



**HAL**  
open science

# Conception et réalisation de filtre optique multicouche à grand nombre de couches minces dans le domaine spectral de 0,3 à 15 $\mu\text{m}$

Maxime Duris

► **To cite this version:**

Maxime Duris. Conception et réalisation de filtre optique multicouche à grand nombre de couches minces dans le domaine spectral de 0,3 à 15  $\mu\text{m}$ . Matériaux. Université de Rennes, 2020. Français. NNT : 2020REN1S109 . tel-03881832

**HAL Id: tel-03881832**

**<https://theses.hal.science/tel-03881832v1>**

Submitted on 2 Dec 2022

**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 DE DOCTORAT DE

ECOLE DOCTORALE N° 596  
*Matière Molécules et Matériaux*  
Spécialité : « *Science des matériaux* »

Par

**Maxime DURIS**

## **Conception et réalisation de filtres optiques multicouches à grand nombre de couches minces dans le moyen-infrarouge**

Thèse présentée le 29 Septembre 2020 et soutenue à Lannion  
Unité de recherche : Unité Mixte de Recherche n°6082 Institut FOTON  
(Équipe Systèmes Photoniques/Groupe Optique Guidée et Capteurs)

### **Rapporteurs avant soutenance :**

**Patrice Camy**

Professeur d'Université / Rapporteur  
UMR 6252 CIMAP, Université de Caen Normandie

**Eric Tournié**

Professeur d'Université / Rapporteur  
Institut d'Electronique et des Systèmes UMR CNRS 5214,  
Université de Montpellier

### **Composition du Jury :**

**Virginie Nazabal**

Directrice de recherche CNRS / Examineur  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR CNRS 6226  
Université de Rennes 1

**Julien LUMEAU**

Chargé de Recherche / Examineur  
Institut Fresnel - UMR 7249  
Faculté des Sciences St Jérôme, Université Aix-Marseille

**Laurent Brilland**

Ingénieur R&D / Examineur  
SELENOPTICS, Rennes

**Damien Deubel**

Directeur général délégué / Membre invité  
KERDRY, Lannion

**Loïc Bodiou**

Maître de Conférences / Membre invité  
Institut FOTON UMR 6082 Lannion, Université de Rennes 1

**Joël Charrier**

Maître de Conférences HDR / Directeur de thèse  
Institut FOTON UMR 6082 Lannion, Université de Rennes 1



## Table des matières

Table des matières .....	1
Remerciements .....	6
Introduction générale.....	10
Chapitre I : Généralités sur les filtres optiques et leurs fabrications .....	16
1 Applications des filtres optiques : contexte et généralités.....	18
<i>Applications concrètes des revêtements en couche mince</i> .....	18
2 Société Kerdry et projet de thèse CIFRE .....	21
3 Composants optiques multicouches.....	25
3.1 Différents types de filtres .....	29
3.2 Miroir de Bragg (Distributed Bragg Reflector, DBR) .....	30
3.3 Filtre passe-bande étroit ou Fabry-Perot.....	33
3.4 Antireflet monochromatique ou à large bande.....	36
3.5 Filtres passe-haut et passe-bas, les filtres « dichroïques » .....	37
3.6 Filtre de Notch, filtre coupe –bande étroite ou filtre inverse .....	38
3.7 Filtre séparateur de faisceau .....	40
3.8 Conclusion sur les filtres optiques .....	40
4 Filtres optiques multicouches : un empilement de couches minces.....	41
4.1 Empilement de couches minces, un milieu stratifié.....	41
4.2 Détermination de l'indice de réfraction complexe $N=n-ik$ par la méthode des enveloppes de Swanepoel .....	43
4.3 Précision et limites de la méthode des enveloppes de Swanepoel.....	45
4.4 Conclusion.....	50
4.5 Modèles de dispersion d'indice de réfraction des matériaux constituant les couches minces ..	50
4.6 Modèles physiques de détermination de l'indice de réfraction complexe d'un matériau .....	50
4.6.1 Modèle de Forouhi–Bloomer .....	50
4.6.2 Modèle de Drude modifié .....	51
4.7 Modèles empiriques et paramétriques de détermination de l'indice de réfraction complexe d'un matériau .....	51
4.7.1 Modèle de Cauchy.....	51
4.7.2 Modèle de Sellmeier .....	52
4.8 Conclusion.....	53
5 Matériaux constituant les couches minces.....	53

5.1	Matériaux : les oxydes .....	56
5.1.1	Dioxyde de silicium, SiO <sub>2</sub> .....	57
5.1.2	Dioxyde de titane, TiO <sub>2</sub> .....	58
5.1.3	Dioxyde d'hafnium, HfO <sub>2</sub> .....	59
5.2	Matériaux : les fluorures.....	59
5.2.1	Fluorure de magnésium, MgF <sub>2</sub> .....	60
5.2.2	Fluorure de baryum, BaF <sub>2</sub> .....	61
5.3	Matériaux : les sulfures.....	61
5.4	Matériaux : les semi-conducteurs monoatomiques .....	62
5.5	Conclusion sur les matériaux .....	63
6	Dépôts de couches minces : généralités.....	64
7	Conclusion.....	70
Chapitre 2 : Conditions expérimentales .....		73
1	Introduction .....	74
2	Technique de croissance des couches minces.....	75
2.1	Procédé d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique .....	75
2.2	Machines de dépôt de l'entreprise Kerdry .....	76
2.2.1	Bâti de dépôt dédié à l'UV-VIS-PIR : <i>Leybold 1100</i> [0,3 µm-2 µm] .....	76
2.2.2	Bâti de dépôt dédié au moyen infrarouge : <i>Balzers BAK 760</i> [2 µm-15 µm] .....	77
2.2.3	Principe de fonctionnement général d'une machine d'évaporation sous vide .....	78
2.3	Enceinte, volume de propagation de la vapeur à condenser .....	79
2.3.1	Dimensions de l'enceinte et autres dimensions d'intérêt .....	79
2.3.2	Parois de la machine .....	80
2.3.3	Instruments de contrôle de la pression .....	80
2.3.4	Système de pompage .....	81
2.3.5	Propagation de la vapeur évaporée dans l'enceinte.....	84
2.4	Canon à électrons .....	87
2.5	Assistance ionique.....	91
3	Instruments de contrôle de dépôts <i>in situ</i> .....	96
3.1	Microbalance à quartz .....	96
3.2	Système de contrôle optique in situ .....	97
3.3	Homogénéité de dépôt .....	99
3.4	Substrats utilisés dans les domaines UV-VIS-PIR [0,3 µm – 2 µm] .....	102
3.5	Substrats utilisés dans le Moyen Infrarouge [2 µm – 15 µm] .....	103

3.5.1	Silicium .....	103
3.5.2	Germanium .....	104
3.6	Conclusion sur les substrats.....	105
4	Préparation des substrats .....	105
5	Matériaux utilisés pour réaliser les films minces et les filtres optiques multicouches .....	105
5.1	Matériaux de dépôt utilisés dans les domaines UV-VIS-PIR.....	106
5.1.1	Dioxyde de Silicium ou <i>silice</i> , SiO <sub>2</sub> .....	107
5.1.2	Dioxyde de Titane, TiO <sub>2</sub> .....	107
5.1.3	Dioxyde d'Hafnium, HfO <sub>2</sub> .....	108
5.2	Matériaux de dépôt utilisés dans le moyen infrarouge.....	108
5.2.1	Germanium .....	109
5.2.2	Sulfure de Zinc.....	109
5.2.3	Fluorure de Magnésium, MgF <sub>2</sub> .....	110
5.2.4	Fluorure de Baryum, BaF <sub>2</sub> .....	110
5.3	Caractérisation des couches minces.....	110
6	Caractérisation optique des couches minces .....	111
6.1.1	Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge .....	111
6.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	111
6.2	Caractérisation de la microstructure et de l'épaisseur des couches minces.....	115
6.2.1	Diffraction par rayons X .....	115
6.2.2	Profilomètre à pointe : DEKTAK 150 .....	115
6.2.3	Microscopie électronique à Balayage .....	116
7	Conception de filtres optiques avec le Logiciel Essential Macleod© .....	117
7.1	Définition du substrat .....	118
7.2	Extraction de l'indice de réfraction grâce aux spectres en transmission/réflexion .....	119
8	Conclusion.....	121
Chapitre III : Étude des matériaux en monocouche.....		124
1	Introduction .....	125
2	Procédure de dépôt et tests préliminaires .....	126
2.1	Hauteur de source et répétabilité des dépôts.....	126
2.2	Méthode de dépôt de couche mince de ZnS .....	131
2.3	Étude des couches minces à base de Fluorures MgF <sub>2</sub> et de BaF <sub>2</sub> .....	135
2.4	Conclusion sur l'amélioration des procédures de dépôt et le déploiement des matériaux .....	142
3	Études des conditions de dépôt du Germanium .....	142

3.1	Étude préliminaire des constantes optiques des couches minces de Germanium .....	142
3.2	Étude préliminaire des couches minces de Germanium .....	144
3.2.1	Introduction.....	144
3.2.2	Criblage des effets de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt sur l'indice de réfraction du Germanium.....	144
3.2.3	Conclusion sur le plan criblage.....	152
3.3	Plan d'étude et d'optimisation des caractéristiques optiques en fonction des conditions de dépôt de couches minces de Germanium .....	154
3.3.1	Introduction à la méthode des plans d'expériences .....	154
3.3.2	Réalisation d'un plan d'expériences pour étudier et optimiser les conditions de dépôt en fonction des caractéristiques optiques des couches minces de Germanium pour une épaisseur donnée.....	155
3.3.3	Essai de validation du plan d'expériences.....	177
4	Conclusion de l'étude des matériaux en couche mince .....	180
Chapitre IV : Filtres optiques multicouches et réalisation .....		184
1	Introduction .....	184
2	Conception d'un filtre optique assistée par le logiciel Essential Macleod© .....	185
2.1	Spécification ou cible .....	188
2.2	Étapes de la conception d'un filtre optique.....	188
2.3	Étude de la robustesse de la réalisation du dépôt par le logiciel Essential Macleod© .....	192
3	Filtres optiques multicouches.....	196
3.1	Filtres optiques, un empilement de couches minces.....	196
3.2	Filtres optiques à faible nombre de couches minces.....	196
3.2.1	Réalisation de filtres optiques dans les domaines des longueurs d'onde infrarouge courtes ( <b>SWIR</b> ) et moyennes ( <b>MWIR</b> ) de 1 $\mu\text{m}$ à 8 $\mu\text{m}$ .....	196
3.2.2	Empilements de couches minces avec les couples ZnS/MgF <sub>2</sub> ou ZnS/BaF <sub>2</sub> .....	198
3.2.3	Réalisation de filtres optiques dans le domaine des longueurs d'onde infrarouges longues ( <b>LWIR</b> ) de 8 $\mu\text{m}$ à 15 $\mu\text{m}$ .....	202
3.3	Filtres optiques à nombre de couches minces intermédiaires .....	206
3.4	Filtres optiques à grand nombre de couches minces .....	210
4	Conclusion.....	213
Conclusion générale .....		215
Bibliographie du Chapitre I.....		223
Bibliographie du Chapitre II.....		230
Bibliographie du Chapitre III.....		236
Bibliographie du Chapitre IV.....		238





# Remerciements

Toutes ces années de thèse m'ont permis de vivre des moments humains incroyables et une expérience scientifique hors du commun. Au cours de cette thèse, je suis devenu un père, un jeune propriétaire et enfin un chercheur. Mon doctorat a été un moment de ma vie où j'ai aspiré à être une meilleure version de moi-même. Il est vrai que sans le formidable soutien que j'ai reçu autour de moi le contenu des travaux effectués au cours de la thèse serait tout autre. Ces quelques remerciements et mots de gratitude sont pour tous ceux qui ont formé cet environnement si riche et permis d'arriver aux termes de ces années doctorales.

