J. Opt. Appl.*, vol. 4, no. 3, pp. 76–83, 2014.

[30] G. M. Hale and M. R. Querry, "Optical Constants of Water in the 200-nm to 200-µm Wavelength Region," *Appl. Opt.*, vol. 12, no. 3, p. 555, Mar. 1973.

[31] T. Mouterde, G. Lehoucq, S. Xavier, A. Checco, C. T. Black, A. Rahman, T. Midavaine, C. Clanet, and D. Quéré, "Antifogging abilities of model nanotextures," *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 6, pp. 658–663, 2017.

[32] I. Hodgkinson, Q. H. Wu, and S. Collett, "Dispersion equations for vacuum-deposited tilted-

columnar biaxial media," *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 4, p. 452, Feb. 2001.

Chapitre 5 : Performances des traitements antireflets réalisés par OAD

''Si Dracula ne peut pas voir son reflet dans la glace comment fait-il pour être toujours aussi bien coiffé ?'' S. Wright

Chapitre 5 : Performances des traitements antireflets réalisés par OAD

Table des matières

Chapitre 5 : Performances des traitements antireflets réalisés par OAD 203

Introduction 205

5.1 Traitement AR visible 205

5.1.1 Sur verre bas indice 205

5.1.1.1 Elaboration de la bicouche et observation de sa microstructure 205

5.1.1.2 Tomographie MET de la bicouche et analyse du profil de porosité 206

5.1.1.3 Performances optiques du traitement AR bicouche OAD 208

5.1.1.4 Simulation optique précise de l'empilement 210

5.1.1.5 Pistes d'optimisation des performances de l'AR OAD 214

5.1.1.6 Comparaison de l'AR OAD avec des AR à gradient d'indice continu (Moth's eyes) 214

5.1.2 Sur verre haut indice 218

5.1.2.1 Empilement bicouche 218

5.1.2.2 Empilement tricouche 220

5.1.2.3 Comparaison des pertes optiques bicouche et tricouche OAD 224

5.1.2.4 Pistes d'optimisation des performances de l'AR OAD 225

5.3 Traitement AR infrarouge sur silicium 226

5.3.1 Elaboration de la bicouche et observations chimiques 226

5.3.2 Performances optiques et simulations poussées de l'AR OAD 228

5.3.3 Pistes d'optimisation de l'AR OAD 230

5.4 Éléments de maturité industrielle 231

5.4.1 Dépôt d'AR par OAD sur une grande surface 231

5.4.2 Dépôt d'AR par OAD sur surface courbe 232

5.4.3 Adhérence des couches OAD 233

5.4.4 Abrasion légère et ''nettoyabilité'' des couches OAD 235

5.4.5 Influence de l'humidité sur la transmission optique 235

5.4.6 Évaluation du vieillissement d'un AR bicouche déposée par OAD 236

Synthèse **238**

Points clés **240**

Bibliographie **241**

Introduction

A partir des caractérisations effectuées sur des monocouches dans le chapitre précédent et des designs optiques du Chapitre 1 il est possible d'envisager l'élaboration des traitements AR par OAD. On cherche ici à évaluer la faisabilité d'AR hautes performances par OAD, en se limitant principalement à la réalisation de traitements bicouche simples. A partir des caractérisations MET, réalisées par Bertrand Lacroix et Antonio J. Santos à l'Université de Cadix, et des modélisations optiques précises, les pistes d'amélioration des traitements réalisés seront envisagées.

L'OAD permettant la réalisation de traitements AR sur une large gamme spectrale et une grande diversité de substrats, on se limitera ici à quelques cas d'études modèles en s'attachant à décrire leur spécificité. On présente ainsi dans un premier temps la réalisation d'antireflet pour le domaine du visible étendu au proche infrarouge [400-1800nm] réalisé sur un verre à bas indice type BK7. On s'attachera notamment à la confrontation précise des performances obtenues avec l'état de l'art des AR existants ou en développement. On s'intéressera par la suite au traitement AR pour la même gamme spectrale sur un substrat en verre à haut indice, le S-NPH2, intéressant pour sa capacité de réfraction importante. Pour démontrer l'intérêt de l'utilisation d'AR OAD sur un autre domaine optique, celui du moyen infrarouge [3,7-4,8µm], un substrat de silicium a été choisi car très couramment utilisé pour la réalisation de lentille ou fenêtres transparentes dans ce domaine. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Maxime Paraillous et Cyril Dupeyrat à Safran E&D Saint-Benoît.

Les problématiques liées à l'industrialisation des traitements AR OAD (traitement sur grande surface, tenue mécanique, vieillissement…) sont ensuite abordées via l'exemple de la bicouche sur verre bas indice. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Maxime Paraillous, Cyril Dupeyrat et Joël Fleury à Safran E&D Saint-Benoît.

Les mesures spectrophotométriques présentées dans ce chapitre sont données pour une onde non polarisée.

5.1 Traitement AR visible

5.1.1 Sur verre bas indice

5.1.1.1 Elaboration de la bicouche et observation de sa microstructure

Le traitement AR bicouche a été réalisé par dépôt OAD de SiO_2 en deux temps. Nous avons déposé dans un premier temps une couche de SiO_2 à un angle α=65° selon les conditions 0,2µm_20°C_10Å/s_8tr/min pour un indice visé de n_1=1.30 et une épaisseur visée de e_1=134nm.

Après ouverture du bâti de dépôt, nécessaire pour changer l'angle, et effectuer une rotation azimutale de Φ=180°, modifiant la direction d'incidence du flux de matière, nous avons déposé une seconde couche à un angle de α=85° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min pour un indice visé de n_2=1.16 et une épaisseur visée de e_2=142nm. Nous avons effectué ce dépôt sur les deux faces d'un substrat en verre BK7 et nous y avons adjoint lors de la deuxième étape un substrat en silicium pour les observations microscopique et ellipsométrique.

En Figure 134 est présenté la micrographie MET de cette bicouche préparée selon la procédure décrite dans le §4.2.4.1. Cette micrographie témoigne clairement que les colonnes de la première couche constituent des sites de nucléations pour la croissance des colonnes de la seconde couche. Cet aspect modifie la croissance de la deuxième couche. Ainsi, on observe pour la première couche déposée à α=65° un angle de colonnes très proche de celui observé en vue transverse MEB dans l'étude monocouche, 26° contre 24° (cf. §4.2.1.5). Cependant, pour la deuxième couche déposée à α=85°, l'angle observé est de 47° soit 10° au-dessus de celui observé pour la monocouche déposée sur substrat dense.

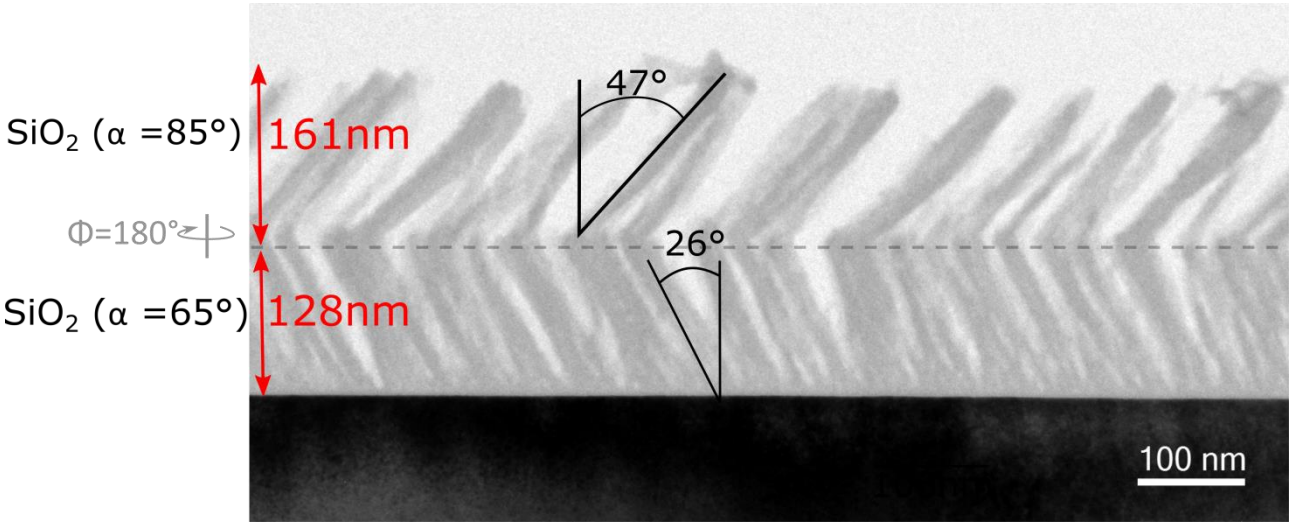

Figure 134 Micrographie TEM en champ clair d'une bicouche SiO_2 déposé à α=65° selon les conditions 0,2µm_20°C_10Å/s_8tr/min et α=85° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min avec une rotation azimutale entre les deux couches de Φ=180° sur substrat en silicium.

5.1.1.2 Tomographie MET de la bicouche et analyse du profil de porosité

Afin d'obtenir une information tridimensionnelle de la bicouche de SiO_2 avec une résolution de l'ordre du nanomètre et d'évaluer précisément l'évolution de la porosité notamment à l'interface, des expériences de tomographie par microscopie électronique à transmission ont été menées. La réalisation pratique de cette étude a nécessité plusieurs étapes essentielles. Une série d'images de projections à différents angles de d'inclinaison de l'échantillon, en l'occurrence entre -60° et +60° par pas de 2°, a d'abord été acquise (Figure 135.a). Le mode d'imagerie incohérente STEM-HAADF est utilisé car il fournit un signal qui varie de façon monotone avec l'épaisseur de l'objet ainsi que du numéro atomique moyen

(~$Z^{1,7}$), adapté pour une reconstruction 3D de qualité. Toutes les projections ont ensuite été réalignées par corrélation croisée, puis le volume a été reconstruit en 3D en utilisant l'algorithme SIRT [1] (*Simultaneous Iterative Reconstruction Technique*) avec 30 itérations (via le programme FEI Inspect3D). Dans une dernière étape, le volume reconstruit est visualisé et analysé après segmentation (sous le programme FEI Avizo).

A partir de cette reconstruction des images, il est possible après binarisation, de reconstituer la structure 3D de la bicouche OAD déposée sur le substrat (Figure 135.b). Pour optimiser cette étape, une méthode visant à optimiser la segmentation par simulations FDTD est développée (voir Annexe 3). On peut ensuite déduire de cette structure le profil de porosité en fonction de l'épaisseur de l'empilement, présentée en (Figure 135.c). Les 10 premiers nanomètres du profil constituent le substrat avec une porosité quasi nulle. De 10nm à 138nm le profil de porosité est celui de la première couche OAD. Celui-ci confirme le profil du modèle optique en 2 segments décrit dans le chapitre 4 à savoir une augmentation rapide de la porosité pour les premiers stades de croissance avant une augmentation plus lente pour les strates supérieures. A l'interface entre les couches il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de diminution de la porosité qui pourrait être un éventuel marqueur d'une densification au moment de la reprise de couche. On en déduit que les colonnes de la première couche contribuent à l'effet d'ombrage et que la croissance de la deuxième couche se fait sans le premier stade de croissance observé classiquement sur les monocouches OAD. La porosité de la deuxième couche augmente quant à elle selon un profil relativement linéaire avant d'augmenter rapidement dans les derniers stades de la couche. Ce dernier comportement traduit les légers écarts de hauteur entre les colonnes à la surface du traitement. Bien que des travaux similaires existent dans la littérature [2], à notre connaissance la tomographie "complète" d'un empilement OAD n'avait pas encore été présentée dans la littérature. Cette reconstruction est importante pour relier les propriétés microstructurales aux propriétés optiques de l'empilement.

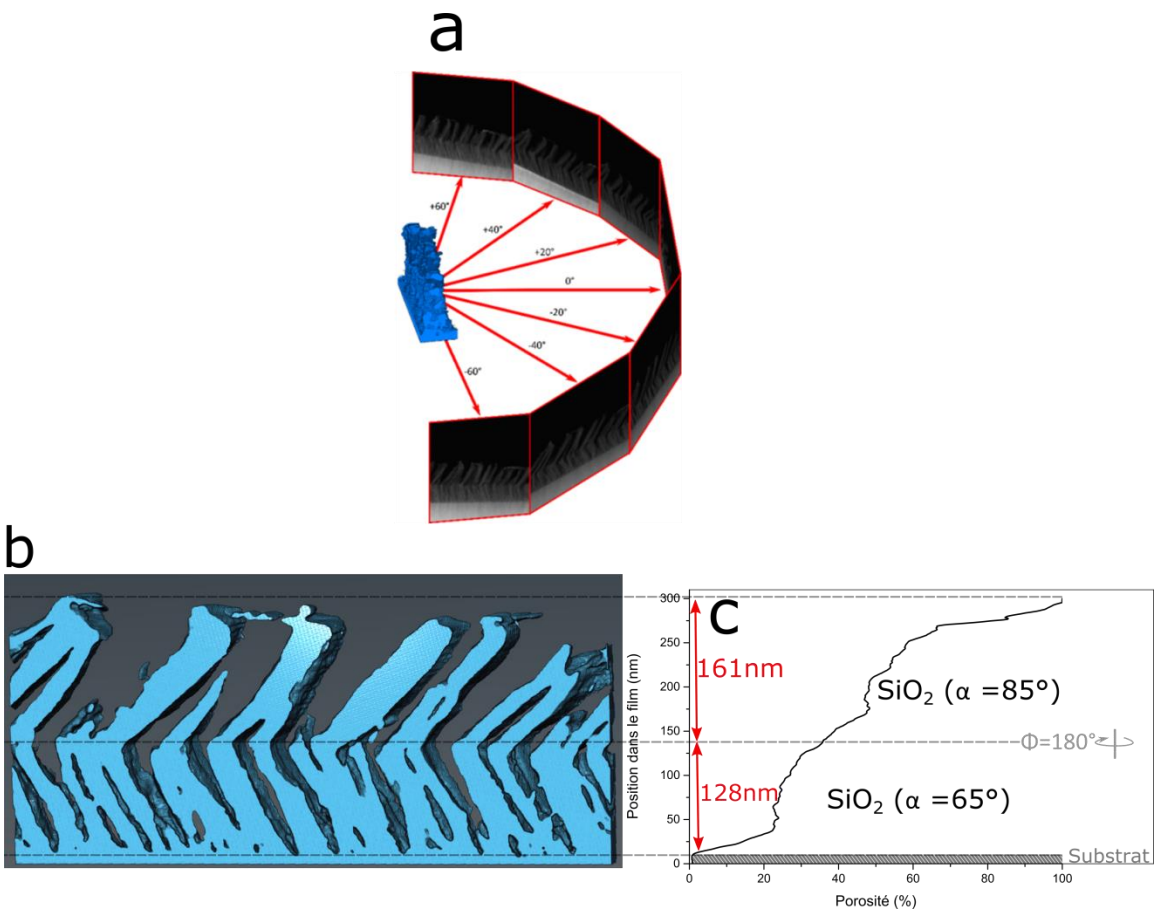

Figure 135 (a) Schéma explicatif du principe d'acquisition de série tomographiques par microscopie électronique (b) vue 3D de la reconstruction de la bicouche OAD. Cette bicouche est composée de SiO_2 déposé à α=65° selon les conditions 0,2µm_20°C_10Å/s_8tr/min et α=85° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min avec une rotation azimutale entre les deux couches de Φ=180° (c) Profil de porosité associé.

5.1.1.3 Performances optiques du traitement AR bicouche OAD

Les mesures spectrophotométriques de l'AR bicouche OAD déposé sur deux faces d'un verre BK7 accompagné du design optique sont présentées en Figure 136. A titre de comparaison nous avons adjoint le spectre de transmission d'un empilement multicouche interférentiel obtenu classiquement.

La bicouche OAD expérimentale démontre des performances optiques excellentes. Comparé à un traitement interférentiel classique, il est ainsi possible de passer d'une transmission moyenne sur la gamme étendu 400-1800nm de 95,62% à 98,97% constituant un gain de 3,35%, avec un très bon accord entre les performances obtenues et celles du design visé. La mesure de réflexion permet de confirmer ce bon accord. Ainsi comme démontré en synthèse dans le §4.4.3, le gradient de porosité au sein de chaque couche OAD n'a que peu d'impact sur les propriétés optiques du fait du faible indice de SiO_2 et des épaisseurs considérées.

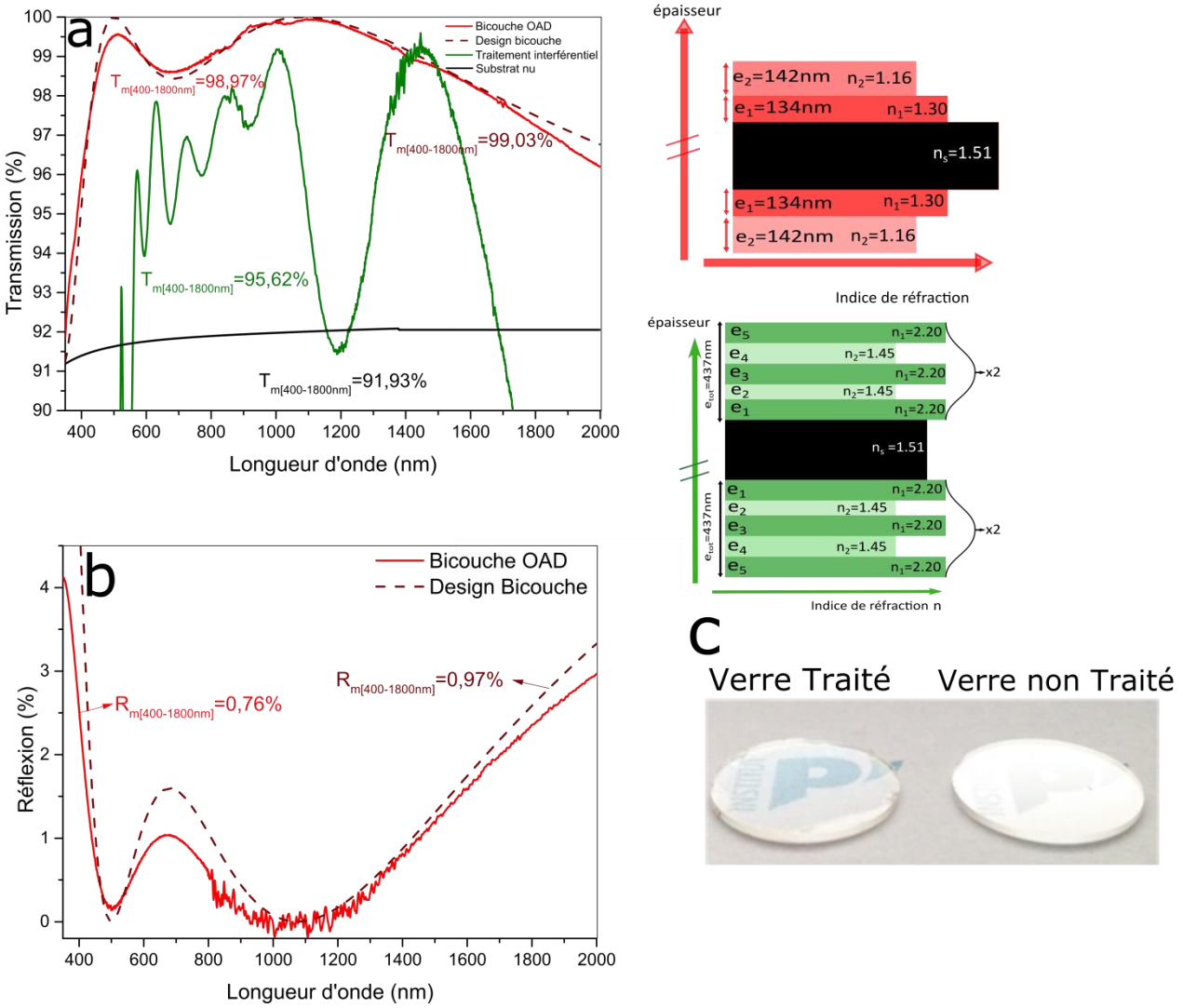

Figure 136 (a) Spectres de transmission de la bicouche OAD déposée sur verre bas indice. Cette bicouche est composée de SiO_2 déposé à α=65° selon les conditions 0,2µm_20°C_10Å/s_8tr/min et α=85° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min avec une rotation azimutale entre les deux couches de Φ=180° et son design optique associé ainsi que l'empilement multicouche interférentiel (b) Spectres de réflexion de l'empilement expérimental de la même bicouche OAD (c) Photo comparative avec traitement sur 2 faces de la bicouche OAD et sans traitement sur témoins en verre de 1 pouce.