Je remercie Monsieur Jean-Claude Keromnés et Monsieur Claude Vaudry de m'avoir accueilli dans leur entreprise pour réaliser ces travaux de thèse CIFRE.

Je remercie Monsieur Pascal Besnard pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut Foton UMR 6082.

Je remercie Madame Virginie Nazabal de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail et d'avoir présidé mon jury de soutenance de thèse. Je remercie également Messieurs Patrice Camy et Éric Tournié pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse. Mes remerciements vont également aux autres membres du jury Monsieur Laurent Brilland, Julien Lumeau et Michel Cathelinaud pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse. L'ambiance de la soutenance était particulière, je remercie tous les membres du jury pour les discussions enrichissantes suite à la soutenance.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus profonds à mes directeurs de thèse : Messieurs Joël Charrier, Loïc Bodiou et Damien Deubel, un trio dual parfait pour mener à bien ces travaux de thèse CIFRE aux facettes industrielles et académiques. Je les remercie pour leur confiance, leur disponibilité notamment dans les derniers instants de rédaction et de préparation de soutenance ainsi que leurs savoir-faire techniques et scientifiques qu'ils ont partagé avec moi tout au long de ces années de thèse. Toute ma gratitude et ma reconnaissance aussi pour toutes nos discussions, leur patience et leurs encouragements qui m'ont permis de mener ces travaux à leur terme. J'exprime également toute ma gratitude à Damien Deubel, responsable de thèse à Kerdry, qui m'a encadré au sein de l'entreprise. Merci pour sa patience, sa gentillesse, de m'avoir enseigné tous les aspects techniques de la réalisation de filtres optiques par évaporation. Je remercie encore Laurent Brilland pour avoir permis à l'entreprise Kerdry et moi-même de participer à la réalisation d'un projet de laser QCL novateur qui a donné un aspect pertinent et immuable aux travaux et aux expérimentations présentés dans ce manuscrit de thèse.

L'équipe de l'entreprise Kerdry avec Medhi, Nicolas et tous les collaborateurs qui ont participé à l'aboutissement de ce travail de thèse. Toute ma gratitude et ma reconnaissance vont aux techniciens Nicolas, David et Medhi pour m'avoir formé à leurs savoir-faire sur l'utilisation des machines de dépôt de couches minces, mais aussi aux procédures de dépôt sur les machines utilisées durant cette thèse. En résumé merci à toutes ces personnes ainsi qu'aux préparatrices pour leur soutien et leurs bienveillances au cours de ces années de doctorat.

J'exprime également tous mes remerciements à tous les membres de l'Institut FOTON ainsi que les doctorants.

En premier lieu, je souhaite remercier Madame Carole Perrot, Madame Angélique Le Pennec, Madame Marie-Claire Rennelle, Madame Isabelle Poulard, Madame Chloé Deschamps et Monsieur Sylvain Fève pour avoir facilité le déroulement de ma thèse. Je tiens à remercier particulièrement Marie-Claire, Isabelle, Chloé pour les discussions fortes en émotion, les conseils et l'écoute dans les moments intenses comme l'arrivée d'un enfant et les doutes pendant ces années de thèse.

Je tiens à remercier Mohammed Guendouz, Madame Nathalie Lorrain et Monsieur Luiz Poffo pour les discussions enrichissantes et les mesures MEB de Nathalie d'une qualité hors norme.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Jonathan Lemaitre pour les discussions autour des technologies de réalisation de micro-résonateurs en salle blanche et ses connaissances pratiques en dépôt de couches minces. Je remercie aussi Parastech Pirastech pour son écoute et ses bons conseils autant pour mes travaux de thèse que pour mes obligations de père.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Yann Boucher, Monsieur Michel Joindot, Céline Caillaut et Pierre Aubreton d'avoir accepté de faire les relectures successives de mon manuscrit et la chasse aux fautes d'orthographe qui arrivent toujours à s'immiscer. Parmi ces relecteurs, je remercie profondément ma compagne pour son aide et son œil rigoureux dans la recherche des dernières fautes dans mon manuscrit.

Un grand remerciement à ma génération de doctorants Aldo Gutierrez, Enguerran Delcourt, Maxime Baillot, Rodolphe Collin, Joseph Slim et Chaimae El Fakir. Je vous remercie pour les bons moments partagés. Je souhaite bon courage aux doctorants de la seconde génération de mes années de thèse Valentine Gaudillat, Fabien Cassio, Constance Thierry, Erwan Weckenmann, Maroun Hjeij, Xavier Insou et Nessim Jebali.

Un clin d'œil tout particulier pour le groupe des pauses-café, avec lequel j'ai appris plein de mots et eu des discussions interminables : Christelle Pareige, Margaux Barbier, Rodolphe Collin et Patrice Féron pour les plus assidus et tous les autres qui se reconnaîtront. Un remerciement particulier à Patrice Féron pour les discussions de passionnés d'aéronautique. A Christelle Pareige pour avoir été une écoute et un réconfort dans les moments difficiles.

Et enfin un immense merci à mes proches qui ont toujours été présents et le seront toujours. Ma famille qui m'a soutenu dans mes choix parfois si peu conventionnels. Ma mère et mes sœurs qui m'ont suivi dans cette aventure. J'adresse aussi un profond remerciement et bien du courage à Kathleen Jaffré qui va finir son manuscrit et soutenir sa thèse début 2021.

Enfin je remercie Tiberiu Minea et Jean-Luc Raimbault, mes professeurs et mentors qui m'ont transmis la passion de la physique appliquée et plus généralement la physique des plasmas. Ils

m'ont encouragé et conseillé dans mon envie de réaliser une thèse et d'aller jusqu'au bout de mon parcours universitaire.

*Je dédie ces travaux à mon père Jean-Paul, à ma compagne Bérengère et à mon fils Victor, qui sont mon passé, mon présent et mon avenir.*



# Introduction générale

La thèse CIFRE présentée dans ce manuscrit est une collaboration entre l'entreprise de traitement de surface et de dépôt de couches minces Kerdry et l'Institut Foton. Elle a pour objectif le développement d'empilements de couches minces pour des applications optiques dans le domaine spectral de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $15 \mu\text{m}$ .

## ***Introduction des filtres optiques, des couches minces et du dépôt de couches minces***

Les traitements de surface et les empilements de couches minces permettent de réaliser de nombreuses fonctions qu'elles soient pour le filtrage optique, la fonctionnalisation de surface pour électronique ou bien des composants électromécaniques. Ils sont présents dans une multitude de domaines technologiques et cosmétiques comme l'automobile, l'industrie du luxe, l'optoélectronique, la microélectronique, les télécommunications, l'industrie du textile, le traitement spécialisé du papier, les énergies renouvelables, la médecine et la biomédecine. De nombreux dispositifs de l'optique, de l'optoélectronique et de la microélectronique utilisent des couches minces. En exemple, on pourra citer les transistors des microprocesseurs, les lasers à semi-conducteur à cavité verticale ou les filtres optiques multicouches et toutes sortes de traitements antireflets, les miroirs de Bragg ou les filtres passe-bande. Les fonctions réalisées sont issues de phénomènes d'interférences constructives et destructives. La définition d'une couche mince est la suivante : elle regroupe tous les revêtements qui possèdent une dimension vraiment très petite vis-à-vis des autres dimensions. Le plus souvent cette dimension est l'épaisseur et elle peut être de l'ordre de quelques nanomètres à quelques micromètres selon l'application recherchée. Le choix des matériaux et l'organisation de l'empilement des couches minces dépendent aussi du domaine d'application du composant fabriqué et de la fonction souhaitée. En optique ou optoélectronique, on utilise les films en couches minces pour obtenir une réponse optique bien définie. On appelle cette réponse optique à atteindre, la cible spectrale ou "spectral target". Les facteurs de réflexion et de transmission sont connus en fonction de la longueur d'onde et sur un domaine de longueur d'onde donnée. Par exemple, un traitement antireflet baisse la réflectance d'un substrat, alors qu'un miroir de Bragg fera l'inverse. La réalisation des couches minces et des empilements de couches minces pose des problèmes de conception, de fabrication et de caractérisation qui sont de véritables défis sur le plan des connaissances, des savoir-faire, des techniques de réalisation et de la recherche et du développement en général.

Aujourd'hui, les spécifications optiques concernant les filtres optiques interférentiels sont de plus en plus exigeantes. Une fois le cahier des charges fixé, on procède à une étape dite de conception. Celle-ci consiste à concevoir la structure de l'empilement avant sa fabrication. Les algorithmes de simulation et d'optimisation dédiés à la conception du filtre optique permettent de synthétiser des empilements complexes à très hautes performances. Pour un nombre de couches minces défini et des caractéristiques optiques des matériaux bien connues dans l'algorithme, on est assuré de concevoir le meilleur filtre possible compte tenu de la cible spectrale ou de la forme du spectre visé. Cette forme de spectre est aussi appelée « spectral target » en référence au nom utilisé dans les algorithmes de simulation des filtres optiques. La phase de synthèse n'est qu'une partie des difficultés de réalisation d'un filtre optique multicouche, l'autre partie provient de la phase de fabrication. Les filtres optiques interférentiels à hautes performances sont souvent constitués d'un empilement d'un grand nombre de couches minces, parfois plus d'une centaine, dont les épaisseurs vont de quelques nanomètres au micron, doivent être précisément maîtrisées. Avec les techniques de dépôt actuelles telles que l'évaporation assistée par

faisceaux d'ions et la pulvérisation ionique, la reproductibilité des matériaux déposés est robuste. Et de plus, l'automatisation du matériel rend possible la réalisation d'empilements de plusieurs dizaines de couches successivement. Avec les systèmes de dépôt actuels, la présence en permanence d'un opérateur à côté du bâti pour arrêter le dépôt de chaque couche mince n'est plus obligatoire, ainsi la réalisation d'empilements nécessitant une à plusieurs heures de dépôt n'est plus un problème majeur. Une des difficultés concerne la précision sur le dépôt de chaque couche mince et celle-ci est directement liée au choix des méthodes de contrôle in situ.

Ce manuscrit de thèse présente les travaux sur des filtres optiques multicouches dans les domaines de l'infrarouge au moyen infrarouge, réalisés dans les locaux de l'entreprise Kerdry.

### ***Introduction de l'entreprise Kerdry, position, axe de R&D, objectif de la thèse***

Les travaux de thèse détaillés dans ce manuscrit ont été possibles grâce à l'entreprise Kerdry, société de services qui propose des traitements de surface, des composants optiques, de la réalisation de couches minces sur de petites et moyennes séries et à façon. L'entreprise produit des traitements de surfaces, dans la majorité des cas, grâce à deux procédés : l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique de compactage et la pulvérisation cathodique DC ou magnétron. L'entreprise possède aussi un pôle de photolithographie pour mettre en forme les traitements de surface et les dépôts de couches minces réalisés. L'entreprise se doit d'être compétitive et innovante. La compétitivité dans le domaine des traitements de surface et du dépôt de couches minces se traduit par une capacité à traiter le plus grand nombre possible de demandes de la plus simple à la plus complexe en fonction des capacités industrielles de l'entreprise. L'innovation se traduit par la volonté de mener des projets de recherche et développement pour améliorer la maîtrise des dépôts et des caractéristiques optiques des matériaux déjà connus, déployer de nouveaux matériaux, mettre en place de nouveaux procédés et améliorer les compétences et les savoir-faire internes.

Dans ce contexte d'évolution, l'entreprise Kerdry souhaite étendre le domaine spectral qu'elle propose pour ses produits au domaine spectral infrarouge de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Elle souhaite aussi augmenter la complexité des fonctions optiques qu'elle réalise au travers de l'augmentation du nombre de couches minces de ces empilements optiques. L'élargissement du domaine spectral de réalisation au moyen infrarouge est un projet qui a déjà été soutenu par plusieurs stages au cours des vingt dernières années et d'une thèse CIFRE précédente (N. Demarest – Université de Rennes 1 2010-2013).

L'augmentation du nombre de couches minces est un second axe de recherche et développement relativement compliqué à aborder. Cette évolution nécessite de faire transiter les procédures de réalisation de fonction optique de quelques couches minces à des empilements optiques de quelques dizaines de couches minces. L'augmentation du nombre de couches minces va modifier l'épaisseur des couches mais aussi l'aspect symétrique et/ou périodique de l'empilement ainsi qu'augmenter le nombre de degrés de liberté du système. Il faudrait associer la faisabilité de fabrication qui dépend de la précision nécessaire sur les caractéristiques optiques des matériaux utilisés pour réaliser les empilements multicouches, des seuils des réponses spectrales souhaitées comme le niveau de réflectance  $R\%$  ou de transmittance  $T\%$  et de la largeur de la bande passante spectrale  $\Delta\lambda$  de la fonction optique.

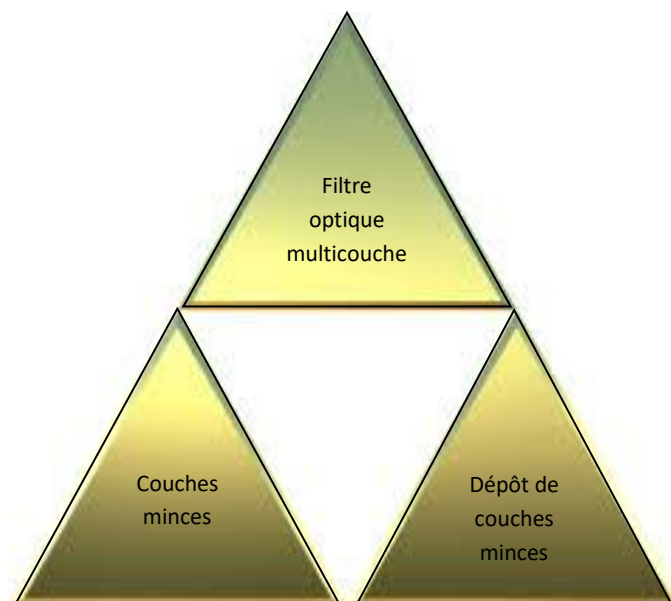
La précision requise sur la conception de l'empilement de couches minces doit être étudiée par le biais de la simulation de la réponse spectrale du composant optique grâce à un logiciel de traitement de l'optique interférentiel tel que The Essential Macleod©. Cette étape permet de définir théoriquement à

partir de quels niveaux majorés des incertitudes sur l'épaisseur  $\Delta e$  et les caractéristiques optiques, indice de réfraction  $\Delta n$  et coefficient d'extinction  $\Delta k$ , le filtre optique correspond aux exigences.

Par exemple pour un filtre antireflet à large bande de 760 nm à 900 nm de plus de 50 couches minces, les erreurs sur les épaisseurs physiques des couches minces sont comprises entre 1 % et 2 % d'erreur en moyenne soit de 1 nm et 3 nm. Au-delà, le filtre optique peut devenir insatisfaisant pour une production industrielle.

Dans ces travaux de thèse, nous dirigeons l'étude et l'optimisation des matériaux en couches minces utilisés pour réaliser des filtres optiques multicouches à grand nombre de couches minces. L'objectif est de maîtriser et d'améliorer les caractéristiques optiques des couches minces pour étendre le nombre de composants optiques réalisables par l'entreprise Kerdry, mais aussi d'étudier la mise en empilement de ces couches minces principalement dans le moyen infrarouge en utilisant comme matériaux le sulfure de Zinc (ZnS) et le Germanium (Ge). Les couches minces doivent posséder des caractéristiques optiques et mécaniques fiables, robustes, répétables et reproductibles. Ces prérogatives définissent les axes des recherches qui animent l'entreprise Kerdry.

Les trois axes principaux de ces travaux de thèse présentés dans cette introduction sont illustrés par la **Figure 1**.



**Figure 1** : Diagramme des trois thèmes abordés dans cette thèse.

La **Figure 1** montre que la réalisation de filtres issus d'empilement de couches minces repose sur deux autres socles qui sont la connaissance des couches minces et la maîtrise des procédés de dépôt de celles-ci. Nous allons maintenant détailler la structure de ce manuscrit.

### ***Présentation de la structure du manuscrit Chapitre par Chapitre***

Dans un premier Chapitre, nous allons décrire les généralités sur les filtres optiques multicouches, leurs utilisations et les domaines d'applications qui y sont associés. Le Chapitre I présente les systèmes optiques qui utilisent des composants en couches minces pour divers domaines d'applications. Certains de ces composants en couches minces font déjà partie des produits réalisés par l'entreprise Kerdry. Celle-

ci réalise une multitude de produits en couches minces qui sont décrits analytiquement dans le troisième paragraphe. Le classement présenté dans ce paragraphe permet de visualiser les particularités structurales et spectrales de chaque fonction optique. Un filtre optique multicouche est constitué d'un empilement de couches minces à partir duquel on peut calculer la réponse spectrale avec la théorie des matrices de transfert d'Abelès. Pour mener à bien ces calculs, il faut connaître les caractéristiques optiques des couches minces et leurs épaisseurs physiques. Pour déterminer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des couches minces, on caractérise les matériaux déposés en films sur des substrats connus et on les extrait des spectres expérimentaux de réflectance  $R\%$  et de transmittance  $T\%$  grâce à la méthode des enveloppes de Swanepoel. L'étape suivante est l'extrapolation des dispersions des indices de réfraction et des coefficients d'extinction avec des lois d'ajustement de dispersion comme celle de Cauchy ou de Sellmeier. Ces divers points théoriques définissent le cadre analytique de nos études. Les caractéristiques optiques des couches minces sont associées aux matériaux qui les composent. Il est nécessaire de posséder une base de données standard de caractéristiques optiques d'une multitude de matériaux. Dans ce manuscrit de thèse, nous nous sommes intéressés aux couches minces utilisées pour réaliser des filtres multicouches. Nous présenterons plusieurs familles de matériaux : les semi-conducteurs (Germanium, Silicium), les fluorures ( $MgF_2$ ,  $BaF_2$ ) et les oxydes ( $TiO_2$ ,  $HfO_2$  et  $SiO_2$ ). Cette base de données de matériaux standards doit être enrichie par l'étude et la description des comportements des caractéristiques optiques physiques des matériaux en films minces en fonction des procédés de dépôts qui sont utilisés pour les réaliser. Ces caractéristiques optiques et physiques en fonction des films minces et des procédés de dépôts sont bien définies et référencées dans la littérature et elles doivent être tabulées. Les tendances comportementales des caractéristiques optiques ou physiques sont directement liées aux procédés de dépôt utilisés. Il est alors nécessaire de faire un bilan non exhaustif des procédés de réalisation de couches minces pour définir les paramètres de dépôt importants et maîtriser la réalisation.

Le deuxième Chapitre traite des conditions expérimentales dans lesquelles les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés. Les machines de dépôts utilisées au sein de l'entreprise Kerdry sont décrites en détail : deux bâtis d'évaporation sous vide par faisceaux d'électrons avec assistance ionique de comptage ont été employés au cours de ces trois années de thèse. Chacune des parties importantes de la structure de ces machines de dépôt est détaillée pour mettre en avant les phénomènes physiques mise en jeu lors des dépôts de couches minces comme l'évaporation et son outil d'application : le canon à électrons ou bien l'assistance ionique de compactage et son outil d'application : le canon à ions. La compréhension des éléments structurels des machines de dépôt nous permet de présenter une évaluation graphique de l'efficacité des dépôts de couches minces assistés par faisceaux d'ions de compactage, d'établir des ordres de grandeur sur l'énergie de particules et d'évaluer géométriquement les distributions de densité de particules présentes dans le procédé.

Nous détaillons ensuite les systèmes de contrôle de dépôt in situ qui sont le système de contrôle de dépôt d'épaisseur physique par microbalance à quartz et le contrôle d'épaisseur optique  $ne$  par spectrométrie en transmission ou réflexion. Ensuite les substrats et les matériaux utilisés dans ces travaux sont présentés dans le contexte des standards de l'industrie des dépôts de couches minces et des traitements de surface. Les outils de caractérisation des constantes optiques et de l'épaisseur physique sont détaillés. Enfin, le détail des constantes optiques des substrats et des matériaux déjà utilisés dans l'entreprise Kerdry ainsi qu'une première description des procédures de conception de filtres optiques multicouches sont abordés.