Nous présentons à titre d'illustration une photographie prise proche de l'angle de Brewster (≈70°) de deux substrats en verre, l'un traité sur les deux faces par la bicouche OAD, l'autre non. La transparence du substrat traité témoigne de la qualité du traitement antireflet. Des performances similaires ont été démontrées par A. Sood *et.al* via cette même méthode [3].

L'influence de la direction de reprise de couche (Φ) sur les performances optiques a d'autre part été étudiée. Sur la Figure 137 deux traitements sur une face réalisés selon les mêmes conditions de dépôt sont comparés : Φ=180° dans un cas et Φ=0° dans l'autre. Au vu des deux spectres expérimentaux obtenus, sur cette bicouche OAD la direction de la reprise de couche n'a que peu d'influence. Il semble donc que au-delà des premiers stades de croissance, l'interface entre les couches et la croissance de la deuxième couche se font de façon similaire à Φ=180° et Φ=0°.

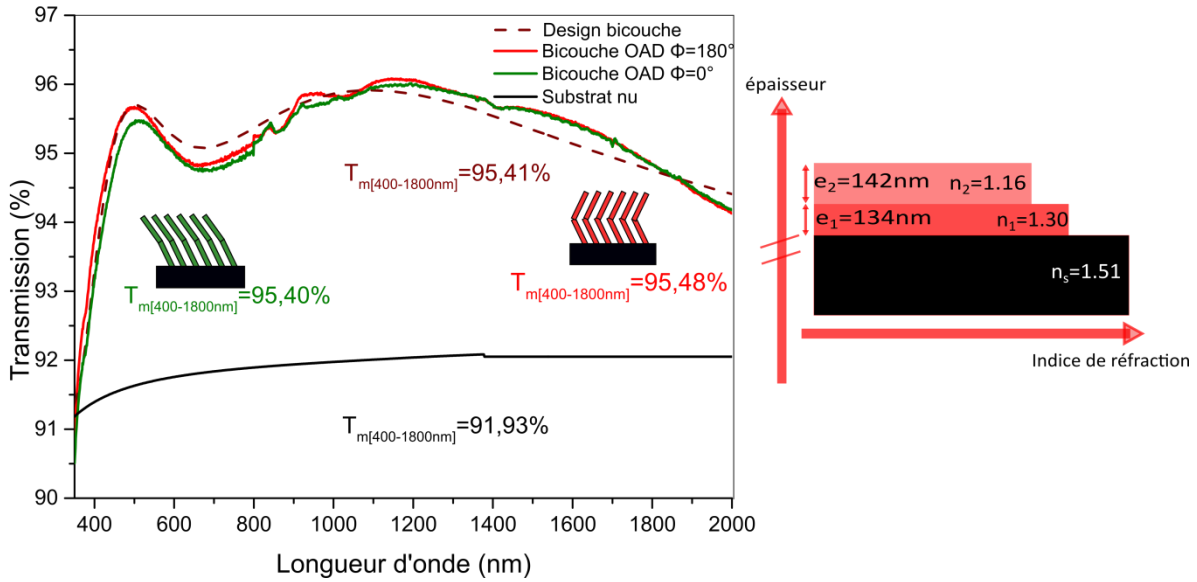

Figure 137 Spectres de transmission de l'empilement expérimental bicouche OAD la bicouche OAD composé de SiO_2 déposé à α=65° selon les conditions 0,2µm_20°C_10Å/s_8tr/min et α=85° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min avec une rotation azimutale entre les deux couches de Φ=180° et Φ=0° et leur design optique associé.

5.1.1.4 Simulation optique précise de l'empilement

Pour aller plus loin et comprendre les légers écarts de transmission avec le design initial nous avons caractérisé précisément la bicouche OAD à partir des mesures optiques.

5.1.1.4.a Simulation optique de la première couche

Les propriétés optiques de la monocouche de SiO_2 seule déposée à α=65° ont dans un premier temps été simulées. La procédure de simulation et le modèle optique utilisés sont ceux développés dans le §4.3.2. Les indices résultant de cette caractérisation, le modèle optique et le gradient de porosité associé sont présentés en Figure 138.a. En dépit d'une couche homogène recherchée, on note sur la Figure 138.c, un gradient de porosité s'étalant de 0% pour z=0 à pratiquement 30% pour z=e. La valeur de la porosité égale à 0 % pour z=0 explique la superposition des trois indices n_a, n_b et n_c à la valeur 1.47 (à λ=800nm), valeur relativement éloignée de la valeur visée égale à 1.30. Sur la Figure 138.c a été ajouté le niveau de porosité visé pour l'AR, c'est à dire la fraction volumique d'air nécessaire à introduire par OAD pour atteindre cet indice de n=1,30 à λ=800nm. Au niveau du substrat (z=0) la porosité est très inférieure à celle attendue mais on constate qu'en moyenne le niveau du gradient de porosité de la monocouche est légèrement en deçà du niveau visé mais reste somme toute tout à fait conforme aux attentes. Nous rappelons que ce gradient d'indice n'a que très peu d'influence sur le niveau de transmission de l'empilement (c.f §4.4) à partir du moment où son niveau moyen est respecté. D'autre part, conformément aux résultats présentés en §4.3.3 l'angle des colonnes déterminé est de β=25°, résultat en accord avec l'angle observé en MET (β=26°).

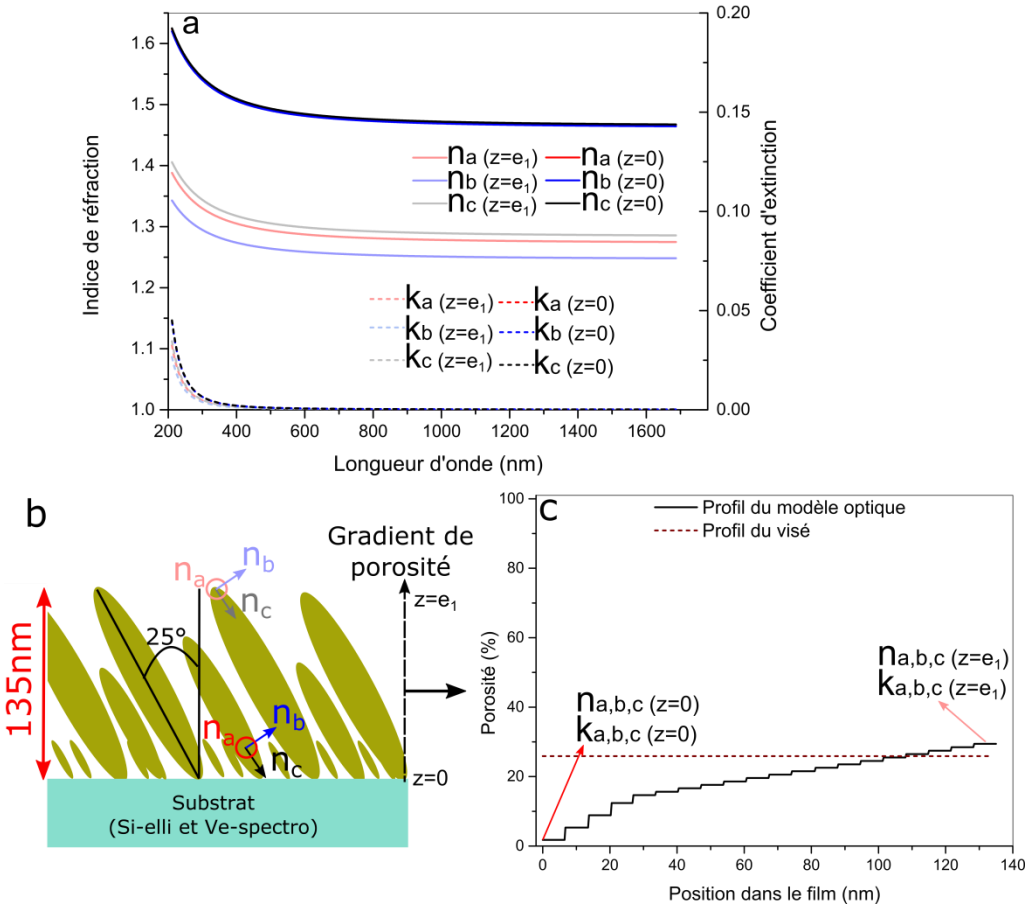

Figure 138 (a) Indices de la première couche de SiO_2 à z=0 et z=e (b) le modèle optique et (c) le gradient de porosité associé pour SiO_2 déposé par OAD à α=65° selon les conditions 0,2µm_20°C_10Å/s_8tr/min. Sur la figure (c) est adjoint le niveau de porosité visé.

5.1.1.4.b Simulation optique de la deuxième couche

Les propriétés optiques de la première couche sont conservées pour simuler dans un deuxième temps la bicouche OAD complète. On ajuste alors uniquement le modèle optique de la deuxième couche de SiO_2 déposé à α=85° sur la première couche OAD. La simulation est effectuée de façon identique à la simulation de la première couche c'est-à-dire selon la procédure décrite en §4.3.2. En Figure 139.a, b et c sont présentées les mesures spectrophotométriques et ellipsométriques de la bicouche OAD accompagnées des résultats des simulations obtenues avec le modèle schématisé en Figure 139.d.

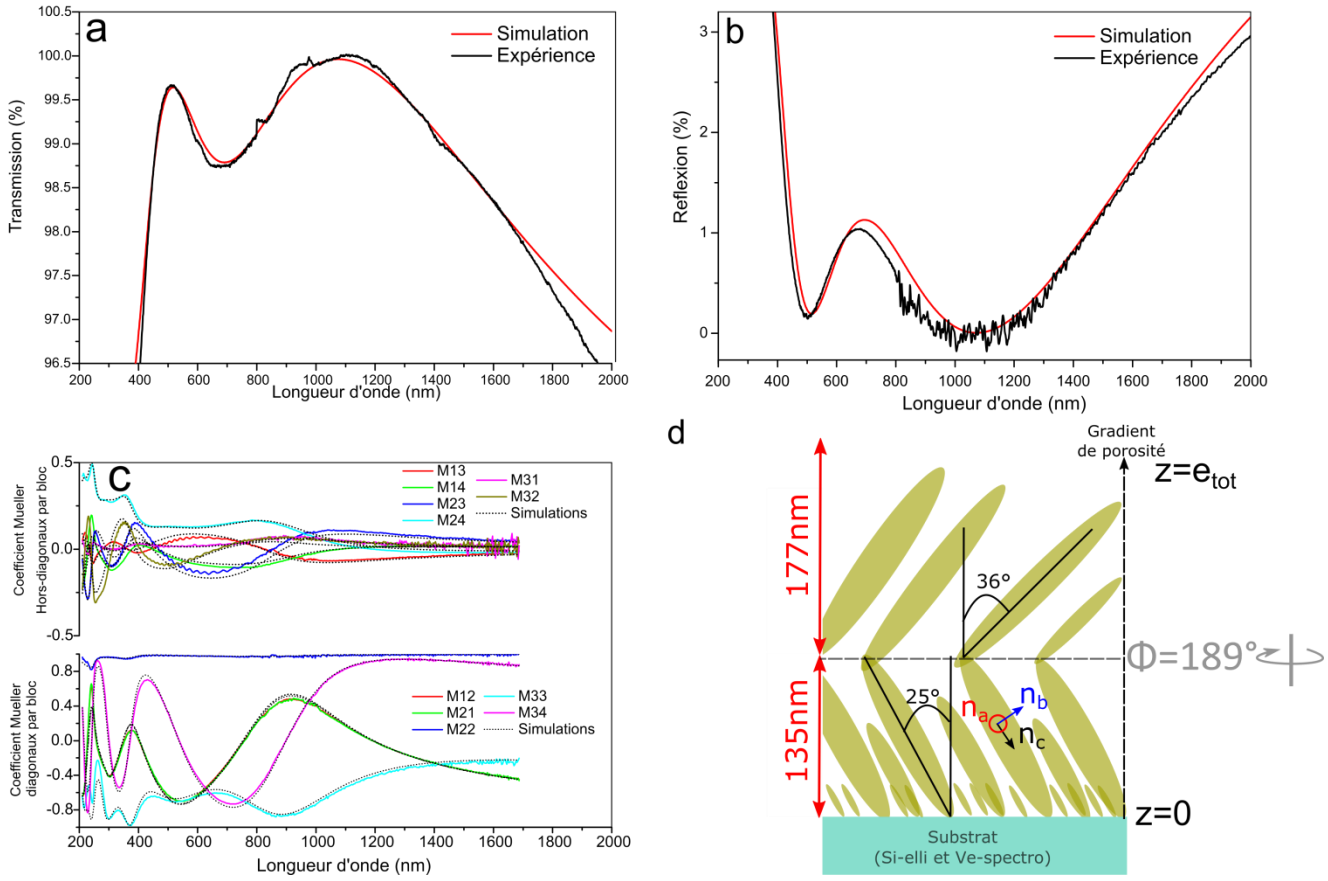

Figure 139 Spectre expérimentaux et simulés (a) de la transmission (b) de la réflexion (c) Matrice de Mueller déterminée par ellipsométrie généralisée à θ=65° et Φ=45° simulée à partir du modèle schématisé en (d). La bicouche OAD est constituée de SiO_2 déposé à α=65° selon les conditions 0,2µm_20°C_10Å/s_8tr/min et α=85° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min avec une rotation azimutale entre les deux couches de Φ=180°.

Le modèle utilisé permet de décrire efficacement les mesures optiques comme en témoigne la bonne correspondance entre les mesures et les simulations optiques. Via l'information sur l'anisotropie nous avons déterminé un angle β=36° pour la deuxième couche. Il est à noter que cet angle est plus faible que celui observé par MET (β=47°). Par ailleurs nous avons pu démontrer que l'axe optique de la deuxième couche n'est pas aligné en Φ sur celui de la première. Un écart ΔΦ=189° entre la première et la deuxième couche est relevé contre ΔΦ=180° attendu. Une amélioration significative de la MSE (environ 15%) est réalisée en prenant en compte cet écart. Bien qu'anecdotique pour la transmission de l'empilement, la possibilité d'accéder à cette valeur démontre toutefois la grande sensibilité de l'ellipsométrie généralisée. Concrètement ce léger écart peut s'expliquer par une légère désorientation de l'échantillon lors son placement à Φ=180° pour le dépôt de la deuxième couche par rapport au dépôt de la première, cet alignement étant effectué à l'œil.

Le gradient de porosité de l'ensemble de la bicouche extrait des modèles optiques des deux couches est donné Figure 140.a et comparé à celui évalué par reconstruction tomographique et à celui visé. La concordance des profils de porosité déterminés à partir de cette étude optique poussée et à partir de la to-

mographie MET (Figure 140.a) démontre la validité du modèle optique employé. D'autre part il est intéressant de noter que les épaisseurs des couches obtenues sont proches de celles du design et, qu'en moyenne, le niveau de porosité moyen de chaque couche est conforme au niveau visé (constant). Bien qu'ayant un impact faible sur la transmission dans le cas du SiO_2, la présence du gradient de porosité explique en partie les légers écarts observée avec le design optique.

Par ailleurs, les lois de dispersion de l'indice optique de la deuxième couche sont présentées en Figure 140.b pour $z=e_{1+\varepsilon}$, $z=e_{tot}$. L'information majeure de cette figure est le très faible niveau de l'indice obtenu pour $z=e_{tot}$ (n=1,03). Ce niveau d'indice est évidemment un résultat majeur pour l'utilisation de ces couches OAD. La possibilité d'obtenir des indices aussi faibles est très importante pour les performances d'un AR visant notamment à minimiser le contraste optique avec l'air (n=1).

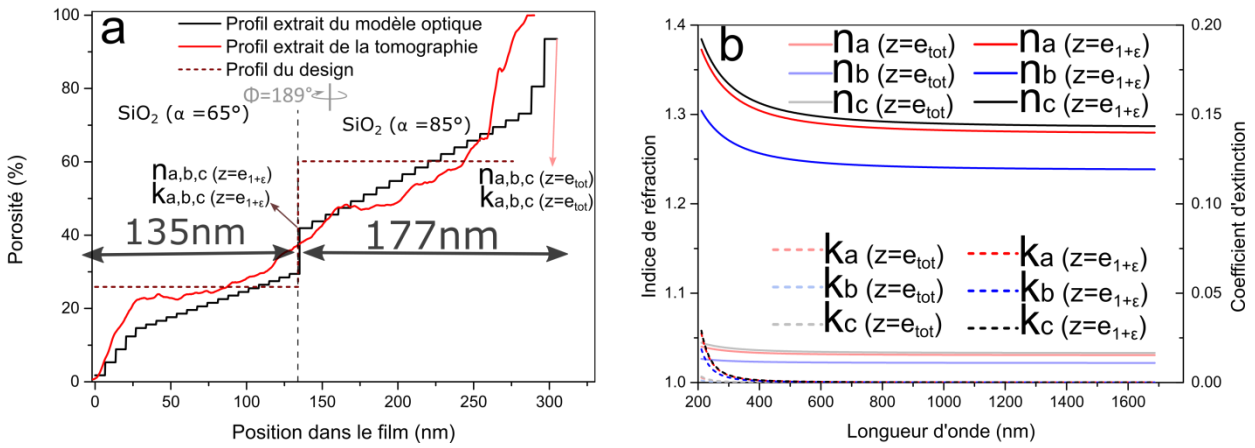

Figure 140 (a) Profil de porosité de la bicouche OAD déterminée par simulation optique et reconstruction tomographique Y est adjoint le niveau de porosité du design optique visé. (b) Indices optiques de la deuxième couche de la bicouche OAD.

5.1.1.4.c Diffusion et absorption

En utilisant la simulation FDTD sur la reconstruction tomographique (cf. §3.3.4) de la bicouche, la quantité de lumière diffusée par la structure a pu être déterminée et comparée aux pertes optiques mesurées (Figure 141). La similitude des deux courbes de la Figure 141 démontre que la majeure partie des pertes optiques a comme origine la diffusion et que par conséquent l'absorption est très faible.

En conclusion, l'ensemble des résultats de ces simulations permettent de mettre en avant que le léger écart de la transmission avec le design initial (Figure 136.a) est dû en partie à l'effet du gradient d'indice combiné avec une faible diffusion dans le domaine proche de l'UV.

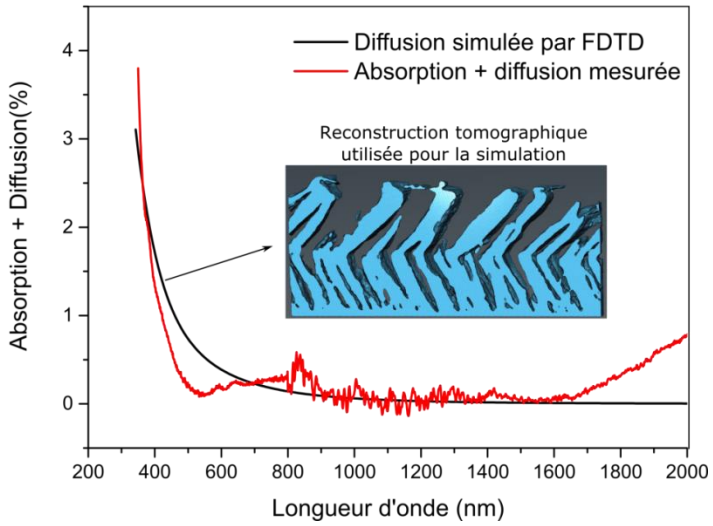

Figure 141 Spectre de perte optique expérimental et simulation de la diffusion par éléments finis à partir de la structure tomographique.