Le Chapitre III concerne l'étude des matériaux d'intérêt pour l'entreprise Kerdry. Ce Chapitre est divisé en 2 parties. Dans une première partie, nous présentons les premières améliorations que nous avons menées pour disposer de procédés robustes et répétables. Nous présentons plusieurs ajustements des techniques de dépôt. L'optimisation des méthodes d'évaporation nous a permis d'accéder à plus de matière pour le ZnS. Nous avons ainsi pu réaliser des empilements de couches minces de Ge et ZnS en un seul dépôt grâce à l'augmentation d'épaisseur de ZnS accessible de 3,6  $\mu\text{m}$ .

Dans la deuxième partie, nous traitons les matériaux utilisés dans le domaine infrarouge (Ge et ZnS), axe de recherche le plus développé durant cette thèse. Nous présentons l'utilisation de la méthode des plans d'expériences à la place des méthodes conventionnelles univariantes comme la méthode des essais-erreurs ou un facteur après l'autre. La première étape présentée est l'utilisation d'un plan de criblage pour évaluer l'effet des paramètres les plus couramment observés pour maîtriser les dépôts de couches minces dans l'industrie, la vitesse de dépôt et l'épaisseur déposée. La deuxième étape met en lumière la réalisation d'une étude d'analyse et d'optimisation des conditions de dépôt des couches minces de Germanium. Cette partie montre comment avec un plan d'expériences et l'analyse des résultats expérimentaux par les surfaces de réponses, on peut comprendre les dépôts des couches minces de Germanium et optimiser leurs caractéristiques optiques. Enfin, nous concluons avec des conditions de dépôt de Germanium optimisées et des conditions de dépôt de ZnS améliorées.

Les réalisations des filtres optiques multicouches principalement dans le moyen infrarouge et leurs études sont présentées dans le Chapitre IV. Ces productions découlent directement des résultats du Chapitre III. Dans ce Chapitre, nous présentons les filtres optiques réalisés grâce aux études des matériaux du Ge et du ZnS présentés dans le Chapitre III. Nous avons étudié la mise en empilement en divisant le domaine spectral infrarouge de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  en trois parties. Les courtes longueurs d'onde infrarouge, **Short Wave InfraRed**, de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ , les longueurs d'onde infrarouge moyennes, **Middle Wave InfraRed**, de 5  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$  et les grandes longues longueurs d'onde infrarouge, **Long Wave InfraRed**, de 8  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Nous avons parallèlement étudié des empilements à faible nombre de couches minces et des empilements à nombre de couches minces moyen dans chaque partie du domaine spectral. Pour finir, un empilement à grand nombre de couches minces a été étudié.



# Chapitre I : Généralités sur les filtres optiques et leurs fabrications

Chapitre I : Généralités sur les filtres optiques et leurs fabrications .....	16
1 Applications des filtres optiques : contexte et généralités.....	18
<i>Applications concrètes des revêtements en couche mince</i> .....	18
2 Société Kerdry et projet de thèse CIFRE .....	21
3 Composants optiques multicouches.....	25
3.1 Différents types de filtres.....	29
3.2 Miroir de Bragg (Distributed Bragg Reflector, DBR) .....	30
3.3 Filtre passe-bande étroit ou Fabry-Perot.....	33
3.4 Antireflet monochromatique ou à large bande .....	36
3.5 Filtres passe-haut et passe-bas, les filtres « dichroïques ».....	37
3.6 Filtre de Notch, filtre coupe –bande étroite ou filtre inverse.....	38
3.7 Filtre séparateur de faisceau.....	40
3.8 Conclusion sur les filtres optiques .....	40
4 Filtres optiques multicouches : un empilement de couches minces .....	41
4.1 Empilement de couches minces, un milieu stratifié .....	41
4.2 Détermination de l'indice de réfraction complexe $N=n-ik$ par la méthode des enveloppes de Swanepoel .....	43
4.3 Précision et limites de la méthode des enveloppes de Swanepoel .....	45
4.4 Conclusion.....	50
4.5 Modèles de dispersion d'indice de réfraction des matériaux constituant les couches minces .	50
4.6 Modèles physiques de détermination de l'indice de réfraction complexe d'un matériau .....	50
4.6.1 Modèle de Forouhi–Bloomer .....	50
4.6.2 Modèle de Drude modifié .....	51
4.7 Modèles empiriques et paramétriques de détermination de l'indice de réfraction complexe d'un matériau	51
4.7.1 Modèle de Cauchy.....	51
4.7.2 Modèle de Sellmeier .....	52
4.8 Conclusion.....	53
5 Matériaux constituant les couches minces.....	53
5.1 Matériaux : les oxydes .....	56

5.1.1	Dioxyde de silicium, $\text{SiO}_2$ .....	57
5.1.2	Dioxyde de titane, $\text{TiO}_2$ .....	58
5.1.3	Dioxyde d'hafnium, $\text{HfO}_2$ .....	59
5.2	Matériaux : les fluorures.....	59
5.2.1	Fluorure de magnésium, $\text{MgF}_2$ .....	60
5.2.2	Fluorure de baryum, $\text{BaF}_2$ .....	61
5.3	Matériaux : les sulfures.....	61
5.4	Matériaux : les semi-conducteurs monoatomiques.....	62
5.5	Conclusion sur les matériaux.....	63
6	Dépôts de couches minces : généralités.....	64
7	Conclusion.....	70

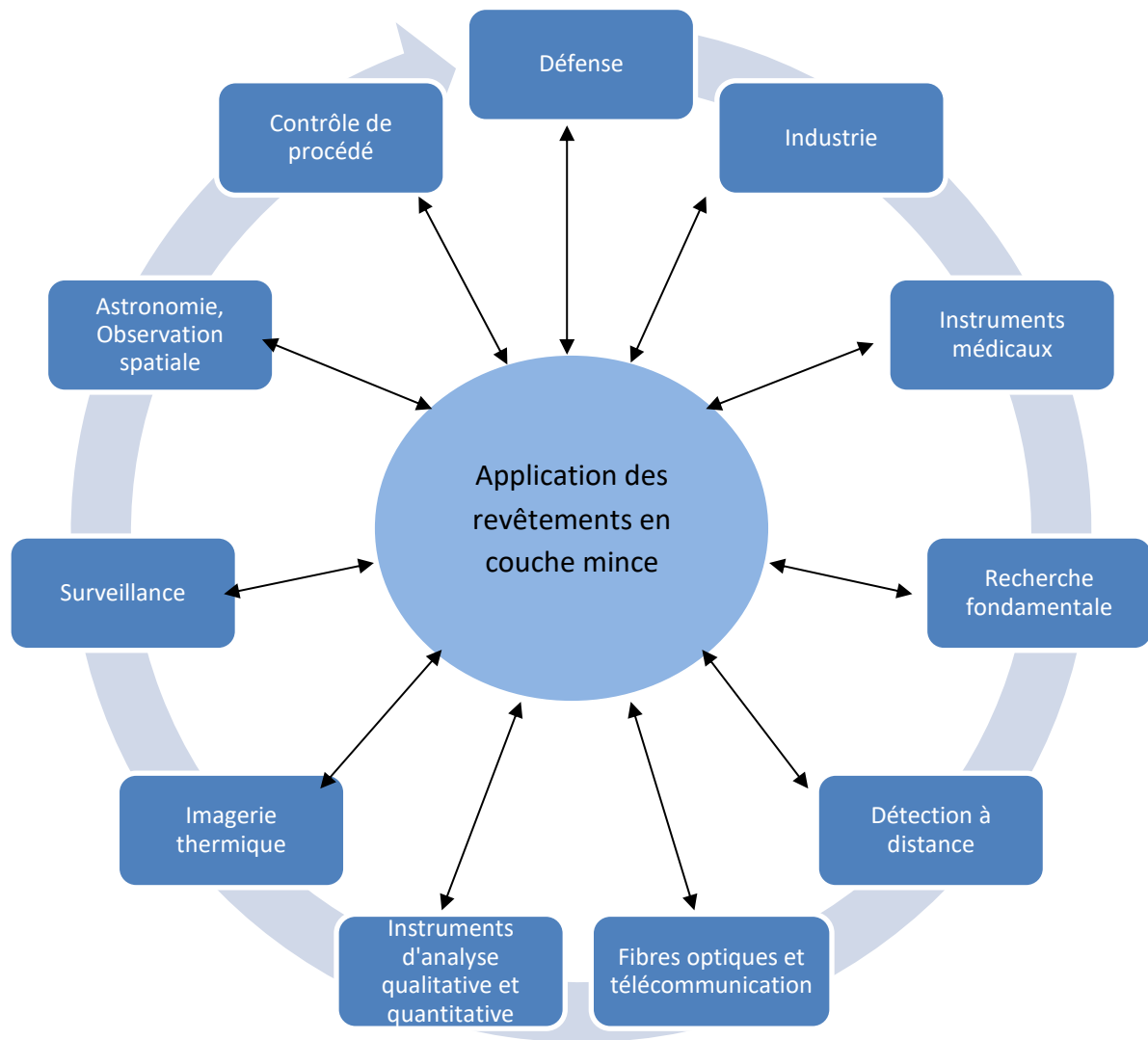
# **1 Applications des filtres optiques : contexte et généralités**

Un filtre optique multicouche est un composant optique qui, une fois disposé sur le chemin optique d'un faisceau lumineux, sert à mettre en forme les caractéristiques spectrales de ce même faisceau. Le filtre peut avoir diverses fonctions comme être un miroir à haute réflexion jusqu'à 99,9% de réflexion sur une large bande spectrale ou faire office de filtre passe-haut ou passe-bas, ou encore séparer le faisceau en deux parts de même puissance. Pour arriver à ce résultat de mise en forme, on réalise le filtre optique avec des substrats et des empilements de couches minces de matériaux d'indices de réfraction différents. Un filtre optique multicouche est un empilement de couches minces d'épaisseur nanométrique ou micrométrique constitué d'une alternance de matériaux à haut indice de réfraction  $H$  et bas indice de réfraction  $B$ . La réponse spectrale recherchée s'appelle la CIBLE (Target), celle-ci peut être simple comme réaliser un miroir ou un empilement antireflet à une longueur d'onde donnée ou très complexe avec pour exemple les filtres dichroïques à large bande, ou encore les filtres antireflets multibandes.

De nos jours, on retrouve les filtres optiques dans un grand nombre d'appareils, d'outils et de systèmes de mesure pour une multitude d'applications. De plus, nous côtoyons à présent ce type de filtres au quotidien, par exemple, lorsque nous observons un reflet sur un pare-brise de voiture ou sur les lunettes d'un interlocuteur, nous sommes en présence en réalité d'un filtre optique antireflet pour faciliter le confort de vue et pour protéger les yeux ou les personnes. Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter les filtres optiques au travers d'applications contemporaines.

## ***Applications concrètes des revêtements en couche mince***

Nous nous intéresserons de façon globale aux applications tirant profit de la gamme de longueurs d'onde allant de  $0,2 \mu\text{m}$  à  $20 \mu\text{m}$ , soit de l'ultraviolet aux rayonnements moyens infrarouges ou « infrarouge thermique ». Cependant, la présentation se restreindra aux applications optiques même si les couches minces sont utiles dans d'autres domaines, notamment l'électronique comme les transistors, les condensateurs, etc. comme résumé par le diagramme de la **Figure 2**.



**Figure 2** : Les diverses applications des revêtements en couches minces optiques.

Parmi ces domaines, trois champs d'applications des revêtements en couche mince vont être décrits :

- **Le domaine de la défense** :

L'ultraviolet militaire de 0,15 à 0,35  $\mu\text{m}$  est un domaine spectral qui permet d'observer à la fois les phénomènes physiques à haute énergie comme l'activité nucléaire ou l'expérimentation de systèmes à énergie condensée, mais aussi les astres cosmiques. Dans le domaine de l'astronomie, les rayons gamma, les rayons X et les rayons ultraviolets, permettent quant à eux de déterminer la composition chimique, la densité ou encore la température du milieu stellaire. De plus, l'observation des rayonnements ultraviolets permet d'étudier les phénomènes faisant intervenir une grande quantité d'énergie tels que le fonctionnement d'instruments de haute technologie ou encore de détecter des usines de fabrications spécifiques (enrichissement nucléaire ou fabrication d'armes). La signature spécifique des rayons X et des Ultraviolets de certaines applications militaires permet de renseigner sur leurs activités, leurs ampleurs ou leurs positions. Le visible militaire de 370 à 790 nm est un domaine très important et très présent dans la surveillance à l'aide de satellites militaires ou civils. En 2016, l'association UCS (*Union of Concerned Scientists*) dénombreait quelque 1419 satellites en orbite autour de la Terre. Sur toute cette flotte d'objets

spatiaux, 65% sont consacrés à l'observation orbitale. On pourra citer les satellites météorologiques, les satellites de relevé topologique et de mouvement terrestre, ou encore les satellites d'observation atmosphérique. Ces derniers ont permis en juin 2017 de prévoir la dérive de trajectoire du nuage de cendres provoqué par les grands incendies au Portugal. En outre, le 16 octobre 2017, on pouvait observer à Lannion (22, Côtes-d'Armor) une atmosphère ambiante jaune avec des odeurs de feux de bois, ce phénomène était la combinaison du nuage de cendre résultant des feux situés au Portugal et des poussières de sable du Sahara transportées par le vent du Sud, phénomène qui a été observé et validé grâce à l'observation spatiale. Le proche et moyen infrarouge (**PIR** de 0,78  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$  et **MIR** de 3  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ ) (découpage par la norme ISO 20473 : 2007) est aussi très présent dans l'évolution des applications militaires. Il est utilisé pour la vision de nuit ou l'identification de véhicules, il permet également le pointage des armes par repérage des objectifs « chauds » même par une visibilité très réduite (nuit, pluie, brouillard). Enfin, il sert pour le guidage de missiles thermosensibles : ces missiles détectent et suivent la source de chaleur (corps, moteur, réacteur, etc.).

L'infrarouge militaire peut se distinguer en trois bandes :

- De 1,8  $\mu\text{m}$  à 2,7  $\mu\text{m}$ , Proche infrarouge (SWIR) : cette gamme correspond globalement aux anciennes technologies militaires d'identification et de ciblage.
- De 3  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ , Moyen infrarouge (MWIR) : la technologie est complexe et nécessite un refroidissement dans la majorité des cas. Elle est optimale pour les objectifs aériens (dégagement de chaleur important comme pour un moteur d'avion ou d'un missile par exemple).
- De 8  $\mu\text{m}$  à 13  $\mu\text{m}$ , infrarouge Lointain (LWIR) : cette bande spectrale est optimale pour les objectifs terrestres dégageant peu de chaleur.

On notera par ailleurs que les deux dernières bandes correspondent à une faible absorption de l'atmosphère.

#### - Le domaine médical :

Il existe de nombreux domaines dans le milieu médical où on utilise des composants optiques multispectraux comme des capteurs déjà utilisés par l'imagerie ou par des drones. On observe des applications que ce soit pour l'observation ou la réalisation d'opérations au moyen de caméras miniatures et de sources lasers particulières ou bien l'identification et la sélection de tissus spécifiques par leurs émissions, leurs fluorescences ou leurs absorptions optiques. Voici un résumé non exhaustif des secteurs concernés :

- l'ORL ou Oto Rhino Laryngologie, la gynécologie, l'odontologie et la dermatologie utilisent les sources lasers  $\text{CO}_2$  pour les opérations de découpe des tissus vivants.
- La chirurgie plastique, la gastrologie et le domaine cardiovasculaire utilisent des sources lasers  $\text{CO}_2$  et de l'imagerie médicale visible et infrarouge pour visualiser les divers tissus qui se situent à l'emplacement de l'opération chirurgicale.
- La dermatologie et l'ophtalmologie utilisent des sources lasers grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (YAG)-Erbium. Ce dernier est très pratique, car il correspond à un très fort pic d'absorption de l'eau très présente dans le derme et l'épiderme.
- La lithotritie utilise la source laser YAG-Holmium (pour faciliter l'élimination des calculs rénaux ou sanguins).

- La dentisterie utilise des sources UV pour la solidification des résines et des colles dentaires ou le nettoyage de la partie fluorée des dents de quelques micromètres.

- **Le domaine industriel :**

Dans cette catégorie sont réunis plusieurs exemples classiques d'applications optiques :

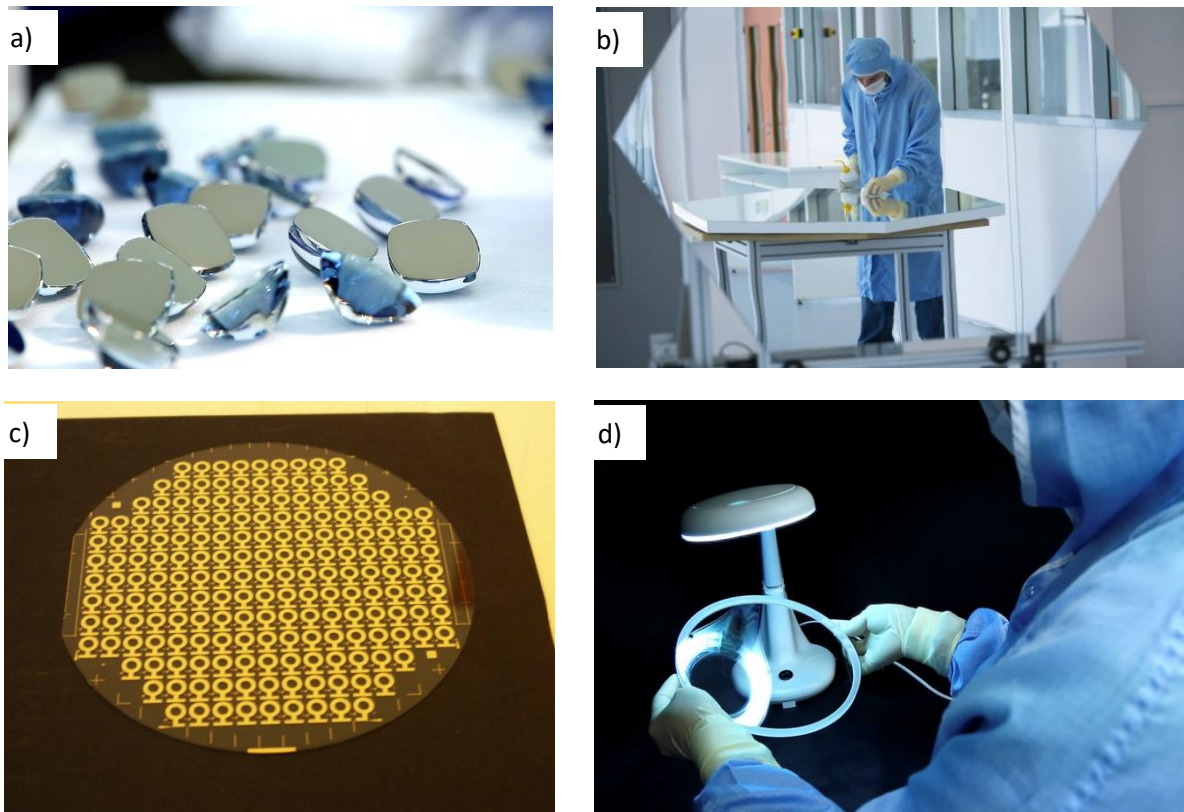
- micro-usinage, micro-perçage, marquage, découpe laser,
- télémétrie, spectrométrie, contrôle de procédé,
- lecture de code barre, archivage, base de données de documents,
- audio, Hi-Fi et vidéo,
- caméra standard ou infrarouge,
- capteurs multi spectraux de 0,1  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ ,
- scanneur optique ou infrarouge,
- thermographie infrarouge.

Toutes ces applications optiques nécessitent des composants optiques spécifiques. Pour les systèmes intégrant une source lumineuse, il sera nécessaire de disposer de miroirs à haute réflectance *HR* pour guider le faisceau dans l'instrument. Pour les applications de détection, d'identification ou de quantification, il sera nécessaire de disposer d'optiques qui sélectionnent et mettent en forme les bandes spectrales d'intérêt UV-Visible-PIR ou MIR. Les applications de télécommunications demandent des filtres spectraux de sélection sur des largeurs de bandes de longueurs d'onde très étroites (quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres). Les applications que nous avons présentées dans la **Figure 2** vont nous permettre de décrire dans le paragraphe suivant le contexte autour des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse dans le cadre de la société Kerdry.