5.1.1.5 Pistes d'optimisation des performances de l'AR OAD

Les performances de la bicouche OAD obtenues étant très proches du design optique, il paraît compliqué de les améliorer. Pour augmenter sensiblement le niveau de transmission il serait vraisemblablement nécessaire de réaliser un empilement tricouche. Toutefois l'indice à respecter pour la couche finale (n=1,08) est très faible. Ceci augmentera probablement le niveau de diffusion du traitement du fait de l'épaisseur et de la rugosité plus élevées. D'autre part, comme discuté dans la section 5.4, les contraintes liées à l'industrialisation du traitement seront plus compliquées à obtenir sur un empilement tricouche que sur l'empilement bicouche du fait de l'ajout d'une couche très poreuse. Il nous apparait donc plus important d'optimiser les contraintes liées à l'industrialisation du traitement bicouche OAD que de chercher à améliorer les performances optiques.

5.1.1.6 Comparaison de l'AR OAD avec des AR à gradient d'indice continu (Moth's eyes)

Les traitements que nous avons réalisés par OAD sont à la frontière entre traitement AR interférentiel et traitement AR à gradient d'indice. La réalisation de nanostructures dont la section diminue progressivement du substrat vers le milieu extérieur permet de réaliser, par une augmentation constante de la porosité, un gradient d'indice continu. C'est notamment ce type de structure (Figure 142) que l'on trouve sur les yeux des papillons de nuits, d'où le nom de structures *Moth's eyes* (ME), qui leur offre l'avantage sélectif de mieux voir et de ne pas être vu par leur prédateur puisque réfléchissant peu de lumière [4]. Dans ce paragraphe, nous présentons une discussion détaillée visant à comparer les per-

formances d'AR obtenus par nanostructuration OAD et ceux obtenus par élaboration de nanostructures ME.

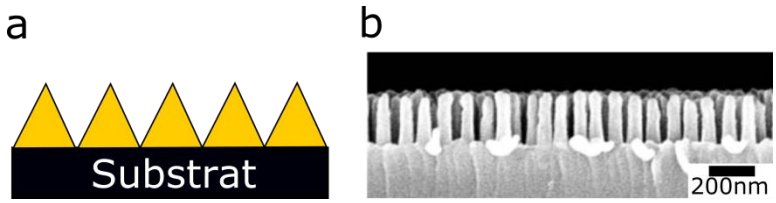

Figure 142 Représentation schématique de structure ME et micrographie MEB en vue transverse de ME obtenus dans[5]

5.1.1.6.a Comparaison des performances

En Figure 143.a sont comparés les spectres de transmission mesurés sur trois ME de différentes épaisseurs obtenus dans la référence [5] à celui obtenu pour la bicouche OAD. Aucune des structures ME présentées dans cet article ne permet d'obtenir une transmission moyenne supérieure à la bicouche OAD sur la gamme 400-1800nm. En effet, pour des épaisseurs trop petites le gradient ne permet pas la suppression de la réflexion pour les grandes longueurs d'ondes. Pour des épaisseurs plus importantes, une perte de signal est mesurée pour les courtes longueurs d'onde. Le meilleur niveau de transmission moyen de ces ME est obtenu pour une épaisseur de 780nm mais toutes ces structures ME souffrent de l'existence de pertes optiques. Celles mesurées sur les trois ME, présentées en Figure 143.b, témoignent d'une augmentation des pertes optiques avec leur épaisseur. Comparativement les pertes optiques de la bicouche OAD sont relativement faibles.

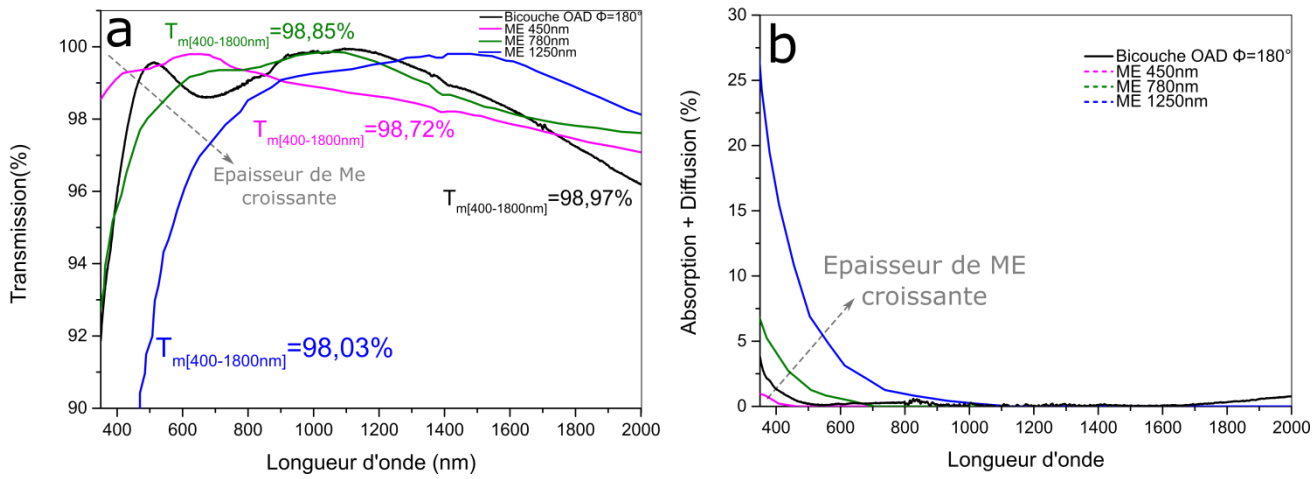

Figure 143 (a) comparaison des performances en transmission de structures ME extraites de [5] avec celle de la bicouche OAD (b) pertes optiques mesurées sur les mêmes structures ME

5.1.1.6.b Transmission théorique (sans pertes) des ME

Pour appréhender l'origine des pertes optiques des ME, les niveaux de transmission de gradients d'indice continus (ME) sur un substrat en verre ont été calculés via le modèle EMA et ce pour diffé-

rentes épaisseurs (Figure 144). Insistons ici sur le fait que ces transmissions peuvent être considérées comme optimales car calculées en négligeant les pertes optiques. Bien que ce ne soit pas vraiment le cas au vu de la coupe transverse présentée Figure 142.b, des motifs pyramidaux à base carrée ont été choisis pour simplifier les calculs (cet aspect ne joue pas un rôle prépondérant pour la discussion à suivre). Comme démontré dans le chapitre 1, augmenter l'épaisseur du traitement permet d'améliorer la transmission vers les grandes longueurs d'onde. En effet, l'épaisseur des structures ME a un rôle majeur sur le comportement en transmission dans le domaine du proche infrarouge mais n'a aucune influence sur le niveau transmission pour les courtes longueurs d'onde.

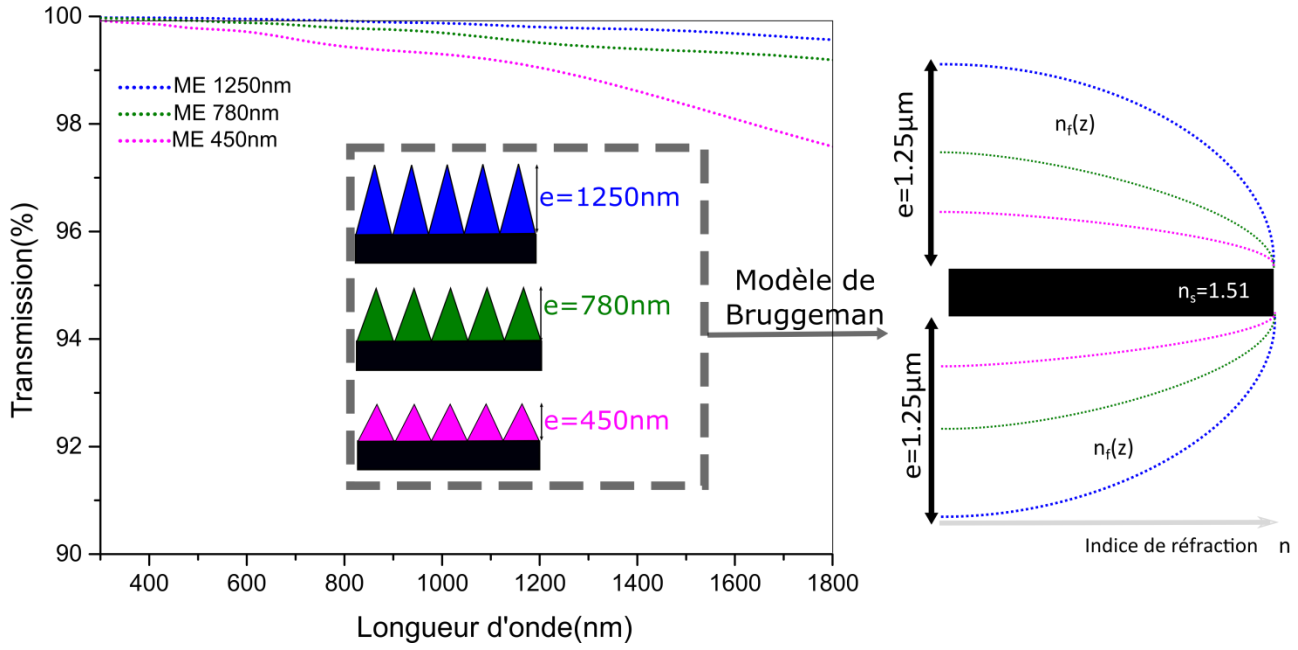

Figure 144 (a) Spectres de transmission d'AR à gradient d'indice continu (ME) (modèle EMA) pour différentes épaisseurs (b) gradients de porosité correspondants

5.1.1.6.c Structures ME et diffusion

Le modèle des milieux effectifs présenté en §3.4.2 fait fi des phénomènes de diffusion en considérant des structures dont les dimensions sont petites au regard de la longueur d'onde. Cependant comme démontré sur la Figure 143.b, augmenter l'épaisseur du traitement augmente l'amplitude des pertes optiques qui peuvent être potentiellement de la diffusion. Pour clarifier l'origine de ces pertes optiques, le niveau de diffusion des structures ME d'épaisseurs différentes a été évalué par FDTD. Comme pour le modèle optique du paragraphe précédent, les structures ont été établies à partir de motifs pyramidaux à base carrée (méthode présentée en §3.3.4). Pour coller au plus près aux mesures, la base de ces motifs a été approximée à partir de la vue transverse MEB présentée dans la référence [5]. Les résultats de ces simulations sont comparés à ceux de la référence [5] en Figure 145.a.

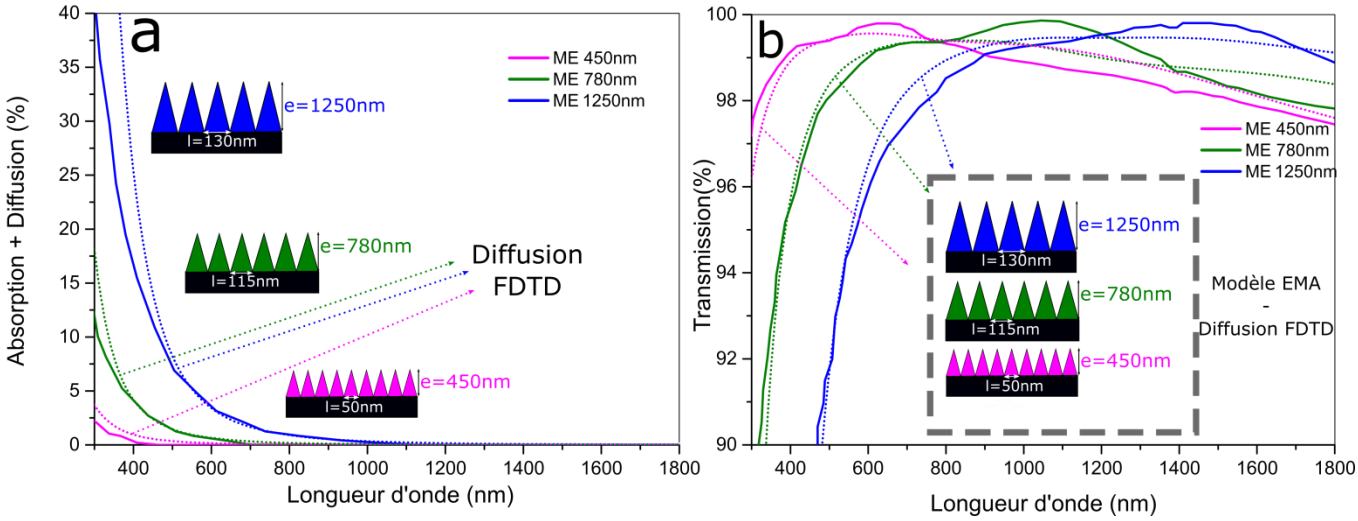

Figure 145 (a) Spectre de pertes optiques mesurés dans [5] comparée à la diffusion simulée par FDTD pour des motifs de base pyramidale (b) Comparaison des spectres de transmission mesurés dans [5] à la transmission simulée par modèle EMA auquel est soustraite la diffusion simulée par FDTD

La Figure 145.a témoigne d'un bon accord entre les pertes simulées par FDTD et les pertes mesurées. Fort de ce constat, cette diffusion simulée a été soustraite des spectres de transmission calculés pour les confronter à ceux mesurés sur les structures ME (Figure 145.b). L'accord entre les spectres simulés (avec pertes) et les spectres mesurés sur les structures ME plaide clairement pour des pertes optiques par diffusion ; les légers écarts subsistant entre les courbes pouvant provenir de motifs choisis qui sont pas tout à fait conformes. Ces observations sont également en accord avec les résultats présentés par Gonzalez *et al.*démontrant l'importance de la diffusion pour les ME dans le domaine infrarouge [6].

5.1.1.6.d Structures ME et diffusion

Partant du principe que le niveau de transmission de l'empilement bicouche OAD $T_{m[400\text{-}1800nm]}$ est égal à 99%, nous avons cherché à dégager les contraintes morphologiques à imposer aux ME pour leur conférer un niveau de transmission supérieur à celui de l'OAD (99%). La diffusion des structures ME est uniquement contrôlée par le ratio d'aspect r_a du motif défini par r_a = hauteur du motif/base du motif. Par simulation FDTD, le niveau de transmission des structures ME (motifs pyramidaux) a donc été calculé pour différentes valeurs de r_a et les résultats permettent de dégager les contraintes morphologiques à respecter pour obtenir un niveau de transmission supérieur à 99% (Figure 146). Sur cette figure nous avons choisi de représenter la valeur minimale de r_a en fonction de la base du motif pour avoir un niveau de transmission égal à 99%.

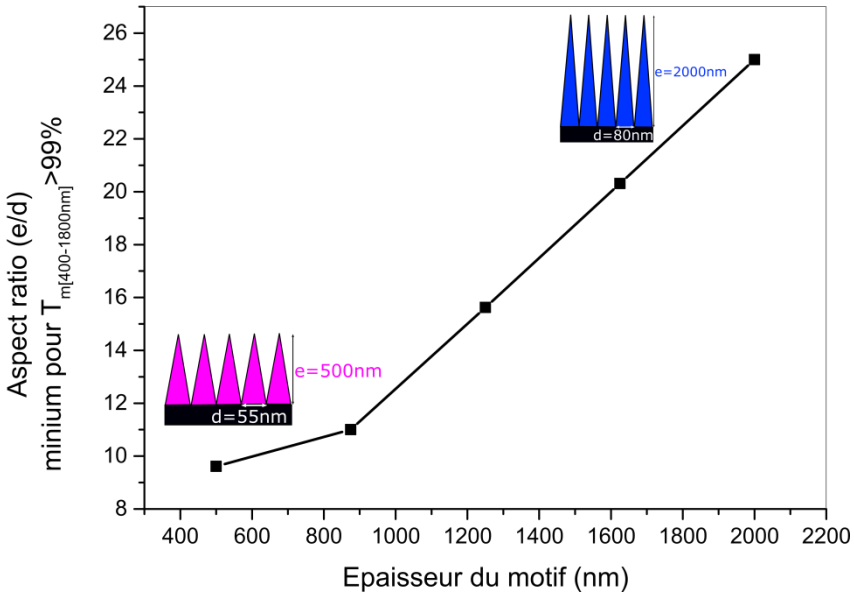

Figure 146 Évolution du ratio d'aspect minimal à obtenir en fonction de la base du motif pour obtenir un niveau de transmission égal à 99%. La structure ME considérée est à motif pyramidal et déposée sur deux faces d'un verre BK7

La Figure 146 démontre la nécessité d'augmenter l'aspect ratio lorsque l'épaisseur des ME augmente et ce pour compenser l'augmentation des pertes par diffusion. On note ainsi qu'un empilement ME de 2µm doit être réalisé avec un aspect ratio de 25 pour donner un niveau de transmission moyen aussi intéressant que le traitement bicouche OAD. Cette contrainte, relativement dure à réaliser expérimentalement, démontre l'intérêt des antireflets bicouches OAD réalisées dans le cadre de cette thèse.

5.1.2 Sur verre haut indice

5.1.2.1 Empilement bicouche

Le traitement AR bicouche a été réalisé en deux temps par dépôt OAD de TiO_2 et SiO_2. Nous avons déposé dans un premier temps une couche de TiO_2 à α=85° selon les conditions 0,355µm_200°C_2Å/s_16tr/min pour un indice visé de n_1=1.55 et une épaisseur visée de e_1=115nm. Après ouverture du bâti de dépôt, nécessaire pour changer l'angle de dépôt α, et une rotation azimutale de Φ=180° nous avons déposé une couche de SiO_2 à α=65° selon les conditions 0,245µm_200°C_10Å/s_8tr/min pour un indice visé de n_2=1.28 et une épaisseur visée de e_2=142nm. Les deux faces d'un substrat en verre S-NPH2 ont ainsi été traitées. Ce design est schématisé Figure 147.b. La caractérisation microstructurale et optique approfondie n'a pas été faite pour cet empilement mais sera présentée pour la tricouche ; la troisième couche revêtant un interêt supplémentaire par rapport à la bicouche étudiée sur verre bas indice.

Les spectres de transmission et réflexion de la bicouche OAD déposée sur les deux faces d'un substrat en verre S-NPH2 sont présentés en Figure 147 avec le design optique visé. Nous avons également ad-

joint à titre de comparaison le spectre de transmission obtenu dans le cas d'un traitement interférentiel multicouche composé d'un empilement de TiO_2 et SiO_2.

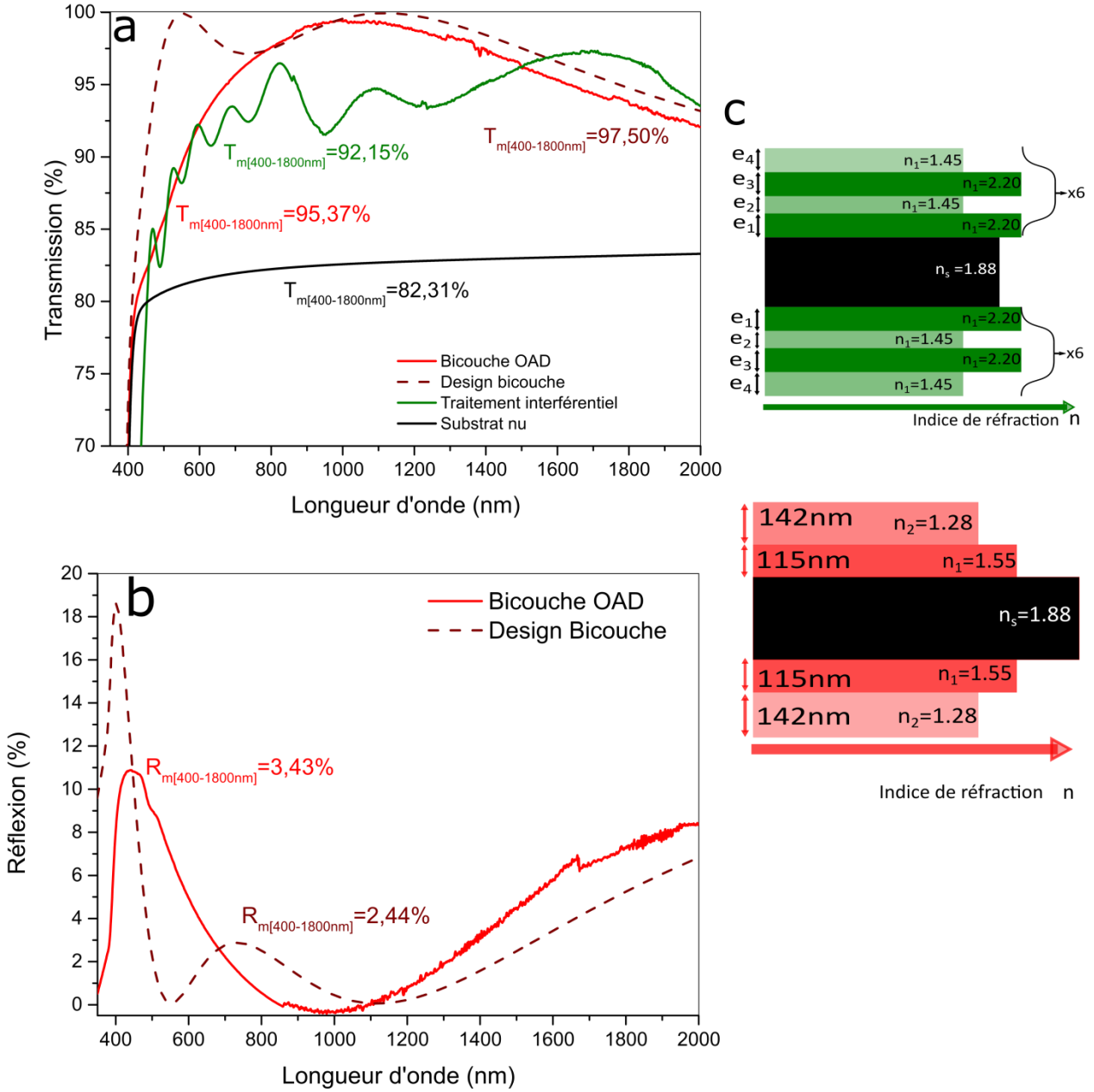

Figure 147 (a) Spectres de transmission de l'empilement expérimental bicouche OAD composé de SiO_2 déposé à α=75° selon les conditions 0,24µm_20°C_10Å/s_8tr/min et α=85° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min avec une rotation azimutale entre les deux couches de Φ=180° sur un substrat en verre S-NPH2 sur deux faces (b) Spectres de réflexion (c) design experimental visé et design de la multicouche interférentielle

L'empilement bicouche OAD réalisé démontre des performances optiques nettement supérieures (≈+3%) au traitement interférentiel sur la gamme étendue [400-1800nm]. Les performances de la bi-couche OAD sont relativement proches de celles du design initial pour des longueurs d'onde de 700nm à 2000nm. Toutefois en deçà on note un écart notable entre le design optique et le spectre obtenu. On remarque notamment l'absence de la deuxième interférence qui devrait caractériser la bicouche vers

500nm ainsi qu'un niveau de transmission plus faible que celui attendu. La diminution de transmission s'accompagne d'une augmentation de la réflexion.

5.1.2.2 Empilement tricouche

5.1.2.2.a Elaboration et motivation

L'étude en monocouche, présentée dans le chapitre 4, a permis de démontrer que les indices nécessaires à la réalisation d'un AR tricouche OAD sur verre haut indice sont plus élevés que ceux adaptés au verre bas indice. Ces indices sont donc accessibles y compris celui en contact du milieu ambiant.

Dans le but d'améliorer les performances optiques de l'AR bicouche, nous avons donc envisagé l'élaboration d'un AR tricouche OAD composé d'une couche de TiO_2 et de deux couches de SiO_2. La couche de TiO_2 a été déposée à α=85° selon les conditions 0,43µm_200°C_2Å/s_16tr/min pour un indice visé de n_1=1.63 et une épaisseur visée de e_1=95nm. Puis après ouverture du bâti de dépôt, nécessaire pour changer l'angle, et une rotation azimutale de Φ=180° nous avons déposé une couche de SiO_2 à un angle de α=75° selon les conditions 0,24µm_200°C_10Å/s_8tr/min pour un indice visé de n_2=1.39 et une épaisseur visée de e_2=108nm. Pour finir après une nouvelle rotation azimutale de Φ=180° nous avons déposé une couche de SiO_2 à un angle de α=85° selon les conditions 0,4µm_200°C_10Å/s_8tr/min pour un indice visé de n_3=1.18 et une épaisseur visée de e_3=144nm. Nous avons effectué ce dépôt sur une seule face d'un substrat en verre S-NPH2 et nous y avons adjoint un substrat en silicium pour les observations microscopique et ellipsométriques. Par rapport à la bicouche sur verre bas indice (§5.1), cette étude revêt deux intérêts nouveaux (outre la performance) : la troisième couche visant des indices faibles, et l'interface entre deux matériaux OAD de natures différentes.

5.1.2.2.b Comparaison des performances optiques de la bicouche et tricouche OAD sur une face

Pour comparaison, les spectres de transmission de la bicouche et de la tricouche OAD obtenu pour un traitement sur une face d'un verre S-NPH2 sont présentés en Figure 148 accompagnés de leurs designs optiques respectifs.

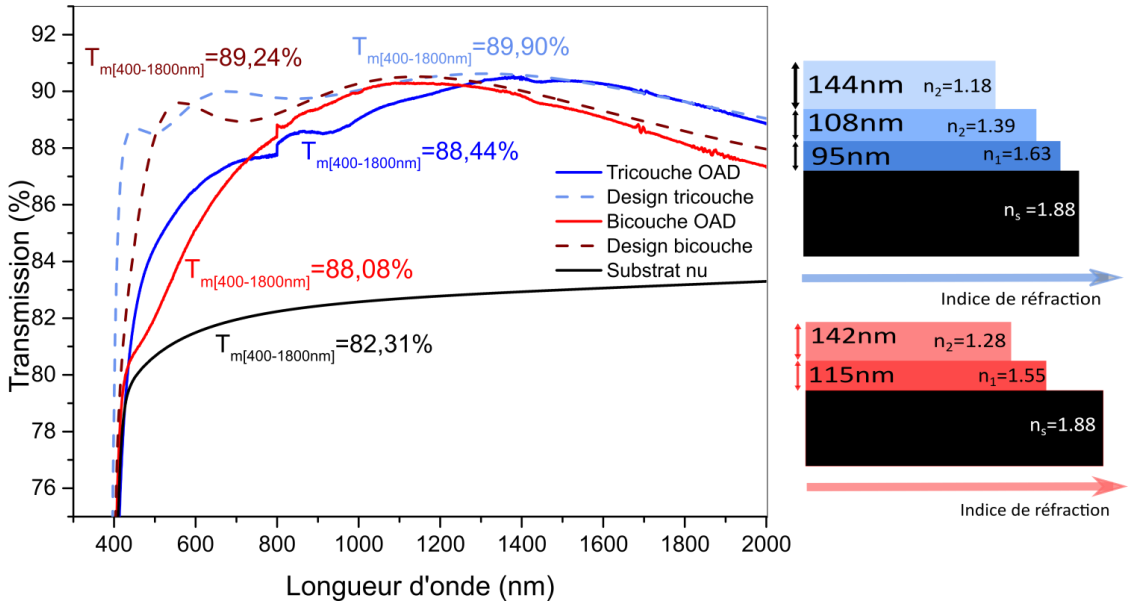

Figure 148 Spectre de transmission de l'empilement bicouche et tricouche OAD déposés sur verre SNPH2 sur une face décris accompagnés de leurs designs optiques respectifs

Ainsi, les niveaux de transmission obtenus sont sensiblement les mêmes pour la tricouche et la bicouche. L'ajout d'une couche supplémentaire a permis l'amélioration du niveau de transmission dans le domaine de l'infrarouge par rapport à la bicouche. Toutefois, contrairement au design optique, cette couche supplémentaire n'améliore que très sensiblement le niveau de transmission dans le domaine du visible. Cependant, parce qu'elle constitue un challenge supérieur à celui la bicouche, c'est la tricouche que nous avons choisie d'étudier de manière plus poussée.

5.1.2.2.c Caractérisation microstructurale

La micrographie STEM obtenue sur la tricouche OAD est présentée en Figure 149. Le profil des fractions atomiques de Silicium, Titane et Oxygène déterminés par EDX en HAADF y est adjoint.

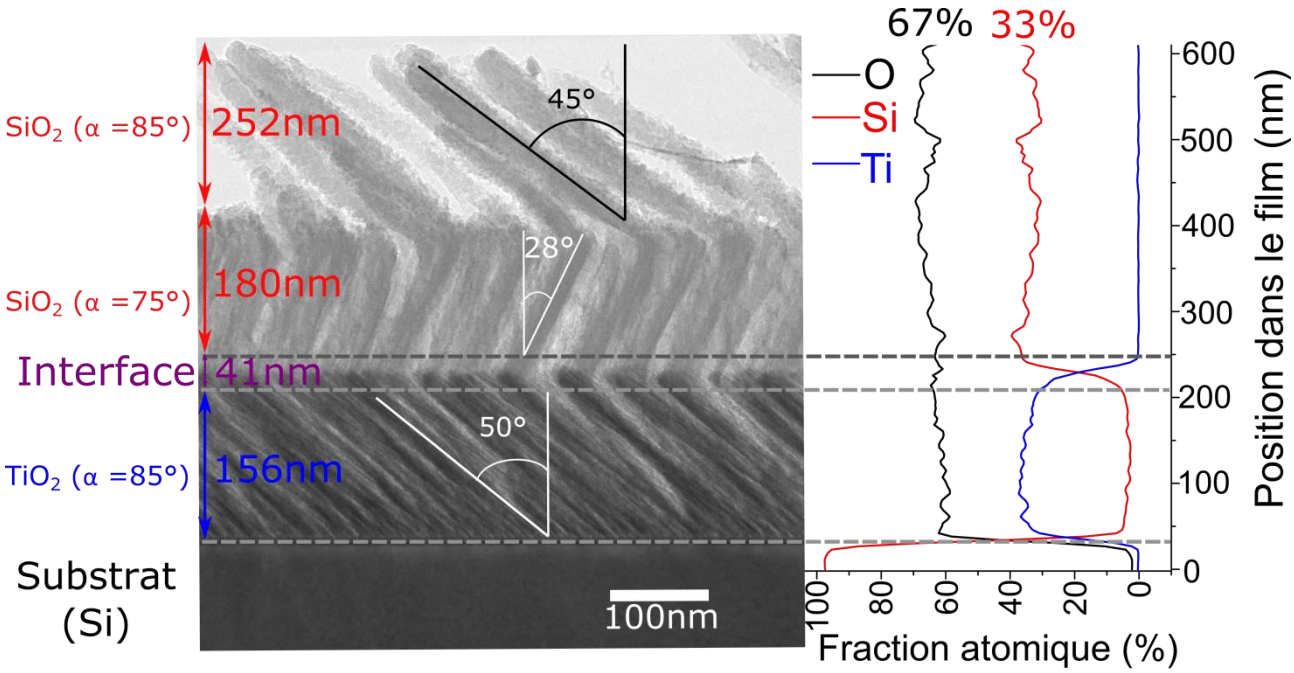

Figure 149 Micrographie TEM conventionnel en champ clair de la tricouche déposée sur substrat en silicium. Le profil de concentration élémentaire en fonction de la profondeur déterminé par EDX est précisé à droite.

Cette micrographie démontre que le sommet des colonnes de TiO_2 ne constitue pas des sites de nucléation pour la croissance des colonnes de SiO_2. Une zone de mélange des deux espèces chimiques (intermixing) est ainsi observée. Ce comportement est confirmé par la cartographie EDX qui démontre la présence d'une zone d'interface entre le TiO_2 et le SiO_2 d'environ 41nm. A l'inverse, les colonnes de SiO_2 de la troisième couche se développent sur le sommet des colonnes de la couche inférieure (de même nature) comme déjà observé dans le cadre de la bicouche OAD (Figure 134).

5.1.2.2.d Simulation optique poussée

Par une procédure similaire à celle présentée en §5.1.1.4, les propriétés optiques de l'empilement tricouche ont été étudiées couche après couche. La couche d'interface TiO_2/SiO_2 mise en évidence lors de l'étude MET a été ajoutée au modèle optique via un mélange de TiO_2, de SiO_2 et d'air à l'interface TiO_2/SiO_2. Le résultat des simulations réalisées sur l'empilement complet est présenté en Figure 150 accompagné du modèle optique obtenu et de la coupe transverse MET (pour confrontation).

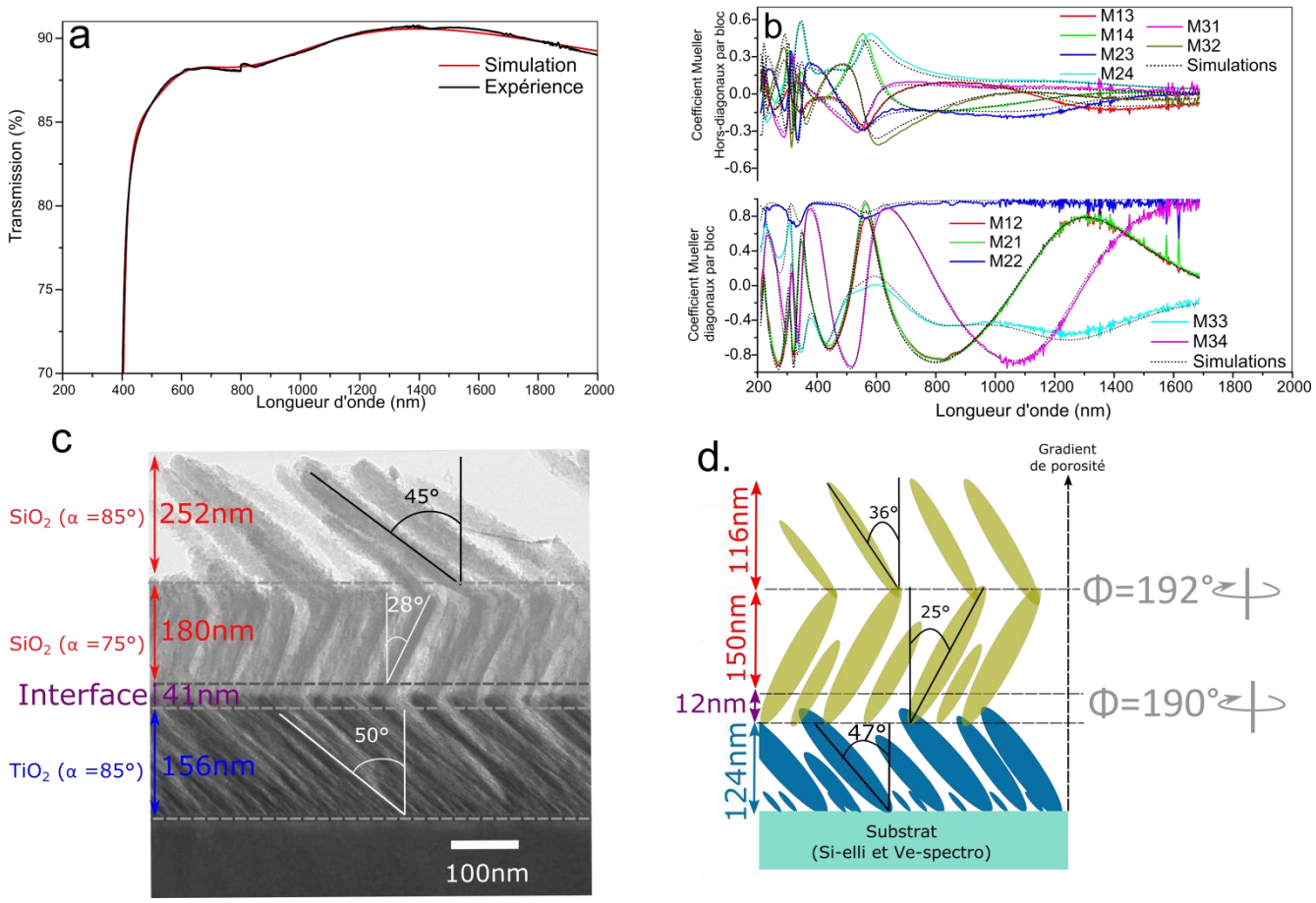

Figure 150 Spectres expérimentaux et simulés (a) de la transmission (b) des coefficients de la matrice de Mueller déterminée par ellipsométrie généralisée à θ=65° et Φ=45° (c) coupe transverse observée en MET (d) modèle extrait de l'étude optique

La concordance entre la simulation et les nombreuses mesures expérimentales atteste de la qualité du modèle utilisé pour décrire l'empilement tricouche. Le modèle optique obtenu (Figure 150.d) rend notamment compte des angles β des colonnes des différentes couches. Dans le cas de la deuxième couche, comme pour la première, l'angle obtenu par simulation optique est très proche de angle observé en MET. D'autre part le modèle optique témoigne d'une couche d'interface de 12nm contre les 41nm estimés au MET. Pour simplifier le modèle optique, les fractions volumiques au sein de cette couche d'interface ont été supposées constantes alors que le MET semble démontrer (Figure 149) qu'un gradient de composition existe. Cette différence d'interprétation peut être à l'origine de l'écart d'épaisseur de cette couche d'interface extraite par chacune des techniques.

Les épaisseurs des deux premières couches déterminées optiquement sont par contre similaires à celles observées en MET alors que l'épaisseur de la troisième couche est environ deux fois plus faible. Pour résumer et comparer les écarts de performances par rapport au design optique, les gradients de porosité et d'indice optique sont présentés respectivement en Figure 151.a et b et comparés à ceux visés par le design de la tricouche OAD.

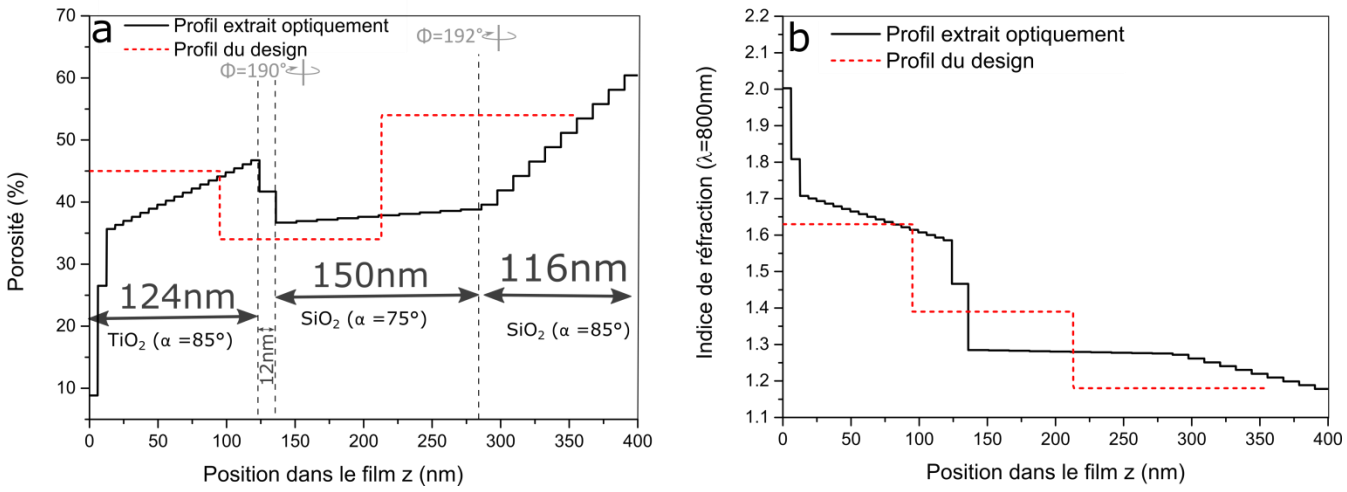

Figure 151 Indices de la deuxième couche de SiO_2 déposée par OAD à α=75° (a) de la troisième couche de SiO_2 déposée par OAD à α=85° (b) et le gradient de porosité auquel est adjoint le profil de porosité du design optique (c) pour l'empilement tricouche OAD

La Figure 151.a montre que les niveaux de porosité observés sont en valeur moyenne relativement corrects par rapport aux attentes du design. Il en résulte, qu'en moyenne, les indices obtenus sont relativement proches des indices visés (Figure 151.b). Toutefois les monocouches OAD présentent un gradient de porosité assez important notamment la couche de TiO_2 (c.f §4.4.3) et la dernière couche de SiO_2. Ces gradients, notamment celui de la couche de TiO_2, expliquent partiellement l'écart observé entre le design et la transmission expérimentale de l'AR. Une autre origine possible est l'épaisseur réelle des monocouches constituant l'empilement AR. Elles sont plus importantes que celles du design (Figure 151.a et b) et ces écarts contribuent également à la faiblesse du niveau de transmission vers les courtes longueurs d'ondes (Figure 148).