## **2 Société Kerdry et projet de thèse CIFRE**

La société Kerdry réalise des traitements de surface en couche mince à façon du prototypage aux moyennes séries. L'entreprise possède 15 machines de dépôt de couches minces ce qui lui permet de s'adapter à différents types et formes de pièces de production allant des fibres optiques jusqu'aux miroirs de plus d'un mètre de diamètre pour les grands télescopes. La société a aussi la capacité de réaliser de la photolithographie qui lui permet de localiser les dépôts de couches minces sur divers types de substrats. Pour les caractérisations et les contrôles de production, la société Kerdry possède des spectrophotomètres pour l'UV-visible-proche infrarouge de 0,3  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$  et l'infrarouge moyen de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  pour les mesures optiques, un profilomètre à stylet pour les mesures d'épaisseur par différence de marche et différents types de microscopes pour observer l'aspect des substrats et des traitements de surface produits. L'entreprise produit des couches minces métalliques et métallo-diélectriques par évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec et sans assistance ionique et par pulvérisation cathodique magnétron. Elle possède déjà une grande maîtrise dans la réalisation de couches minces dans les domaines de l'UV au proche infrarouge de 0,3  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$  et au démarrage de cette thèse, elle souhaitait étendre son domaine d'activité au moyen infrarouge de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Les traitements de surface réalisés par Kerdry sont utilisés dans différents secteurs tels que l'industrie de luxe et la cosmétique, l'aéronautique, la défense, la recherche, le médical, les télécommunications et l'optique. On peut directement associer ces applications à celles présentées au paragraphe 0 précédent. La **Figure 3** illustre différents produits réalisés par la société.





**Figure 3** : Quelques réalisations de la société Kerdry : a) Dépôt de couches minces pour la cosmétique, b) Miroir CTA, c) Masquage photolithographique sur un wafer, d) Contrôle visuel d'un hublot.

La société répond d'abord à un cahier des charges précis défini par le client que l'on appelle une spécification. Celle-ci contient les données majeures comme le type de substrat, la forme de la pièce, le type de traitement à réaliser, la cible optique à atteindre, etc. Pour répondre aux nombreux projets innovants et à la demande croissante de filtres optiques de plus en plus complexes, c'est-à-dire des filtres optiques avec un nombre de couches minces de plus en plus grand et des bandes passantes de plus en plus larges, l'entreprise développe plusieurs axes de Recherche et Développement.

Le premier axe de recherche est l'utilisation de nouveaux matériaux pour la réalisation des traitements de surface. Ces nouveaux matériaux permettront d'élargir le nombre de composants optiques possibles grâce aux multiples combinaisons de couples de matériaux et une plus grande flexibilité lors de la conception et de la réalisation de la solution pour répondre à la demande.

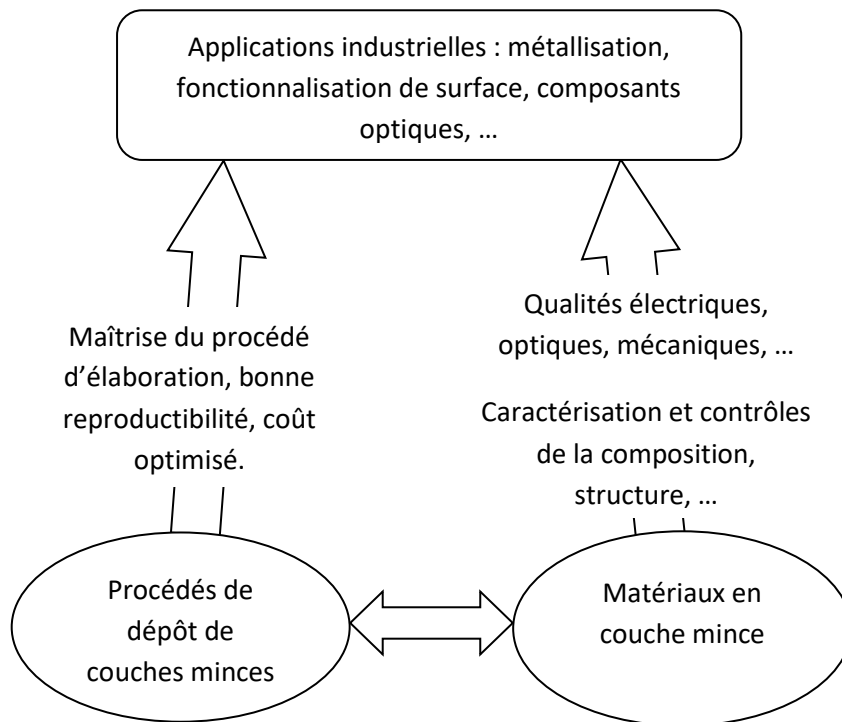
Le deuxième axe d'étude suivi par l'entreprise est lié à l'augmentation du nombre de couches minces qui composent les filtres optiques. En augmentant le nombre de couches minces, il est possible de réaliser des filtres optiques plus complexes comme des filtres dichroïques sur de larges bandes spectrales ou des filtres antireflets à large bande. Cependant cela entraîne des effets indésirables comme l'augmentation des pertes optiques totales des filtres optiques multicouches ou bien une réduction de la résistance mécanique lors de l'empilement des couches minces.

Le dernier axe de recherche développé par Kerdry est l'optimisation et la fiabilité de l'indice de réfraction des matériaux constituant les couches minces du composant. Cet axe englobe la surveillance de l'évolution de l'indice de réfraction des matériaux au cours du temps aussi appelé veille d'indice de

réfraction, l'amélioration et l'optimisation des conditions de dépôt des matériaux et la qualité des couches minces.

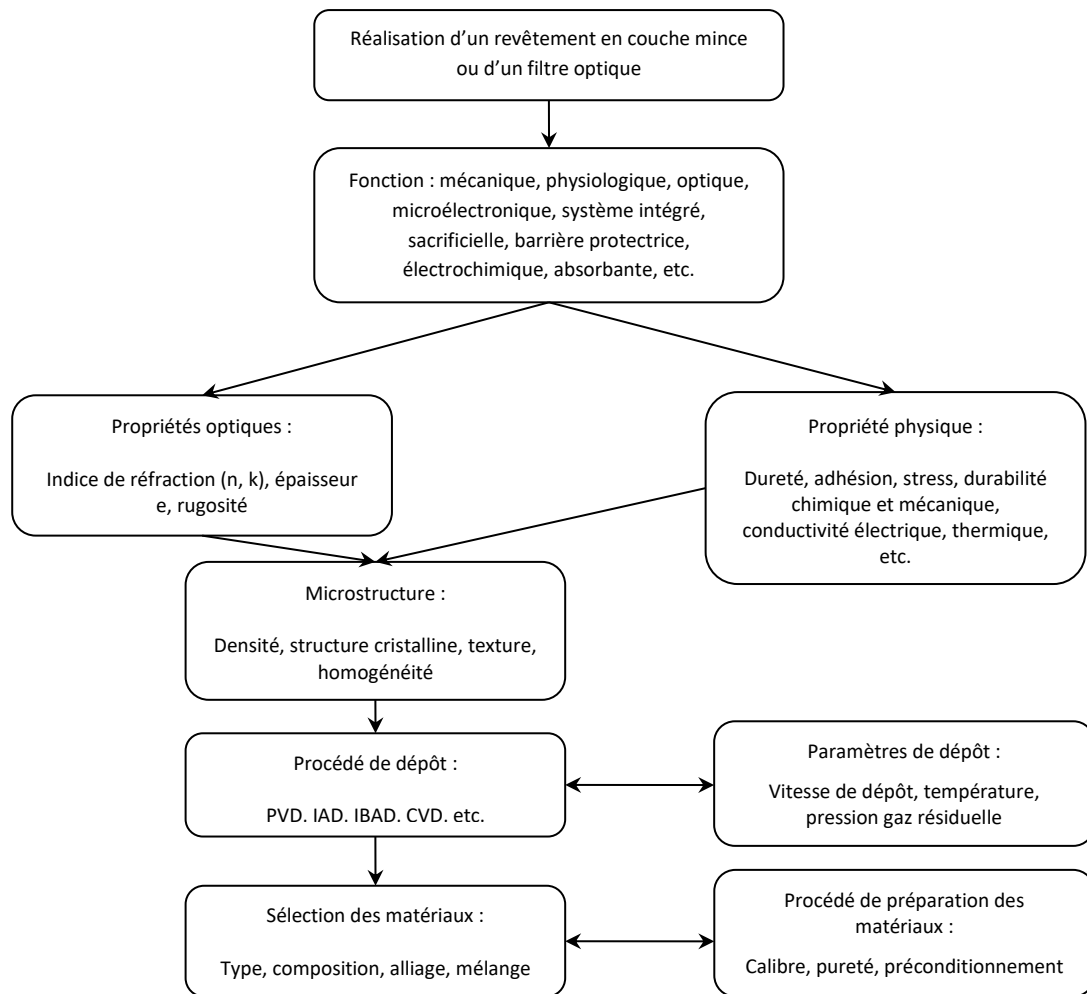
Ces trois axes de Recherche et Développement définissent un premier cadre de travail, à cela s'ajoutent quelques règles inhérentes au secteur industriel. Il faut optimiser le coût de réalisation des filtres optiques, améliorer et maintenir à la qualité des composants optiques et enfin atteindre les spécifications demandées par les clients. Le cadre de l'entreprise et les règles de l'industrie définissent un contexte fort et contraignant dans la manière de diriger les travaux de Recherche et Développement dans le domaine des dépôts de couches minces et des filtres optiques multicouches. La réalisation d'une couche mince et ensuite celle d'un empilement de couches minces dépendent d'un grand nombre de paramètres. On peut citer les paramètres liés au procédé de dépôt qui peuvent varier de quelques-uns à plus d'une dizaine (vitesse de dépôt, puissance injectée, pression de dépôt, composition des gaz dans l'enceinte de dépôt, méthode de croissance de la couche mince, température du substrat, type de substrat, etc.). Ensuite lorsque l'on empile les couches, on multiplie a priori le nombre de facteurs par le nombre de couches minces constituant l'empilement. Il faut alors étudier les dépendances des facteurs entre les couches minces lors de leur croissance. Les matériaux constituant les couches minces vont être directement impactés par les paramètres de dépôt et la mise en empilement au travers des interfaces entre couches minces, de la propagation de la rugosité, de la structure cristallographique de la couche mince. Ainsi la réalisation d'une couche mince ou d'un empilement de couches minces est définie par un système multi-paramètres que l'entreprise doit élaborer, analyser avec attention et exploiter. Les travaux de recherche de ce projet de thèse CIFRE vont traiter la problématique posée par le système multi-paramètres d'un dépôt qui définit la conception et la réalisation d'une couche mince et à fortiori un empilement de couches minces.

L'illustration de la relation entre le procédé de dépôt de couche mince, le matériau en couche mince et l'application industrielle est présentée dans la **Figure 4**.



**Figure 4** : Diagramme d'interaction entre l'application industrielle et les composants de réalisation de la solution.

Ainsi, dans le cadre de ma thèse, qui concerne la conception et la fabrication des filtres optiques multicouches dans le moyen infrarouge, je devais sélectionner ou améliorer le procédé de dépôt et les matériaux de manière complémentaire, comme le montre la **Figure 4**. Pour le cas de la fabrication des filtres optiques multicouches dans le moyen infrarouge, on définit les divers types de filtres optiques que l'on souhaite réaliser (miroir, antireflet et filtre complexe dans le domaine  $2\ \mu\text{m}$  -  $15\ \mu\text{m}$ ). Ensuite, on sélectionne le procédé de dépôt qui, pour ces travaux de thèse CIFRE, est l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique. Enfin, on choisit les matériaux, ici le Germanium comme matériau d'indice haut et le Sulfure de Zinc comme matériau d'indice bas pour réaliser les couches minces.



**Figure 5 :** Schéma de principe de la fabrication d'un revêtement en couche mince.

De façon succincte, la **Figure 5** présente un résumé du procédé de conception et réalisation d'un revêtement en couche mince, quelle que soit sa fonction. Cette figure est une base d'analyse sur l'utilité d'une couche mince et l'application d'une couche mince ou d'un empilement en couches minces résumé dans le cadre « Fonction » de la **Figure 5**. C'est une autre manière de présenter le cadre de thèse, le contexte industriel et le contour énoncés précédemment.

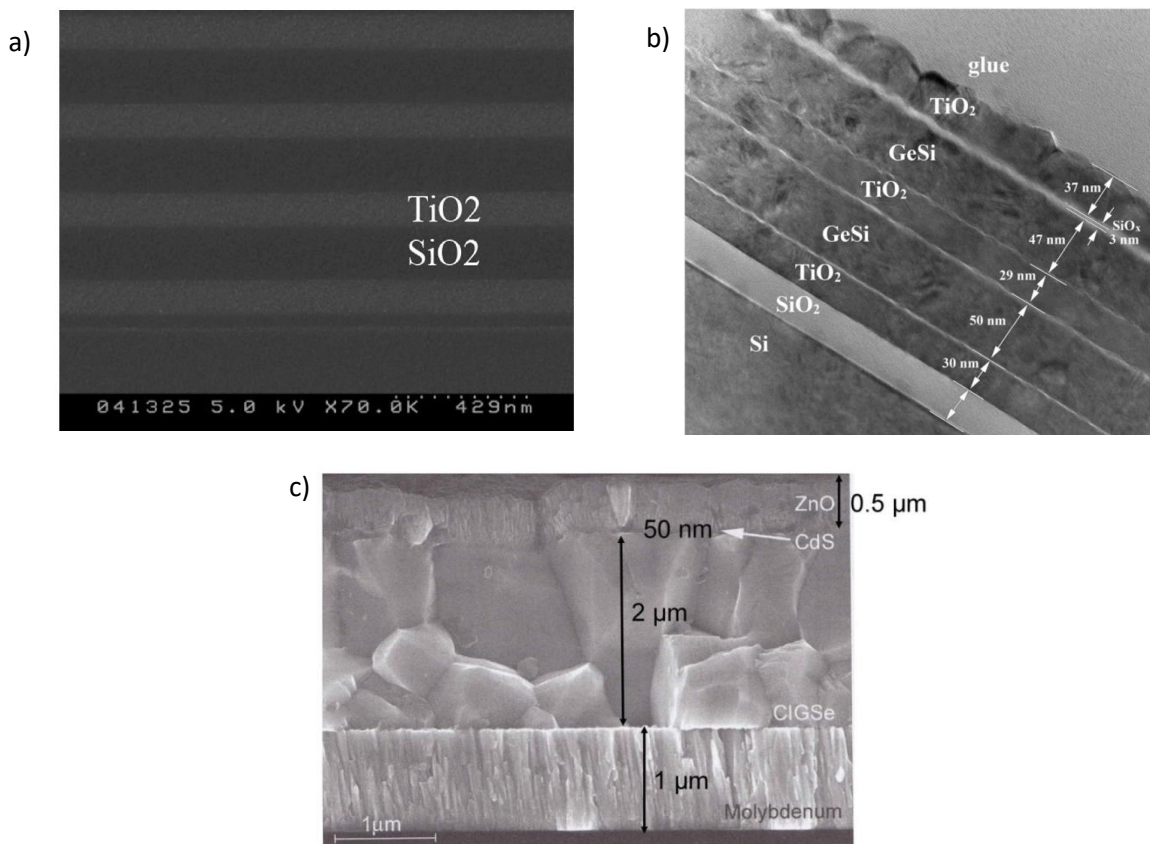
Nous allons dans un premier temps expliciter les différents filtres optiques réalisables, ensuite nous allons présenter les matériaux qui les constituent et les procédés de dépôt pour les réaliser.

### **3 Composants optiques multicouches**

Un filtre optique multicouche correspond à une réponse spectrale spécifique et il est constitué d'un empilement de couches minces, ou films minces, composé de différents matériaux. Il est alors nécessaire de connaître les caractéristiques optiques des matériaux en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Les lois de la dispersion d'indice de réfraction  $n(\lambda)$  et du coefficient d'extinction  $k(\lambda)$  de chacune des couches minces sont indispensables pour pouvoir concevoir l'empilement total et pour pouvoir simuler la réponse spectrale du filtre optique. Dans un premier temps, nous allons présenter les principes fondamentaux sur lesquels reposent la simulation des empilements de couches minces et rappeler quelques lois de la théorie

de l'optique interférentielle dans les milieux stratifiés. Ensuite, nous détaillerons les modèles existants de dispersion d'indice de réfraction.

Précédemment, nous avons beaucoup utilisé les termes d'empilement de couches minces, de multicouches ou de filtre multicouche, couches minces ou films minces. L'empilement de couches minces est le cœur d'étude des filtres optiques multicouches. On définit les empilements de couches minces comme la superposition de plusieurs couches minces de matériaux différents comme illustré dans les Figures 6 a), b), et c). En fonction de leurs compositions et leurs structures, les empilements de couches minces vont mettre en forme le spectre du faisceau lumineux qui les traversent. Cette mise en forme du spectre lumineux est appelée fonction optique ou fonction de filtrage. Elle est possible grâce aux interférences constructives et destructives entre faisceaux réfléchis et/ou transmis à la traversée de l'empilement de couches minces.



**Figure 6** : a) Exemple d'empilement de couches minces de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  [1], b) Empilement de couches minces de  $(\text{TiO}_2/(\text{GeSi}/\text{TiO}_2)^2/\text{SiO}_2/\text{Si})$  [2], c) Empilement dans une cellule photovoltaïque en chalcopyrite  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2(\text{CIGSe})$  [3].

Les couches minces superposées doivent être d'indices de réfraction différents en privilégiant, le cas le plus simple, l'alternance du couple de matériaux d'indice haut  $H$  et d'indice bas  $B$ , alternance évoquée dans la plupart des cas dans la littérature. Ces couches minces empilées sont délimitées par des interfaces supposées parallèles. La notation  $H$  et  $B$  des couches minces est définie à partir de la forme analytique du déphasage dans un milieu stratifié, c'est-à-dire un milieu constitué de couches empilées, à une longueur d'onde donnée  $\lambda_0$ . La longueur d'onde  $\lambda_0$  est ce qu'on définit comme la longueur d'onde de centrage, elle est différente de la longueur d'onde dans le vide. On définit les couches minces dites « quart-d'onde »  $H$  et  $B$  qui ont une épaisseur physique  $e$  égale à :

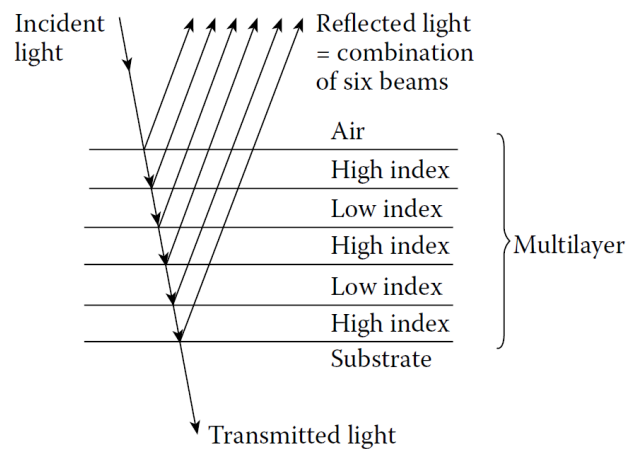
$$e = \frac{\lambda_0}{4 \times n(\lambda_0)} \quad (1)$$

On peut alors aisément expliciter la longueur d'onde dans le matériau comme :

$$\lambda = \frac{\lambda_{vide}}{n(\lambda_{vide})} \quad (2)$$

Où  $\lambda_{vide}$  est la longueur d'onde dans le vide.

Une interférence constructive ou destructive apparaît alors à la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$ . Ensuite, on définit la couche « demi-onde »  $2H$  ou  $2B$  qui est dite « absente » à la longueur d'onde  $\lambda_0$ , mais présente dans le reste du spectre. Ces couches minces sont les « briques de base » pour la simulation et la conception des filtres optiques multicouches.