5.1.2.3 Comparaison des pertes optiques bicouche et tricouche OAD

Pour finir, les spectres des pertes optiques de la bicouche et de la tricouche OAD déposées sur verre SNPH2 sont présentés en Figure 152.

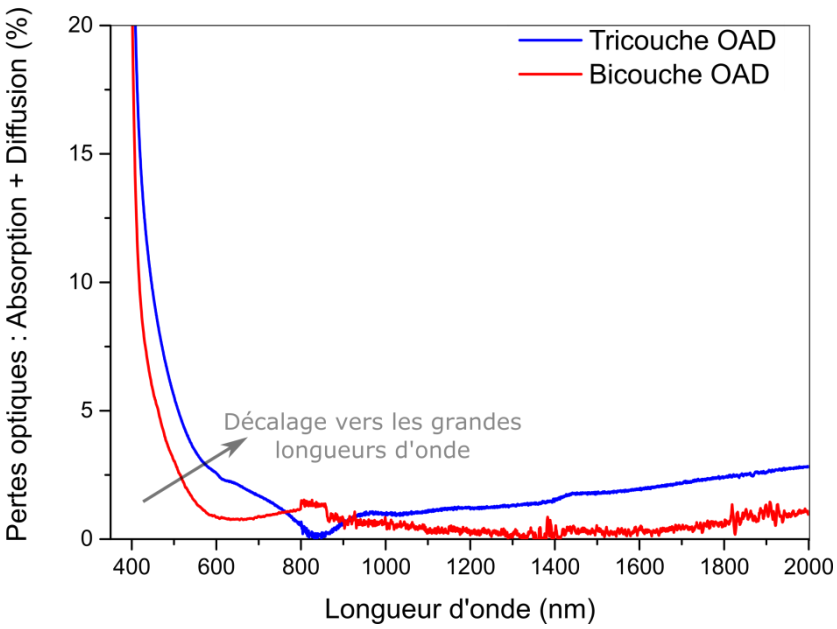

Figure 152 Spectres des pertes optiques mesurés pour les empilements bicouches et tricouches OAD déposés sur une face du SNPH2

On observe ainsi d'une part que les pertes optiques ne sont pas négligeables d'autant que sur la Figure 152 on ne considère qu'une face traitée et d'autre part que l'ajout d'une couche a augmenté les pertes optiques aux courtes longueurs d'onde. Cette augmentation témoigne plus précisément d'une diffusion accrue entre la bicouche et la tricouche puisque le SiO_2 n'a à priori aucune raison de perdre son caractère transparent dans cette gamme spectrale (pas d'absorption).

En résumé, l'écart entre les performances mesurées sur la tricouche et celles du design vient des effets combinés des écarts d'épaisseurs entre les monocouches réelles et visées, du gradient d'indice au sein des monocouches notamment du TiO_2 et enfin de la diffusion.

5.1.2.4 Pistes d'optimisation des performances de l'AR OAD

Au vu du chapitre précédent (§5.1.2.3), la piste d'optimisation la plus aisée est le réajustement des épaisseurs pour s'approcher au mieux du design initial. Le gradient dans les monocouches OAD notamment celle du TiO_2 est plus délicate à aborder puisque inhérent à la technique de dépôt. Dans ce cas de figure, il est préférable de s'adapter à ce gradient et de chercher à optimiser un nouveau design optique en présence de ce gradient. Le nouveau design optique obtenu en actant la présence du gradient d'indice obtenu sur la monocouche de TiO_2 déposé par OAD à α=85° est donné Figure 153.a accompagné d'une comparaison de performances Figure 153.b.

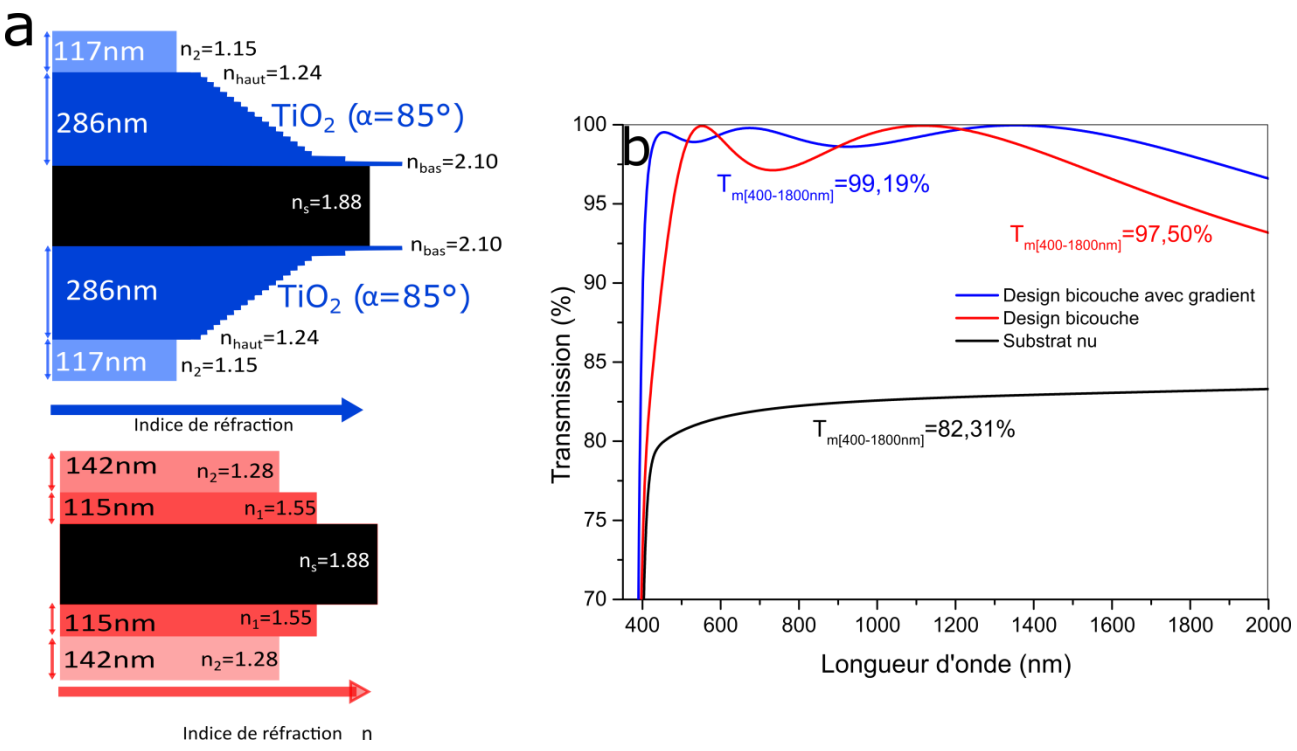

Figure 153 (a) design recalculé tenant compte du gradient naturel de la monocouche OAD de TiO_2 déposée à α=85° comparé au design initial de la bicouche (b) Performances en transmission associées

En prenant en compte le gradient d'indice de TiO_2 et après ajustement de l'épaisseur et de l'indice de la deuxième couche il est ainsi possible d'obtenir une transmission moyenne théorique de 99.28% sur la gamme [400-1800nm]. Ceci constituerait une amélioration d'environ 1.75% de la transmission par rapport au design bicouche sans prise en compte du gradient de la couche TiO_2. Cependant, cette nouvelle approche tend à augmenter l'épaisseur de la couche de TiO_2 et l'épaisseur totale du traitement, ce qui risque d'augmenter la diffusion par rapport au traitement bicouche initial. Un compromis est probablement à trouver entre ces deux options. Toutefois, il est à noter que par amélioration des processus de croissance, utilisant un mouvement de rotation azimutal in-situ, les pertes par diffusion peuvent potentiellement être atténuées [7].

5.3 Traitement AR infrarouge sur silicium

5.3.1 Elaboration de la bicouche et observations chimiques

Le traitement AR bicouche a été réalisé en deux temps par dépôt OAD de Ge et dépôt classique de MgF_2. Dans un premier temps une couche de Ge à un angle de α=65° a été déposée selon les conditions 0,828µm_20°C_10Å/s_16tr/min pour un indice visé de n_1=2.52 et une épaisseur visée de e_1=427nm. Après ouverture du bâti de dépôt, nécessaire pour changer l'angle α, une couche de MgF_2 de manière classique (α=0°) a été déposée selon les conditions 0,78µm_200°C_10Å/s_8tr/min pour un

indice visé de n_2=1.37 et une épaisseur visée de e_2=780nm. Ce design visé sera confronté au modèle extrait des mesures optiques en Figure 155, pour plus de clarté nous invitons le lecteur à s'y reporter. Le dépôt en surface d'une couche dense, donc d'encapsulation, offre un double avantage : une protection mécanique et chimique. Les deux faces d'un substrat en silicium ont ainsi été traitées pour les mesures spectrophotométriques et ellipsométriques. Un wafer de silicium a été placé lors du dépôt de la deuxième face pour réaliser les observations MET.

Les caractérisations de microscopie électronique en transmission (MET) réalisées sur cette bicouche se sont révélées riches d'enseignement. Une micrographie MET conventionnelle en champ clair de la bicouche est tout d'abord présentée sur la Figure 154-a accompagnée des clichés de diffraction en aire sélectionnée obtenues dans les différentes zones caractéristiques. Celles-ci confirment le caractère amorphe de la couche de Ge et le caractère polycristallin du MgF2. Les cartographies élémentaires STEM-EDX (100x100 pixels, 100 ms/pixel, dispersion en énergie de 5 eV/canal sur 4000 canaux, avec correction de dérive) acquises au voisinage de l'interface Ge/MgF_2 et l'image HAADF correspondante sont données la Figure 154-b. D'autre part, l'acquisition et l'analyse quantitative des spectres EDX (en suivant la procédure mentionnée au Chapitre 4) fournit des informations de composition pertinentes sur la bicouche (Figure 154.c). A l'instar des mesures réalisées sur les monocouches (§4.2.4.3) l'analyse EDX démontre que les nanocolonnes formées par OAD, qu'elles soient enterrées ou non, sont sujettes à l'oxydation. Le rapport atomique O/Ge=54/46 obtenu, intermédiaire entre celui du Ge et celui du composé de GeO_2, est une conséquence de la concentration inhomogène en profondeur de la structure cœur (Ge) /coquille (GeO_2). La préparation de l'échantillon de microscopie pourrait également générer une oxydation supplémentaire. En ce qui concerne la couche 2, on peut noter que le rapport atomique F/Mg est très proche de la stœchiométrie attendue. Une autre observation intéressante concerne l'interface Ge/MgF_2. La Figure 154.b témoigne de l'insertion de MgF_2 dans les porosités de la couche OAD de Ge. L'épaisseur de cette couche d'interface, constituée d'un mélange de Ge et MgF_2 est estimée à 50nm.

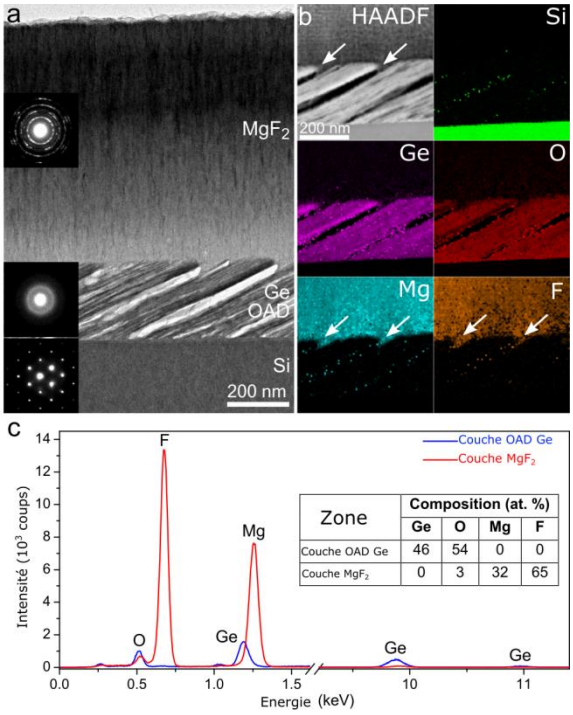

Figure 154 (a) Micrographie MET en champ clair de la bicouche sur Si, les inserts correspondent aux clichés de diffraction des différentes zones. (b) Analyse STEM-EDX de la bicouche OAD à l'interface Ge OAD/MgF_2. Les micrographies HAADF et les cartographies des éléments associés sont présentés. (c) Spectres EDX réalisés sur la couche inférieure et supérieure et composition atomiques associés.

5.3.2 Performances optiques et simulations poussées de l'AR OAD

Les performances optiques de la bicouche OAD sont comparées en Figure 155 au design optique et au spectre de transmission d'un AR multicouche interférentiel par THOR LABS[8]. Bien que le niveau de transmission de l'AR formé d'une simple bicouche OAD présente un bon niveau de transmission moyenne de 98,56% sur la gamme [3.7-4.8µm], il est plus faible que le design visé (99,97%) et légèrement inférieur au niveau de transmission moyen de l'AR commercial.

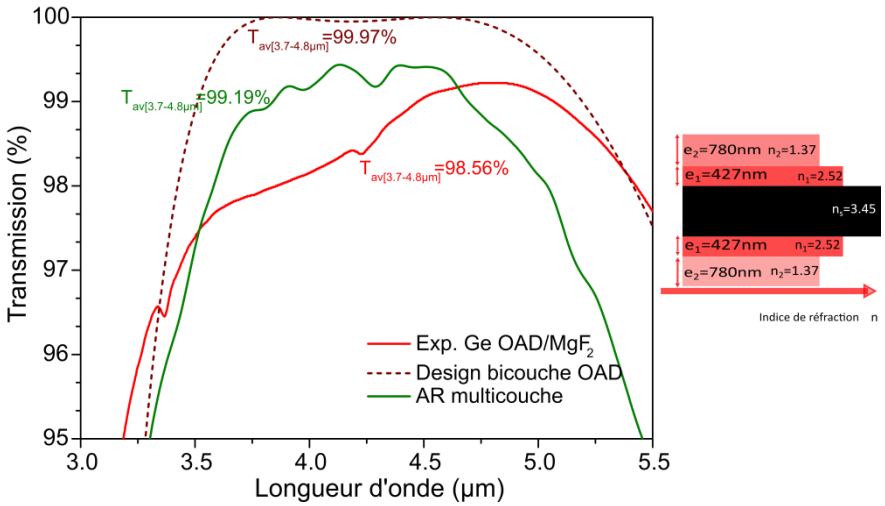

Figure 155 Spectres de transmission de l'empilement bicouche Ge OAD/MgF_2 auquel est adjoint le spectre de l'empilement interférentiel classique par THOR LABS[8] et le design optique visé.

Pour expliquer ces résultats, des simulations poussées des mesures ellipsométriques et spectrophotométriques ont été entreprises en ciblant préférentiellement le comportement majeur mis en évidence sur ces monocouches OAD de Ge (§4.3.5.1) : les phénomènes de pollution. Pour simplifier l'étude, les mesures d'éllipsométrie ont été réalisées selon une direction incidente appartenant au plan de section principale du film. Le film peut alors être considéré isotrope et l'ellipsométrie classique peut être utilisée. D'autre part, comme pour les monocouches de Ge, le gradient de porosité est négligé dans la couche OAD de Ge.

La Figure 156 fait donc état de la simulation de la transmission expérimentale (Figure 156.a) et de la simulation des angles ellipsométriques ψ et Δ (Figure 156.b) mesurés pour deux angles d'incidences (65° et 75°). A noter que, pour une meilleure description du modèle, la gamme spectrale choisie pour ces simulations [2-13µm] est bien supérieure à celle visée pour les performances [3.7-4.8µm]. La Figure 156.a témoigne des phénomènes de pollution déjà mis en évidence lors de l'étude des monocouches (§4.3.5.1) ; phénomènes bien simulés par le modèle optique.

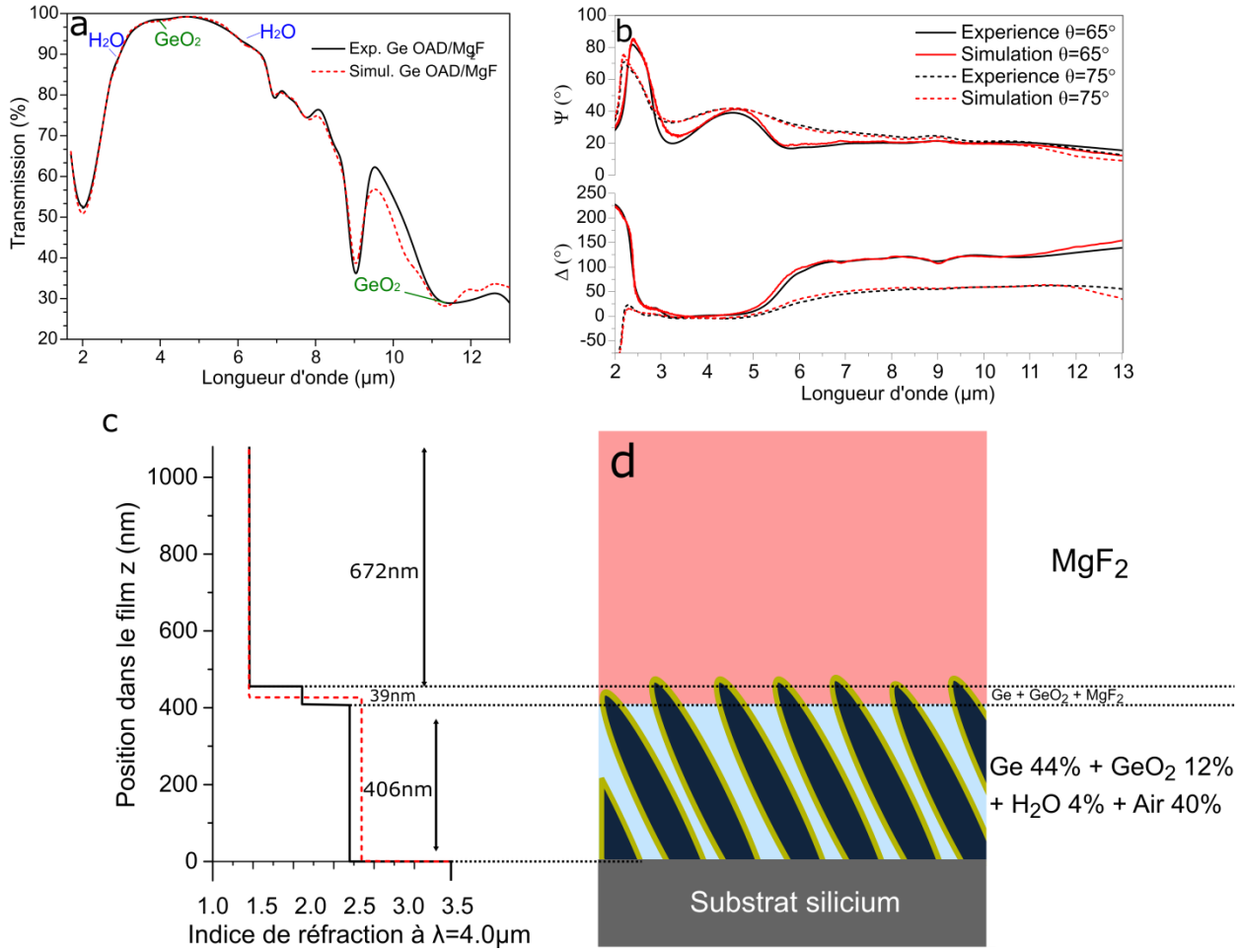

Figure 156 Etude optique de l'empilement bicouche Ge OAD/MgF_2 (a) Comparaison des spectres de transmission expérimentale et simulé (b) Mesures et simulations ellipsométriques à θ=65° et 75° (c) Gradient d'indice extrait et visé (d) Schéma du modèle optique avec fractions volumiques estimées dans chaque couche

Le meilleur accord entre le modèle optique et les mesures optiques est obtenu lorsque les fractions volumiques de la couche de Ge OAD sont égales à 44% de Ge, 40% d'air, 12% de GeO_2 et 4% d'eau. Le pourcentage d'eau au sein de la monocouche OAD de Ge élaborée dans les mêmes conditions étant de 12% (§4.3.5.2), nous pouvons noter que le recouvrement par la couche "dense" de MgF_2 permet de diminuer ce pourcentage d'une valeur de 12% sans recouvrement à 4% avec recouvrement. D'autre part, conformément aux observations MET, le modèle optique établi sur la bicouche permet de mettre en évidence une couche d'interface entre le Ge OAD et le MgF_2 de 39nm (légèrement plus mince que celle estimée au MET).

Les Figure 156.c et 23.d résument l'ensemble des données du modèle optique et notamment le profil d'indice en z de la bicouche. Ces figures peuvent maintenant être discutées en regard du design visé (Figure 156.d) pour donner des explications à l'écart entre le niveau de performance obtenu et visé. Le fait le plus marquant et qui impacte le plus les performances est celui des pollutions : la présence d'eau et de GeO_2 dans la couche OAD de Ge sont à l'origine de pertes optiques par absorption ; pertes qu'il faudra à l'avenir chercher à éviter (c.f paragraphe suivant §5.3.3). D'autre part, le modèle optique témoigne de petits écarts par rapport au design : indice un peu faible du Ge OAD et écart significatif de l'épaisseur de MgF_2. Ces petites imperfections, provenant probablement de problèmes de calibration, peuvent être assez facilement corrigées. Enfin, le modèle optique n'intégrait pas la couche d'interface mise en évidence par les études microstructurales, chimiques et optiques. Il sera assez difficile de s'affranchir de cette couche d'interface mais les performances sont assez peu impactées par sa présence.

5.3.3 Pistes d'optimisation de l'AR OAD

Trois pistes d'amélioration de l'AR OAD dans le domaine [3.7-4.8µm] pourraient être envisagées : i) réajustement de l'indice de la couche de Ge OAD et de l'épaisseur de la couche de MgF_2 (c.f paragraphe § 5.3.2)) ii) réalisation d'une tricouche OAD plutôt qu'une bicouche iii) atténuation voire élimination des pollutions chimiques. Comme déjà signalé, la piste i) est assez facilement exploitable et un travail de calibration doit être entrepris pour parfaire les indices et les épaisseurs de la bicouche. La piste ii) présente un avantage très limité du fait de l'excellence des performances théoriques de la bicouche dans ce domaine spectral (99.97%). En conclusion, la piste la plus prometteuse d'amélioration de la bicouche est la réduction voire l'élimination des pollutions chimiques à l'origine de pertes optiques par absorption (piste iii)).

Pour confirmer et évaluer l'influence de l'eau sur les propriétés optiques de la bicouche, la transmission optique a été étudiée lors d'un recuit sous vide à 200°C de la bicouche OAD recuite (Figure 157). L'évolution de cette transmission a ainsi été suivie en fonction du temps de t=0 à t=5h et une réduction progressive du pic d'absorption de l'eau avec le temps est mise en évidence au cours du recuit. L'origine

de ce comportement est la désorption de l'eau présente dans l'empilement bicouche Ge OAD/MgF_2. L'évolution en cours de recuit de cette fraction volumique d'eau, déterminée via des simulations de ces différents spectres (Figure 157.b) démontre qu'il est possible de diminuer cette fraction d'une valeur de 4% à t=0 à 0.66% à t=5h. Cette diminution s'accompagne d'une augmentation du niveau de transmission de la bicouche Ge OAD/MgF_2 passant d'une valeur moyenne de 98.64% à une valeur de 99.05%. Ceci confirme l'importance de l'eau sur le niveau de transmission final et donc l'importance de ce recuit. Malheureusement, après remise à l'air de l'échantillon, l'eau évaporée par recuit est réabsorbée dans l'empilement du fait d'une couche de MgF_2 un peu poreuse.

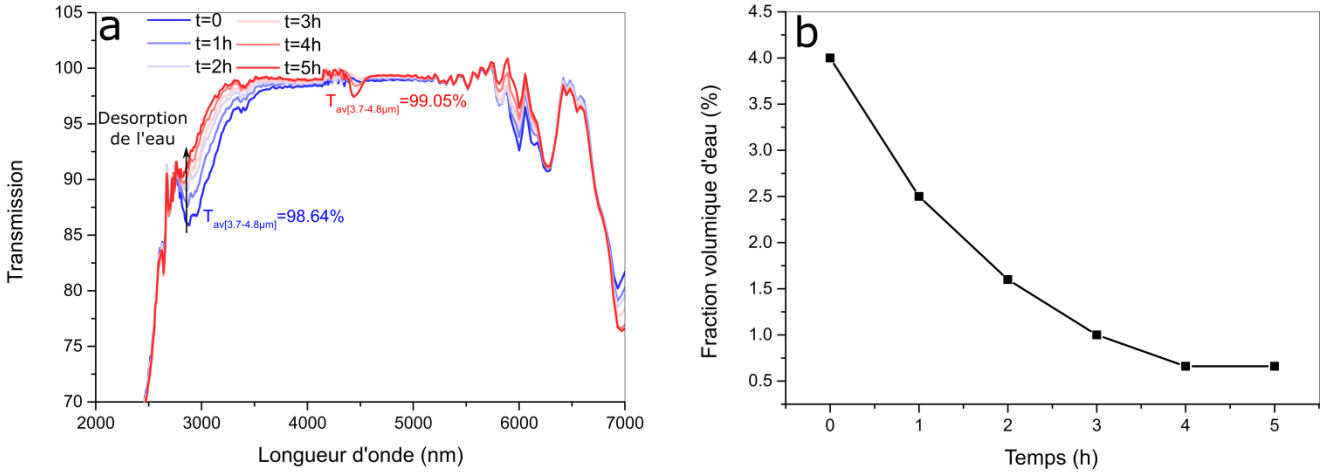

Figure 157 (a) Spectres de transmission des bicouches OAD recuit à 200°C pour différents temps de recuit (b) Évolution de la fraction volumique d'eau en fonction du temps de recuit déterminée par modélisation optique des spectres de transmission de la bicouche OAD

Le pilotage in-situ de l'angle de dépôt α (bâtis en projet) permettra de recouvrir et donc de protéger la couche OAD avant ouverture de l'enceinte. Ceci devrait permettre de réduire voire d'éliminer les pollutions chimiques dues à l'eau mais aussi à l'oxydation du Ge. D'autre part, la réalisation d'une couche de recouvrement plus dense que celle de MgF_2 devrait améliorer l'étanchéité de l'empilement et éviter ou diminuer ces pollutions. Les performances en transmission s'en trouveraient donc améliorées.

5.4 Éléments de maturité industrielle

5.4.1 Dépôt d'AR par OAD sur une grande surface

Le bâti de dépôt utilisé étant un bâti industriel nous avons pu nous intéresser à évaluer la dispersion des spectres de transmission obtenue lors du traitement de pièce optique de grande surface par OAD. On présente en Figure 158 les spectres de transmission obtenus pour des AR bicouches OAD déposés sur une seule face de verre BK7 (T_{max}=96%) placés à différents points d'une plaque de 10x10cm.

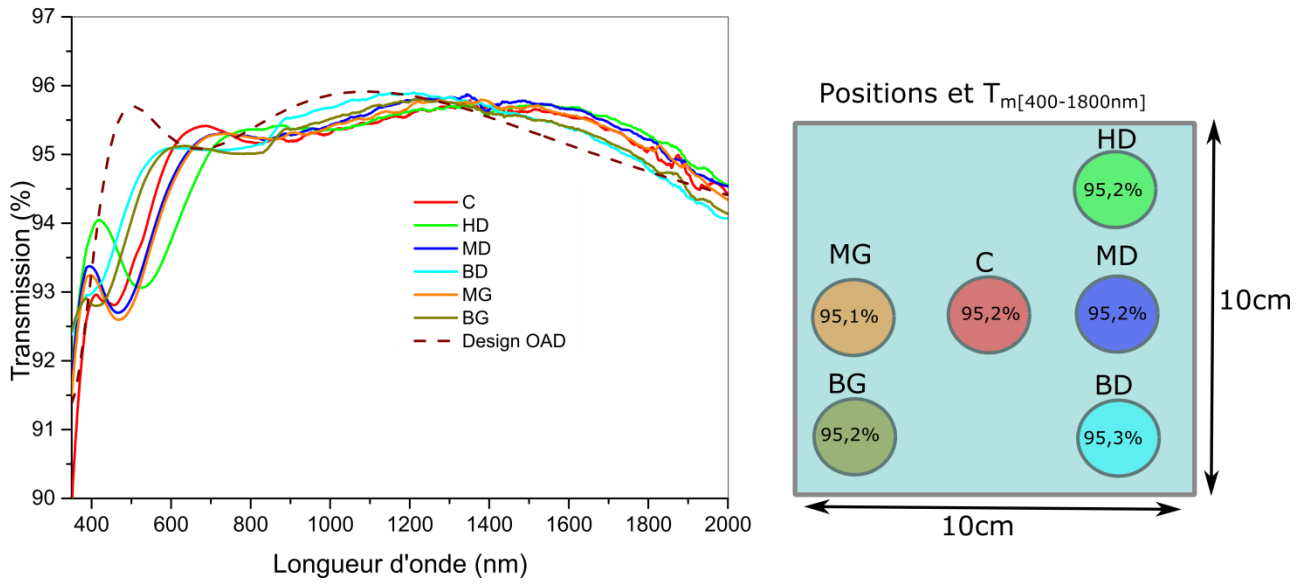

Figure 158 Spectres de transmission pour différentes positions de l'empilement expérimental bicouche OAD déposé sur verre bas indice (à droite) positions et transmissions moyennes associées

Les spectres de transmission mesurés à différentes positions latérales présentent de très faibles écarts. La présence du carrousel n'est probablement pas étrangère à ce résultat car il permet d'homogénéiser latéralement la quantité de matière déposée. On note toutefois un léger écart entre les spectres de transmission aux différentes positions verticales mais, de manière globale, ces différences entre ces transmissions n'excèdent pas 0.1%. Il est à noter que ces tests ont été effectués avant d'avoir calibré précisément les épaisseurs des couches déposées, ce qui explique l'écart avec les spectres présentés en Figure 137. Nous démontrons ainsi qu'il est possible de réaliser des traitements AR par OAD non seulement à l'échelle de l'échantillon de laboratoire mais également pour des pièces optiques de taille répondant aux contraintes industrielles.

5.4.2 Dépôt d'AR par OAD sur surface courbe

La réalisation d'AR en surface de substrats courbés comme des lentilles est un enjeu applicatif important. Nous présentons en Figure 159 les spectres de transmission obtenus sur la bicouche OAD déposée sur une face d'un verre bas indice BK7 à différentes positions angulaires autour de celle visée qui constituerait le centre de la lentille.

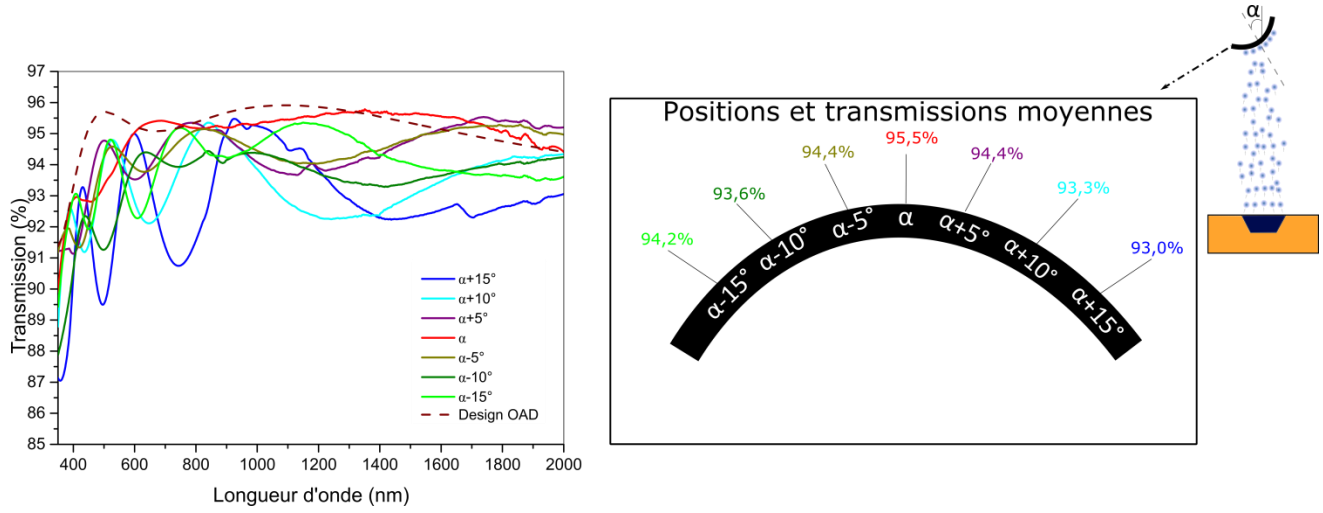

Figure 159 Spectres de transmission pour différentes positions angulaires de l'empilement expérimental bicouche OAD déposé sur verre bas indice (à droite) positions angulaires et transmissions moyennes associées

Comme démontré tout au long de cette thèse, l'indice de réfraction et les épaisseurs déposées présentent une forte dépendance à l'angle d'incidence. Il est donc peu surprenant d'observer une dispersion non négligeable dans les résultats obtenus pour différentes positions angulaires. On observe une diminution de la transmission moyenne lorsque l'on s'écarte de l'angle visé. L'écart maximum observé entre la transmission moyenne au centre du traitement (α visé) et celle obtenue à +15° de cet angle vaut 2.5% ; écart relativement important sachant qu'ici une seule face est traitée. On émet l'hypothèse que pour limiter de tels écart il serait nécessaire de réaliser le dépôt avec une rotation azimutal de la lentille[9], ce que nous n'avons pas pu tenter puisque ne possédant pas encore de moyen de contrôle *in-situ* de la rotation azimutale (en cours de développement à Safran E&D). Cette variation de transmission sur la surface de la lentille sera à comparer à la variation de transmission (sans doute moins importante) présente avec les traitements AR conventionnels.

5.4.3 Adhérence des couches OAD

L'adhérence des couches minces déposées sur le substrat est usuellement testée en appliquant un scotch spécifique sur la surface pour ensuite le décoller ce scotch et vérifier visuellement l'adhésion de la couche au substrat. Nous avons effectué ces tests sur des couches de SiO_2 déposées par OAD.

Comparé à un test sur une couche mince dense et classique, plusieurs différences sont apparues. La principale est l'effort de traction supplémentaire nécessaire pour arracher le scotch dans le cas d'un dépôt OAD. Cette propriété a été approchée à l'aide d'un dynamomètre qui permet la mesure de la force de traction maximale nécessaire à l'arrachement (Figure 160). On constate ainsi que la force de traction nécessaire pour arracher le scotch augmente avec l'angle d'incidence et que, sur un dépôt OAD par exemple à 65°, il est nécessaire de doubler cette force par rapport à un dépôt en incidence normale.

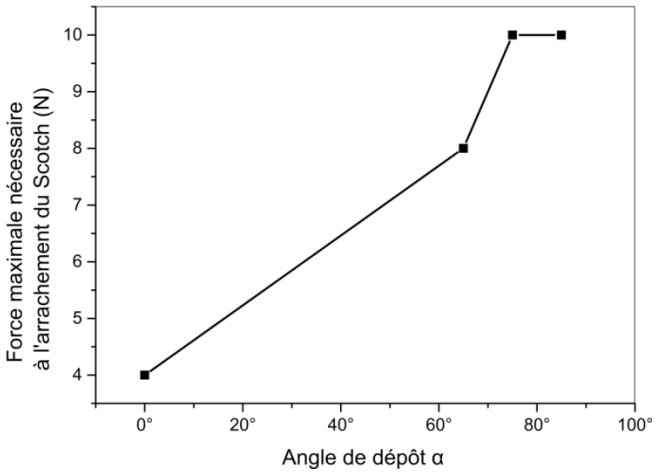

Figure 160 Force maximale nécessaire à l'arrachement du scotch en fonction de l'angle α pour un dépôt OAD de SiO_2 selon les conditions 0,41µm_20°C_10Å/s_8tr/min

Après test au scotch sur les échantillons les plus poreux, nous observons d'autre part au microscope optique la présence de colle laissée par le scotch (Figure 161). Nous supposons que la surface spécifique importante des couches OAD (poreuses) a pour effet d'augmenter l'adhésion de la colle sur l'échantillon ; expliquant par là-même l'augmentation de la force de traction nécessaire à l'arrachement du scotch. Des observations MEB (ajoutées Figure 161) confirment que les nanostructures OAD sont encore présentes sur la zone encollée.

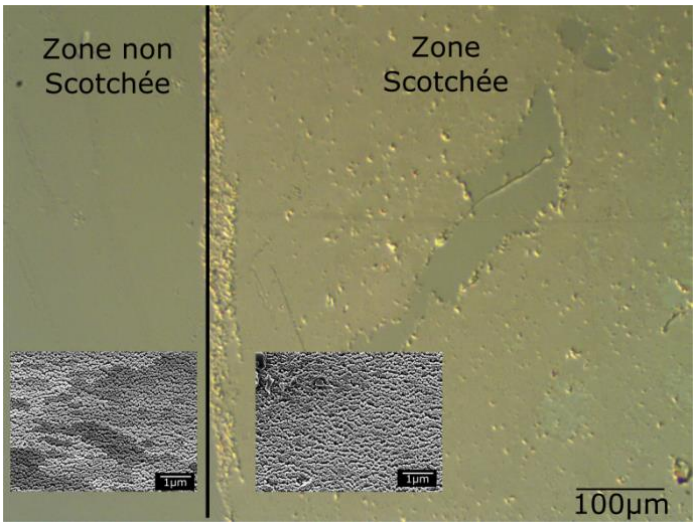

Figure 161 Vue au microscope optique d'une monocouche de SiO_2 déposée par OAD sur un substrat en verre. La micrographie présentée se situe à l'interface entre la zone scotchée et la zone non scotchée. On y a adjoint deux micrographies MEB des zones associées

Il y a donc, selon le protocole du test au scotch, une bonne adhérence des couches OAD au substrat. Toutefois, la présence de la colle après les tests pose le problème de la nettoyabilité des couches OAD.

5.4.4 Abrasion légère et ''nettoyabilité'' des couches OAD

Pour tester le nettoyage de couches de SiO_2 déposées par OAD selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min, nous avons dans un premier temps frotté sans solvant les couches avec un tissu conçu pour le nettoyage de pièce optique permettant d'éviter les rayures. Après nettoyage de couches OAD nous n'avons pas constaté visuellement de dégradation du traitement indépendamment de l'angle de dépôt.

Pour approfondir, nous avons mis en œuvre un test d'abrasion consistant à nettoyer à l'éthanol une empreinte de doigt appliquée à la surface traitée par OAD. Le nettoyage de cette empreinte s'est parfois avéré difficile notamment pour les couches très poreuses. Après nettoyage, nous constatons d'autre part, la présence de micro-rayures comme en témoigne la micrographie MEB présentée Figure 162.

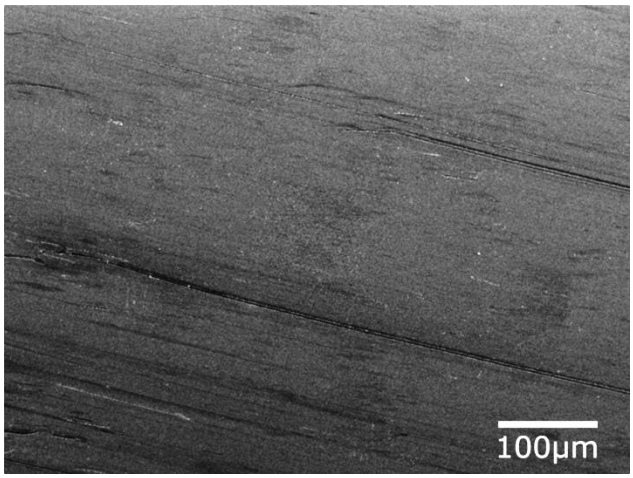

Figure 162 Micrographie MEB d'un échantillon de SiO_2 déposé par OAD à α=65° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min après nettoyage à l'éthanol d'une empreinte digitale

Une étude de l'influence des conditions de dépôt sur cette résistance à l'abrasion serait à envisager pour tenter d'améliorer cette caractéristique. La réalisation en surface d'une couche de recouvrement peut potentiellement aussi améliorer la résistance à l'abrasion des couches[9].

5.4.5 Influence de l'humidité sur la transmission optique

La présence de porosités ouvertes induites par nanostructuration OAD rend les propriétés optiques susceptibles d'évoluer notamment avec le taux d'humidité de l'environnement. En effet l'indice de réfraction de l'eau (n=1,33 à λ=800nm) étant nettement plus élevé que celui de l'air, l'insertion d'eau dans les porosités va contribuer à la modification de l'indice effectif des couches OAD et va contribuer, par conséquent, à la dégradation des performances de l'empilement. Pour évaluer l'impact de cette évolution, nous présentons en Figure 163 la simulation à partir d'un modèle EMA d'un AR bicouche sur verre bas indice pour différentes fractions volumiques d'eau présente dans les porosités du matériau.

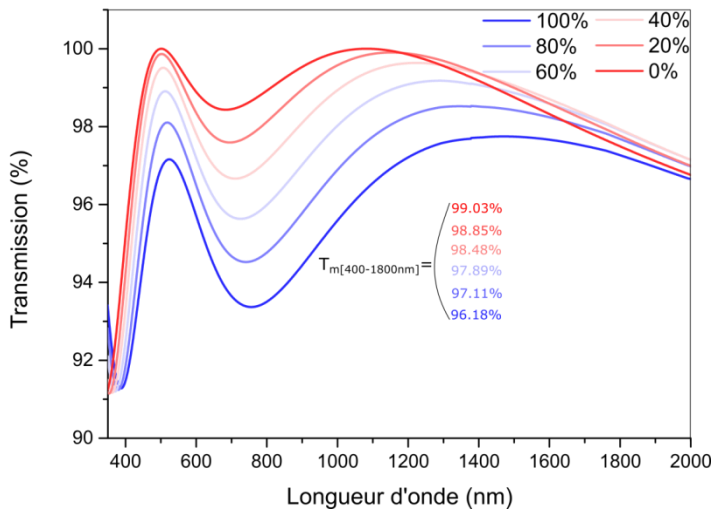

Figure 163 Spectres de transmission simulés d'un empilement bicouche OAD en fonction du taux d'humidité présent dans les pores

Comme attendu, l'augmentation de la fraction volumique d'eau dans les porosités du dépôt OAD s'accompagne d'une détérioration du niveau de transmission. Cependant une augmentation de 0 à 20% de cette fraction d'eau ne diminue que d'environ 0.2% les performances du traitement. De plus comparativement à l'empilement multicouche interférentiel il reste préférable d'utiliser l'empilement bicouche OAD pour des fractions volumiques d'eau inférieures à 60%. Pour évaluer la capacité d'adsorption de l'eau dans les porosités, il serait toutefois nécessaire de mesurer la réponse optique de ces empilements OAD dans un environnement à taux d'humidité contrôlé.

5.4.6 Évaluation du vieillissement d'un AR bicouche déposée par OAD

Pour évaluer le comportement optique au cours du temps de la bicouche OAD présentée en section 5.1, nous avons comparé après 6 mois et 1 an les spectres de transmission de l'empilement par rapport au spectre de transmission initialement obtenu (Figure 164).

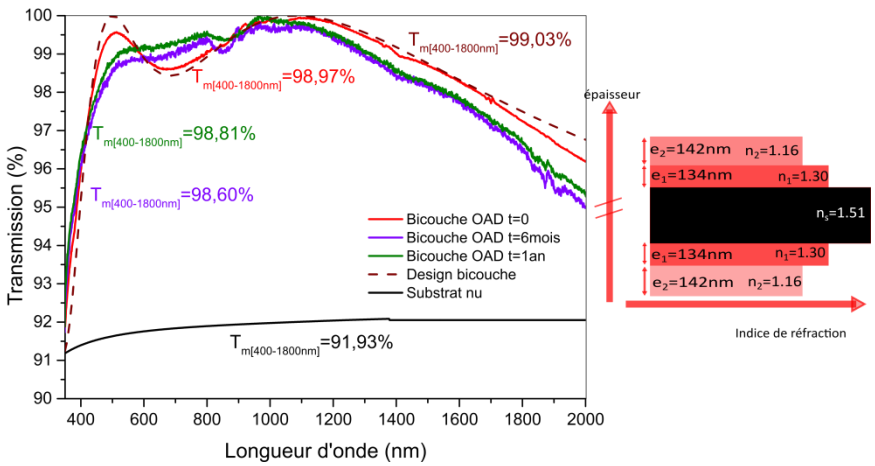

Figure 164 Spectres de transmission pour différents temps après dépôt de l'empilement expérimental bicouche sur verre bas indice (à droite) son design optique associé

On observe ainsi une légère évolution du profil de transmission de l'empilement au bout de 6 mois par rapport à la transmission initiale. On émet l'hypothèse d'une prise d'humidité de l'empilement. D'autre part, passé les 6 premiers mois on ne constate plus d'évolution du profil de l'empilement au bout d'un an. D'autre part, passé les 6 premiers mois, le niveau de transmission semble s'être stabilisé. Ainsi, le vieillissement contribue seulement à une légère diminution de 0,16% de la transmission moyenne de l'empilement.

Synthèse

Ce chapitre témoigne de la réalisation d'un double objectif : l'élaboration avec succès de traitements AR hautes performances par OAD, d'autre part le bon accord entre les observations MET et les simulations optiques démontrent l'intérêt et la précision de la méthode de caractérisation optique pour la description des empilements multicouches OAD. Les modélisations optiques permettent en effet de confirmer de nombreuses observations microstructurales comme : le gradient de porosité et les pertes optiques déterminés à l'aide de la tomographie TEM, la couche d'intermixing entre TiO_2 et SiO_2 mise en évidence par TEM, les propriétés chimiques de la bicouche de Ge OAD /MgF_2 observées par TEM/EDX.

Pour le domaine du visible on a ainsi pu démontrer que la réalisation d'AR nanostructurés par OAD permet de réaliser un gain de transmission significatif pour la large bande [400-1800nm]. Ainsi pour un substrat en verre BK7 une bicouche OAD constituée de SiO_2 démontre une transmission moyenne sur cette gamme de 98,97% ce qui constitue un gain de 3,35% par rapport à un traitement interférentiel classique. Un léger écart entre le design et l'empilement expérimental est observé. Cet écart est dû à la présence de gradients d'indice dans les couches OAD et à la faible présence de diffusion. Les performances de la bicouche OAD sont meilleurs que les nanostructures à gradients d'indice continu en cours de développement, les "Moth's eyes". En profitant de l'effet de l'interférence, la bicouche OAD est performante sur un large domaine, pour une épaisseur relativement faible ce qui permet de limiter la diffusion. Pour être aussi performantes les nanostructures Moth's eyes doivent être plus épaisses, ce qui impose un ratio d'aspect très élevé, et expérimentalement difficile à obtenir, pour limiter les pertes par diffusion.

En théorie la réalisation d'une tricouche permettrait d'améliorer ces performances. Toutefois l'obtention de l'indice de la troisième couche (1.08) nécessite l'introduction d'une importante quantité de porosité. En plus d'être relativement compliqué à obtenir, ce niveau de porosité élevé ainsi que l'épaisseur plus importante de l'empilement va potentiellement augmenter drastiquement la diffusion limitant ainsi les performances. De plus, du point de vue de l'industrialisation il apparait plus simple d'optimiser la bicouche OAD plutôt que l'empilement tricouche.

Pour la même gamme optique, sur un substrat en verre haut indice S-NPH2 (verre haut indice couramment utilisés sur des dispositifs Visible+SWIR), on démontre une transmission moyenne de 95,70% ce qui constitue un gain de 3,49% par rapport à un empilement interférentiel classique. Les caractérisations ont permis de déterminer que les performances de cet empilement peuvent être améliorées en

optimisant les épaisseurs des couches déposées, en prenant en compte la diffusion et le gradient d'indice du TiO_2 déposé par OAD.

Pour le domaine de l'infrarouge, nous avons démontré qu'une simple bicouche Ge OAD/MgF_2 permettait d'obtenir des niveaux de transmission légèrement moins bon que pour un traitement interférentiel classique. L'amélioration des performances passe par une optimisation des épaisseurs déposées et la suppression de pollution environnementale notamment en effectuant le dépôt complet sans ouverture du bâti entre les deux couches.

Pour l'industrialisation des traitements OAD nous avons pu démontrer par l'étude d'une bicouche OAD de SiO_2 déposée sur verre BK7 que l'adhérence des couches au substrat, le dépôt sur de grandes pièces optiques et le vieillissement ne semblent pas être un verrou industriel. Toutefois les points limitant à améliorer sont la nettoyabilité, la résistance à l'abrasion et le dépôt sur surface courbe.

Points clés

- Pour le domaine optique de [400-1800nm] la nanostructuration par dépôt OAD sur verre BK7 d'un AR bicouche SiO_2 permet d'obtenir une transmission moyenne de 98,97% qui constitue un gain de 3.5% par rapport à un empilement AR interférentiel classique
- La transmission de l'AR bicouche SiO_2 OAD déposé sur verre BK7 est très proche du design optique initial ce qui est confirmé par la modélisation optique et les observations MET
- Profitant de l'effet interférentiel, l'AR bicouche OAD est plus performant que les structures Moth'eyes qui sont plus épaisses et doivent avoir un ratio d'aspect élevé sous peine de perte de transmission par diffusion.
- Pour le domaine optique de [400-1800nm] la nanostructuration par dépôt OAD sur verre SNPH2 d'un AR bicouche TiO_2/SiO_2 permet d'obtenir une transmission moyenne de 95,37% qui constitue un gain de 3.49% par rapport à un empilement AR interférentiel classique
- Les modélisations optiques et les observations MET démontre que les performances de l'empilement tricouche OAD sur verre SNPH2 sont améliorable en ajustant les épaisseurs des couches, en prenant en compte le gradient d'indice, l'interface TiO_2/SiO_2 et la diffusion.
- Pour le domaine optique de [3.7-4.8µm] la nanostructuration par dépôt d'une bicouche Ge OAD/MgF_2 permet d'obtenir une transmission moyenne de 98,56% légèrement inférieur au 99,19% d'un AR interférentiel classique.
- La suppression de pollution environnementales dans l'empilement comme l''eau et le GeO_2 qui diminuent le niveau de transmission par absorption permettrait d'améliorer le niveau de transmission de l'AR bicouche Ge/MgF_2.
- Le dépôt OAD est réalisable sur grande surface, l'évolution optique des couches par vieillissement est limitée et les couches sont adhérentes au substrat
- La nettoyabilité, la résistance à l'abrasion et la réalisation d'AR sur surface courbe constitue des points d'amélioration nécessaires

Bibliographie

[1] P. Gilbert, "Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections," *J. Theor. Biol.*, vol. 36, no. 1, pp. 105–117, 1972.

[2] K. M. Krause, D. W. Vick, M. Malac, and M. J. Brett, "Taking a little off the top: Nanorod array morphology and growth studied by focused ion beam tomography," *Langmuir*, vol. 26, no. 22, pp. 17558–17567, 2010.

[3] A. K. Sood, A. W. Sood, R. E. Welser, G. G. Pethuraja, Y. R. Puri, X. Yan, D. J. Poxson, J. Cho, E. F. Schubert, N. K. Dhar, D. L. Polla, P. Haldar, and J. L. Harvey, "Development of Nanostructured Antireflection Coatings for EO/IR Sensor and Solar Cell Applications," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 03, no. 09, pp. 633–639, 2012.

[4] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, "Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 3779, 2011.

[5] Z. Diao, M. Kraus, R. Brunner, J.-H. Dirks, and J. P. Spatz, "Nanostructured Stealth Surfaces for Visible and Near-Infrared Light," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 6610–6616, Oct. 2016.

[6] F. L. Gonzalez, D. E. Morse, and M. J. Gordon, "Importance of diffuse scattering phenomena in moth-eye arrays for broadband infrared applications," *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 1, pp. 13–16, 2014.

[7] M. O. Jensen and M. J. Brett, "Porosity engineering in glancing angle deposition thin films," *Appl. Phys. A*, vol. 80, no. 4, pp. 763–768, 2004.

[8] "Silicon AR coating from THORLABS available on www.thorlabs.com."

[9] M. T. Taschuk, M. M. Hawkeye, and M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition*. 2010.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif à la fois de démontrer l'intérêt et la faisabilité d'antireflets (AR) par déposition en incidence oblique (OAD), de proposer et mettre en œuvre des outils de caractérisation et d'analyse originaux pour ce type de systèmes, et également de présenter une méthode de simulation optique permettant de décrire finement les propriétés optiques des couches OAD en lien avec leur microstructure.

Comparé aux traitements multicouches interférentiels, basés sur la superposition de couches haut et bas indices, les AR à gradient d'indice discrets, dont une méthode est proposée pour optimiser le profil, permettent d'améliorer drastiquement le niveau de transmission pour de larges gammes spectrales. Pour le domaine du visible étendu au NIR [400-1800nm], le dépôt OAD d'un AR bicouche constitué de SiO_2 sur substrat en verre BK7 démontre une transmission moyenne de 98,97%. Ceci constitue un gain de 3,5% par rapport à un traitement interférentiel classique. Pour la même gamme optique, sur un substrat en verre haut indice S-NPH2, une bicouche composée de TiO_2 et SiO_2 démontre une transmission moyenne de 95,37% ce qui constitue un gain de 3,49% par rapport à un empilement interférentiel classique. Pour le domaine MWIR de l'infrarouge [3,7-4,8µm] nous avons démontré qu'une simple bicouche Ge (OAD)/MgF_2 permettait d'obtenir un niveau de transmission moyen de 98,56% qui est légèrement moins bon que pour un traitement interférentiel classique.

La réalisation de tels traitements est rendu possible par l'utilisation de l'OAD qui permet, par nanostructuration, de contrôler l'indice effectif des matériaux déposés. Par effet d'ombrage, le dépôt OAD forme des films minces poreux (constitués de nanocolonnes) dont le niveau de porosité dépend de l'angle de dépôt α. L'indice effectif de ce matériau, supposé dans un premier temps homogène et isotrope, est alors directement pilotable via α. Cette méthode nous a permis d'élargir la gamme d'indice accessibles : pour le SiO_2 n=1,48 à n=1,15, pour le TiO_2 n=2,2 à n=1,63 et pour le germanium n=4 à n=1,77. Ces nouvelles gammes d'indices sont intéressantes pour la réalisation de nombreuses fonctions optiques telles que les filtres, les miroirs de Bragg, les lames dichroïques et bien entendu les AR.

Toutefois bien que l'approximation du matériau homogène et isotrope soit satisfaisante, les travaux de cette thèse ont permis de mettre en avant que les couches OAD forment des films minces bien plus complexes. Ainsi, via une étude microstructurale poussée nous avons pu mettre en avant trois évolu-

tions morphologiques avec l'augmentation de l'épaisseur des couches OAD ayant un impact sur leurs propriétés optiques : une diminution du nombre de colonnes qui induit une augmentation de la porosité, un évasement de la section des colonnes et une anisotropie croissante de la section des colonnes. En complément, une étude de la chimie des couches OAD a permis de mettre en évidence l'obtention de la bonne stœchiométrie pour les films de TiO_2 et de SiO_2. Pour les couches de Ge on observe la formation d'un système cœur de Ge/coquille de GeO_2 par oxydation des nanocolonnes de Ge exposées à l'air.

Afin d'améliorer la compréhension et la maîtrise de ces propriétés, ces différents aspects ont été pris en compte par un modèle optique complet permettant de décrire l'anisotropie, le gradient de porosité, la diffusion et les pollutions chimiques dans le cas de l'infrarouge.

Ces caractérisations avancées ont permis de soulever un certain nombre de points à améliorer. Elles ont notamment permis de démontrer l'importance du gradient de porosité sur la transmission des couches de TiO_2 déposées par OAD. D'autre part, la diffusion limite la transmission pour les couches épaisses d'OAD dans le domaine du visible. Pour l'infrarouge, la présence de pollutions chimiques dans les couches OAD de Ge est à l'origine des pertes optiques par absorption qu'il conviendra d'éliminer au mieux. Bien que les couches OAD soient anisotropes l'indice moyen (unique) d'un matériau isotrope peut être pris en compte pour le design d'AR en transmission non polarisée.

La description complète des propriétés optiques des couches OAD permet d'envisager l'amélioration des performances des AR OAD. Pour l'AR sur substrat S-NPH2 dans le visible/NIR, l'amélioration des performances du traitement passe par une optimisation des épaisseurs des couches et par une meilleure prise en compte dans le design optique du gradient d'indice et de la diffusion de la couche OAD de TiO_2. Pour l'AR infrarouge, il est possible d'améliorer les performances via une optimisation des épaisseurs déposées et par la suppression de pollutions environnementales notamment en effectuant le dépôt complet sans ouverture du bâti entre les deux couches. La réalisation d'un recuit in-situ, qui a permis d'améliorer le niveau de transmission de 0,47%, est en ce sens encourageante.

Comparée à d'autres méthodes d'élaboration de nanostructures basées sur le gradient d'indice continu, les performances optiques de la bicouche OAD sur verre BK7 sont supérieures, et ce en mettant à profit les effets de l'interférence et de la faible épaisseur. Les traitements basés sur le gradient d'indice continu (de types "Moth's eye") doivent en effet répondre à la double contrainte : i) une épaisseur suffisamment importante pour être efficace aux grandes longueurs d'onde ii) une épaisseur suffisamment faible pour ne pas diffuser aux courtes longueurs d'onde.

Concernant l'industrialisation, la bicouche OAD déposée sur verre BK7 voit son niveau de transmission relativement stable dans le temps. Le dépôt sur un échantillon de 10x10cm a démontré une très faible dispersion des résultats. L'adhérence des couches au substrat ne semble pas détériorée par l'utilisation du dépôt OAD. Toutefois la nettoyabilité, la résistance à l'abrasion et le dépôt sur surface courbe sont des points à améliorer pour une éventuelle industrialisation. Des études plus approfondies sont nécessaires pour améliorer ces points bloquants.

La logique de la thèse a donc été de transférer les observations microstructurales vers les mesures optiques pour chercher à reproduire et à tester les différents paramètres microstructuraux sur les mesures optiques. La fiabilité des informations extraites par simulations optique permettant de décrire les observations microstructurales et chimiques, amène au développement d'une approche de caractérisation alternative. Les techniques optiques sont en effet non destructives et en général rapides. Avec les nouveaux dispositifs optiques de pointe (ellipsométrie généralisée visible et infrarouge notamment) et les nouveaux modèles qui leurs sont associés, l'optique a manifestement des atouts à jouer dans la caractérisation fine de matériaux complexes, tout au moins sur les films OAD. L'expérience de cette thèse nous amène en effet à penser que, sur ce type de matériau, l'optique est une technique de choix non seulement pour accéder aux propriétés optiques isotropes ou anisotropes mais aussi pour donner des paramètres microstructuraux (gradient de porosité, anisotropie structurale, angles des colonnes,…) ou encore identifier les éventuels polluants chimiques. Cette approche peut être développée par l'utilisation complémentaire de simulations FDTD permettant de tester la sensibilité de l'optique à différents paramètres morphologiques et chimiques.

Ces travaux ont ainsi ouverts des perspectives tant pour compléter les résultats que pour les élargir à d'autres champs d'applications. Ainsi comme régulièrement noté dans la littérature, l'acceptation angulaire est bien meilleure pour un AR à gradient d'indice. Il serait bon d'investiguer cet aspect pour appuyer sur l'intérêt des traitements AR par OAD. Une autre étude à mener est l'optimisation de couches de capping par PVD ou *Atomic Layer Deposition* ALD visant à améliorer la nettoyabilité ou éviter la pollution notamment pour l'infrarouge. Au sein de l'institut P' la machine de dépôt *Dépôt En Incidence Variabale* DIVA, en cours de développement, offrira la possibilité de contrôler l'angle de dépôt in-situ. Un projet similaire est également en développement à Safran E&D Saint-Benoît. Cette évolution constitue une solution potentielle aux problèmes de pollution en permettant le dépôt de plusieurs couches OAD sans ouverture du bâti. D'autre part, la rotation azimutale durant le dépôt offre également la possibilité d'optimiser les traitements AR sur surface courbe. Ce nouveau mouvement de rotation, combinée à des systèmes de collimation de flux (limitant ou augmentant la divergence), ouvre la voie à l'optimisation

des morphologies des structures OAD, de leur gradient de porosité, de leur anisotropie et de leur dimension pour limiter la diffusion. A l'inverse ces nouveaux systèmes nous permettent d'imaginer le contrôle des propriétés anisotropes des couches ce qui laisse entrevoir des possibilités intéressantes pour la réalisation de déphaseurs ou d'éléments polarisants. Ainsi ces moyens permettent d'envisager l'élaboration de structures plus complexes pour l'amélioration d'autres fonctions optiques que les AR comme les lames dichroïques, les miroirs de Bragg ou les filtres interférentiels.

D'un point de vue plus théorique les observations microstructurales optiques ou par microscopies seraient à compléter par des résultats provenant de simulation de croissance ; cette double approche permettant d'améliorer la compréhension des mécanismes de croissance des couches OAD. Enfin, il serait intéressant d'intégrer des travaux de simulation de croissance OAD à la simulation FDTD pour envisager le design de structures aux propriétés optiques novatrices.

Annexe 1 : Traitement à gradient d'indice et épaisseur optimale

En utilisant le formalisme développé par K.H Kim et Q.H Park, il est possible de déterminer analytiquement le profil du gradient d'indice et la loi de dispersion permettant de supprimer parfaitement la réflexion entre deux milieux optiques quelle que soit l'épaisseur du gradient [1]. On peut ainsi exprimer la relation entre l'indice n et la position z pour toute longueur d'onde par la relation suivante :

$$n(z,\lambda) = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\left(4-\frac{6(e-2z)\lambda^2(\sqrt{n_a}-\sqrt{n_s})\left((3e-2z)z^2\sqrt{n_a}+(e-z)^2(e+2z)\sqrt{n_s}\right)^3}{e^{12}\pi^2 n_a^2 n_s^2}\right)}{4c^2\mu_0\left(\frac{1}{\sqrt{n_a}}+\frac{z^2(-3e+2z)\left(\frac{1}{\sqrt{n_a}}-\frac{1}{\sqrt{n_s}}\right)}{e^3}\right)^4}} \quad \text{(A.1)}$$

Où e l'épaisseur totale du gradient, λ la longueur d'onde, n_a l'indice du milieu extérieur, n_s l'indice du substrat, c la vitesse de la lumière dans le vide, ε_0 la permittivité du vide, μ_0 la perméabilité du vide.

Cette relation permet de calculer le profil d'indice et la loi de dispersion pour n'importe quelle épaisseur e de gradient. A titre d'exemple, nous avons étudié la suppression de la réflexion d'un substrat de verre pour la gamme de longueur d'onde [300-2000nm] et ce pour deux épaisseurs e de l'AR :

a) Film de faible épaisseur comparée à la gamme spectrale visée (e = 300 nm)

Le profil du gradient d'indice et les lois de dispersion sont résumés Figure 165.

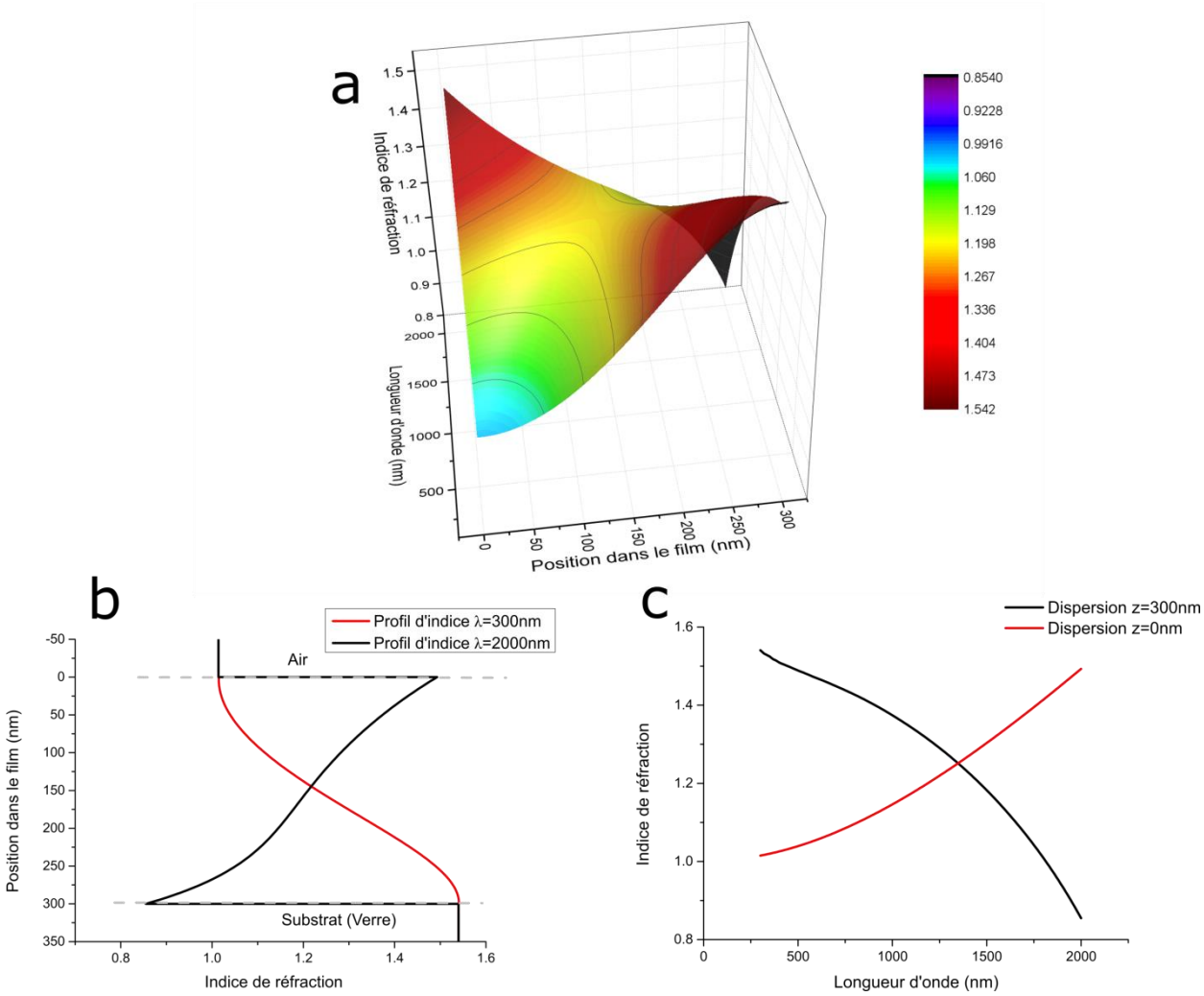

Figure 165 (a) surface de l'indice de réfraction d'un gradient antireflet parfait de 300nm d'épaisseur en fonction de la position dans le film et de la longueur d'onde (b) Profil d'indice de ce gradient en fonction de la position dans le film pour deux longueurs d'onde (c) Loi de dispersion du gradient pour deux épaisseurs

La Figure 165.a permet de visualiser la surface de l'indice de réfraction d'un gradient antireflet parfait en fonction de la position z dans le film et de la longueur d'onde. Des coupes de cette surface suivant λ=300 nm et λ= 2000 nm conduisent à la Figure 165.b. Des coupes de cette même surface suivant z =0 et z= 300 nm conduisent à la Figure 165.c. De cette dernière figure, un « cahier des charges » imposé au matériau idéal peut assez facilement être extrait :

- Des lois de dispersion nettement différentes selon la valeur de z,
- Des indices inférieurs à 1 dans certains cas,
- Des lois de dispersion dite « anormale » (indice croissant avec la longueur d'onde pour z =300 nm) pour des matériaux devant nécessairement être transparents.

Bien que les métamatériaux[2] soient censées lever un grand nombre de verrous technologique dans le domaine de l'optronique, il est aujourd'hui inimaginable d'élaborer un matériau répondant à un tel cahier des charges. La Figure 165.b confirme cette impasse technologique car il n'est pas envisageables d'élaborer des profils d'indice aussi différents que ceux correspondant aux deux longueurs d'onde extrêmes (λ=300 nm et λ= 2000 nm). En conclusion, il est aujourd'hui impossible de réaliser un AR de ce type avec une épaisseur faible (e=300 nm).

Mais au-delà de ce constat, chacun des profils de la Figure 165.b suscite quelques commentaires intéressants :

- Pour les courtes longueurs d'onde, on retrouve le profil classique proche du profil dit « quintic » avec continuités des indices aux interfaces,
- Pour les grandes longueurs d'onde, on obtient un profil d'indice inversé avec fortes discontinuités aux interfaces. Ce dernier point est assez surprenant car il est contraire à un des principes de base des AR à gradient d'indice selon lequel tout contraste optique doit être évité.

b) Film de forte épaisseur comparée à la gamme spectrale visée (e = 2000 nm)

Identique à la Figure 165 en termes de grandeurs représentées, la Figure 166 fait état des résultats obtenus avec une épaisse e = 2000 nm.

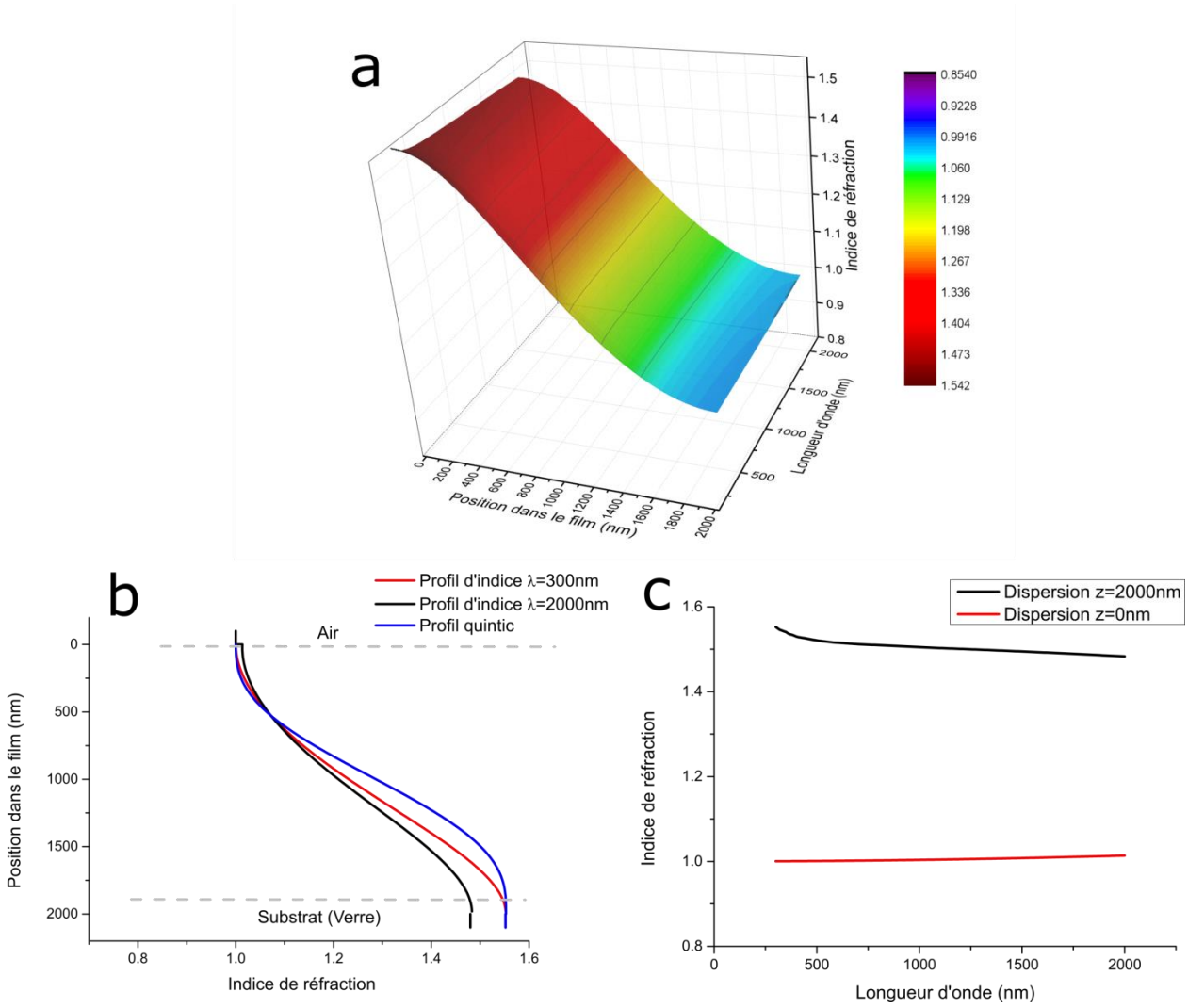

Figure 166 (a) surface de l'indice de réfraction d'un gradient antireflet parfait de 2000nm d'épaisseur en fonction de la position dans le film et de la longueur d'onde (b) Profil d'indice de ce gradient en fonction de la position dans le film pour deux longueurs d'onde et profil d'indice quintic (c) Loi de dispersion du gradient pour deux épaisseurs

Comparé au cas précédent (e=300 nm), on constate un « cahier des charges » du matériau idéal bien plus facile à tenir du point de vue de l'élaboration. Sur la Figure 166.b on constate que les profils d'indice idéaux sont très faiblement dépendants de la longueur d'onde. Ces profils d'indice ont une allure générale relativement proche de celle d'un profil quintic (ajouté Figure 165.b). Toutefois quelques différences sont à noter par rapport à ce profil quintic, ce qui démontre que ce dernier n'est pas parfait pour supprimer la réflexion. La loi de dispersion de la Figure 166.c pour la position z=0nm est peu différente de celle du substrat (le verre dans ce cas) et celle de la position z= 2000 nm peu différente du celle du vide. Un gradient s'achevant à la surface par un milieu très poreux et donc d'indice le plus près possible de 1 est clairement ciblé par les calculs, confirmant ainsi les calculs de Southwell (1.19) [2]. On notera cependant un caractère faiblement anormal de cette loi de dispersion idéale pour z=2000 nm (indice légèrement croissant avec la longueur d'onde). Mais en tout état de cause, un matériau qui aurait un indice proche du verre pour z= 0 nm, qui aurait un gradient d'indice proche de ceux de la Figure

166.b et qui s'achèverait par de l'air proche à la surface (z=2000 nm) présenterait d'excellentes performances réflectives sur la gamme [300 nm, 1200 nm].

En conclusion, le cahier des charges que doit remplir le matériau idéal avec une épaisseur e=2000 nm est en accord avec les potentialités offertes par les bâtis de dépôts actuels. La difficulté réside dans l'asservissement de la structure (porosité) aux conditions d'élaboration (angle d'incidence par exemple) mais aussi dans la possibilité d'élaborer des couches nanostructurées suffisamment épaisses pour échapper aux écueils du paragraphe précédent (z=300 nm).

Bibliographie

[1] K.-H. Kim and Q-Han Park, "Perfect anti-reflection from first principles," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 1062, Dec. 2013.

[2] W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings," *Opt. Lett.*, vol. 8, no. 11, p. 584, Nov. 1983.

Annexe 2 : Optimisation de la segmentation de la tomographie MET par FDTD

Par tomographie MET des tranches d'images correspondant au volume de la bicouche OAD sur verre bas indice ont été obtenues. La reconstruction du volume de la bicouche OAD passe toutefois par une étape de segmentation visant à distinguer les zones de matière des zones de porosité. Pour obtenir un critère, autre que visuel, permettant de valider la segmentation de la reconstruction volumique TEM la FDTD a été utilisée. L'idée est de simuler par FDTD la transmission optique de la reconstruction 3D (§3.3.2) pour comparer ce résultat avec la transmission obtenue expérimentalement. La segmentation de la tomographie est ajustée pour que le volume reconstruit permette par simulation FDTD de reproduire au mieux la transmission expérimentale. On présente en Figure 167 les spectres de transmission ainsi simulés par FDTD avant et après optimisation de la segmentation comparés à la transmission expérimentale de la bicouche OAD.

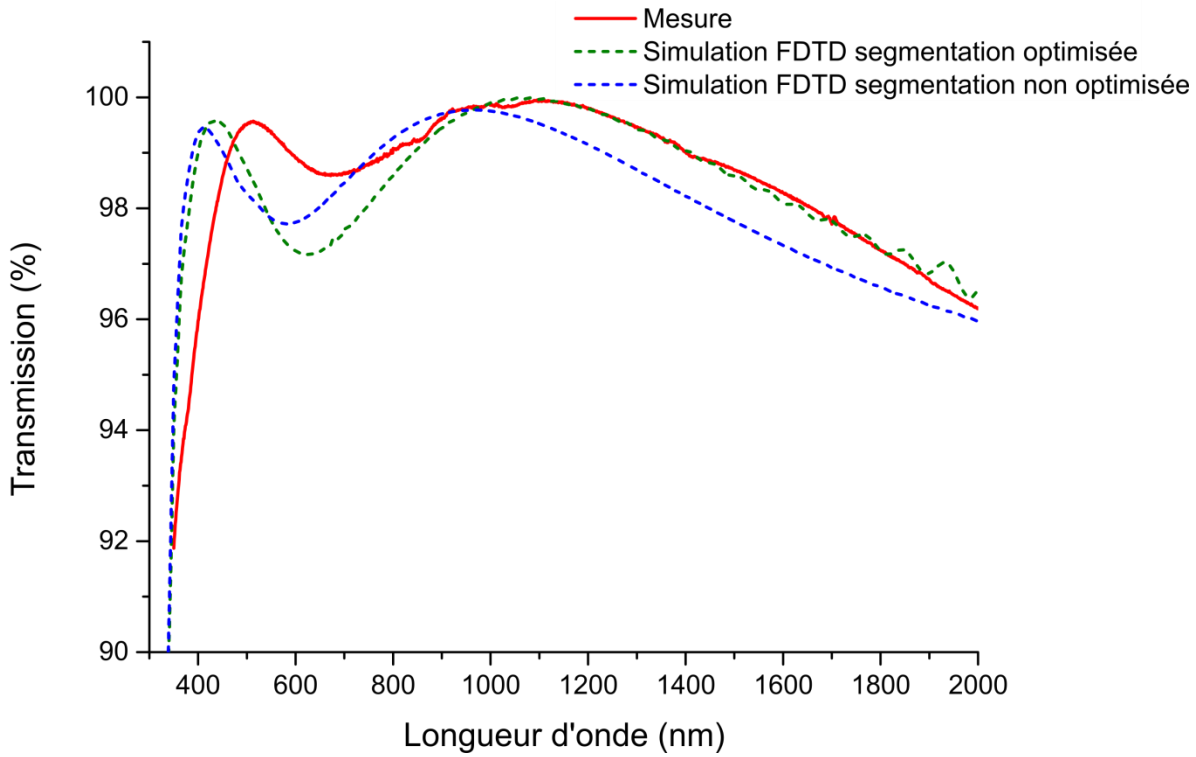

Figure 167 Spectres de transmission mesurés (ligne pleine) et simulés par FDTD (pointillés) de la bicouche OAD la bicouche OAD déposées sur verre bas indice. Cette bicouche est composée de SiO_2 déposé à α=65° selon les conditions 0,2µm_20°C_10Å/s_8tr/min et α=85° selon les conditions 0,4µm_20°C_10Å/s_8tr/min avec une rotation azimutale entre les deux couches de Φ=180°. Les spectres obtenus par FDTD sont présenté avant et après optimisation de la segmentation de la structure.

Bien que le spectre simulé par FDTD, obtenu après étape d'optimisation de la segmentation, ne corresponde pas exactement au spectre expérimental, cette méthode nous a permis d'améliorer la qualité de la segmentation de la bicouche OAD. Les écarts restant pouvant être dus à la préparation de l'échantillon pour le TEM ou au manque d'information dans la direction transverse.