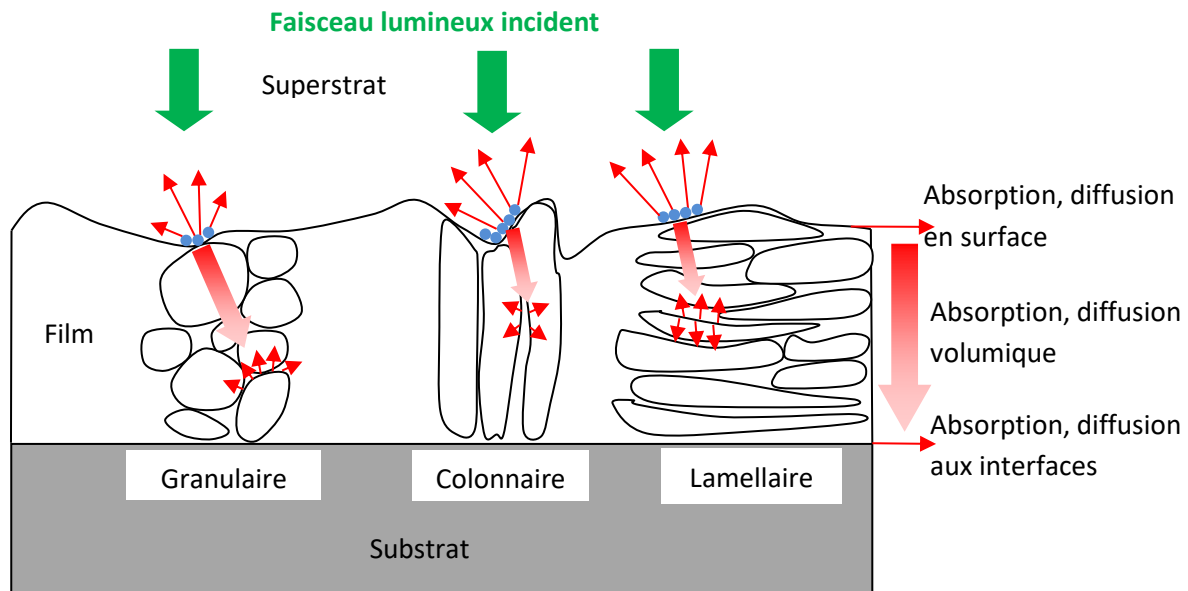


**Figure 7** : Schéma d'un empilement multicouche extrait de [4].

La **Figure 7** présente le schéma simplifié d'un empilement de couches minces. Cette figure nous permet d'introduire plusieurs notions. La périodicité de l'empilement est à prendre en compte au travers du nombre de motifs  $q$ . Le motif, c'est-à-dire le couple de couches minces  $HB$  ou  $BH$ , va avoir une influence directe sur la réponse spectrale. Nous décrivons la notation des couches minces  $H$  et  $B$  dans les lignes suivantes. Ainsi, plus on augmente le nombre de motifs qui constituent le milieu stratifié, et donc la périodicité du filtre, plus on augmente le seuil optimal de transmission ou de réflexion de la réponse spectrale ciblée à la longueur d'onde de centrage du filtre optique  $\lambda_0$ . En contrepartie, l'augmentation du nombre de couches va augmenter l'épaisseur physique que le faisceau lumineux doit traverser. L'absorption des matériaux va alors augmenter et, dans certains cas, cette augmentation du nombre de couches minces sera plus néfaste qu'efficace. Cet effet est d'autant plus important que le contraste d'indice de réfraction  $\delta n$  entre les deux couches minces  $H$  et  $B$  est important. Un contraste d'indice de réfraction  $\delta n$  implique l'utilisation de matériaux sensibles aux pertes optiques (de surface et en volume). Ces matériaux sensibles aux pertes optiques auront une forte dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde aussi appelée dispersion d'indice de réfraction  $\frac{\partial n}{\partial \lambda}$ . On remarque aussi que l'augmentation du nombre de motifs tend à augmenter l'effet réflecteur à la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  alors que l'apériodicité va influencer sur la transmission et/ou l'absorption. Le contraste d'indice de réfraction  $\delta n$  est l'un des critères majeurs lors de la sélection du couple de matériaux  $H/B$ . Plus la différence d'indice de réfraction entre les deux matériaux est importante, plus les réflexions aux interfaces de l'empilement seront importantes. Nous cherchons à maximiser, avec un fort contraste

d'indice de réfraction  $\delta n$ , l'effet d'interférence à la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  ainsi que la largeur de bande passante normalisée  $\Delta\lambda/\lambda_0$  accessible du filtre optique. Enfin, on augmente également le seuil optimal de réponse spectrale avec ce fort contraste d'indice de réfraction des matériaux. On détaillera le contraste d'indice de réfraction  $\delta n$  et la largeur de bande passante normalisée  $\Delta\lambda/\lambda_0$  accessible pour un couple de matériau  $H/B$  au *paragraphe 3.2, p.27*.

Un empilement de couches minces comme illustré par la **Figure 8**, de par sa nature stratifiée, possède des pertes optiques. Il existe deux classes de pertes optiques, les pertes optiques intrinsèques et extrinsèques et quatre milieux de pertes : les matériaux, les interfaces superstrat – couche mince, les interfaces substrat-couche mince et les interfaces entre couches minces. Comme nous l'avons déjà évoqué, les couches minces sont généralement des objets physiques dont l'une des dimensions est très petite devant toutes les autres, cette dimension étant, en règle générale, l'épaisseur physique (parallèle à la normale de la surface incidente). Les couches minces peuvent posséder des orientations cristallines préférentielles, être amorphes, posséder une texture microcristalline ou bien une texture surfacique et/ou volumique.



**Figure 8** : Schéma d'une couche mince et récapitulatif des pertes optiques possibles.

Une couche mince sera le siège de trois types de pertes : l'absorption intrinsèque du matériau, de volume (perte de diffusion de Mie et Rayleigh) et de surface (rugosité et pollution). Chacune des interfaces, qu'elles soient entre les couches minces qui constituent l'empilement multicouche ou avec le substrat ou les milieux extérieurs, sera le siège d'absorption due à la contamination lors de la réalisation. L'épaisseur totale des interfaces va augmenter avec le nombre de couches et accentuer les pertes optiques. Similairement, les couches minces elles-mêmes, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 8**, produisent des pertes par absorption et diffusion dans leurs structures. Les premières pertes optiques sont dues à la contamination ou la pollution aux interfaces superstrat-film mince. Elles sont dues aux éléments du superstrat disposés le long du profil d'interface (rugosité). Ces pertes sont dépendantes du type de contaminant ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ), de l'énergie de surface et l'adsorption. Ensuite, la diffusion en surface s'ajoute. Cette diffusion représente la réfraction des faisceaux lumineux à l'interface superstrat-film mince. La rugosité ou la texture du film sont directement la cause de ces pertes.

Lors de la propagation du faisceau lumineux dans la couche mince, les pertes par absorption et diffusion en volume interviennent. Elles sont dues à l'absorption intrinsèque des matériaux qui dépendent

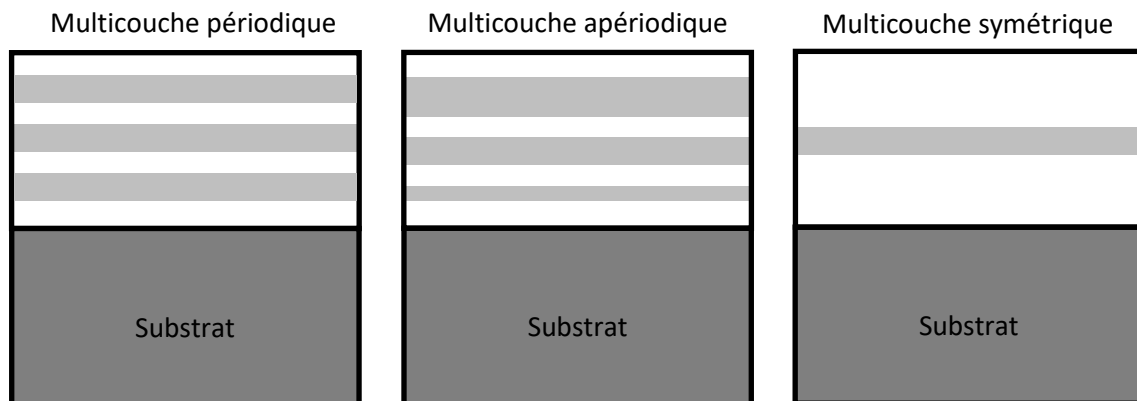
du coefficient d'extinction  $k$  et à la diffusion du faisceau lumineux sur la structure microcristalline du film mince. Les dernières sources de pertes sont les bandes d'absorption. Différentes bandes d'absorption existent, la bande d'absorption électronique caractérisée par la bande interdite (Band Gap),  $E_g$  du matériau et la bande d'absorption multiphonon (vibrations fondamentales et structures rotationnelles-vibrationnelles (roto-vibrationnelle) associées). Ces deux bandes d'absorption sont le plus souvent bien connues pour les matériaux massifs, mais elles tendent à se modifier pour ces mêmes matériaux en couche mince.

L'indice de réfraction est lié à la permittivité diélectrique  $\epsilon$  et s'écrit en général sous la forme  $N = n - ik$ . La partie réelle  $n$  est directement liée aux relations de Kramers-Kronig et elle intervient dans les lois de Snell-Descartes. La partie imaginaire  $ik$  de l'indice de réfraction va englober toutes les pertes que nous venons d'évoquer. Ainsi, lors de la mesure de l'indice de réfraction, la valeur sera surestimée, car on ne peut pas distinguer les différentes pertes expérimentales. Et cela est directement lié à la définition des pertes au travers de la formule :  $R + T + A + D = 1$  avec  $R$  la réflectance,  $T$  la transmittance,  $A$  l'absorption et  $D$  la diffusion.

Dans un premier temps, nous allons aborder les différents types de filtres optiques multicouches. Ensuite, nous détaillerons la théorie de l'optique interférentielle dans les milieux stratifiés pour définir une couche mince et discuter de la détermination des caractéristiques optiques de ces mêmes couches minces.

### 3.1 Différents types de filtres

Les filtres optiques sont classés dans un premier temps en 3 grandes familles, représentées sur la **Figure 9**.



**Figure 9** : Représentation schématique des grandes catégories de filtres optiques [5].

La première catégorie des multicouches périodiques correspond typiquement aux miroirs de Bragg. La deuxième catégorie illustrée dans la **Figure 9** est celle des empilements multicouches aperiodiques, elle regroupe les filtres optiques antireflets, les filtres passe-bandes, les filtres de Notch et les filtres séparateurs. La dernière catégorie présentée englobe les filtres multicouches symétriques comme les cavités Fabry-Perot et certains filtres passe-bandes. Nous allons dans les paragraphes suivants détailler les différents types de filtres optiques nommés plus haut.



### 3.2 Miroir de Bragg (Distributed Bragg Reflector, DBR)

Un Miroir de Bragg [6] ou miroir quart d'onde est constitué d'un empilement périodique de matériaux de haut indice  $H$  et bas indice  $B$  tel que  $n_H > n_B$ , dont les épaisseurs optiques  $n(\lambda_0) \cdot e_{cm}$  sont toutes quart-d'onde à une longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$ . La période ou maille de l'empilement du miroir de Bragg est appelé le motif  $q$ . Ces filtres optiques sont aussi appelés dans la littérature des miroirs multidiélectriques du fait de leurs empilements de couches minces diélectriques quart-d'onde. Il existe deux approches pour réaliser un miroir à haute réflectance, on peut soit réaliser une couche métallique (Or (Au), Argent (Ag), Aluminium (Al)) avec un empilement de couches diélectriques), soit réaliser un miroir tout diélectrique avec un grand nombre de couches. Cette seconde approche doit prendre en compte la réflexion naturelle du substrat. L'épaisseur physique  $e$  d'une couche mince quart-d'onde suit l'équation suivante :

$$n(\lambda_0)e = \frac{\lambda_0}{4} \quad (3)$$

Ainsi le déphasage optique à la traversée de chaque couche mince est de  $\pi/2$ . Les couches  $H$  et  $B$  sont appelées communément *bricks de base*, car elles servent à concevoir des empilements théoriques qui sont à la base à toute conception d'un composant optique. Pour un empilement de  $q$  motifs où  $q$  est égale à  $p/2$  avec  $p$  le nombre de couches et  $q$  le nombre de motifs  $HB$ , on aura le schéma d'empilement suivant :

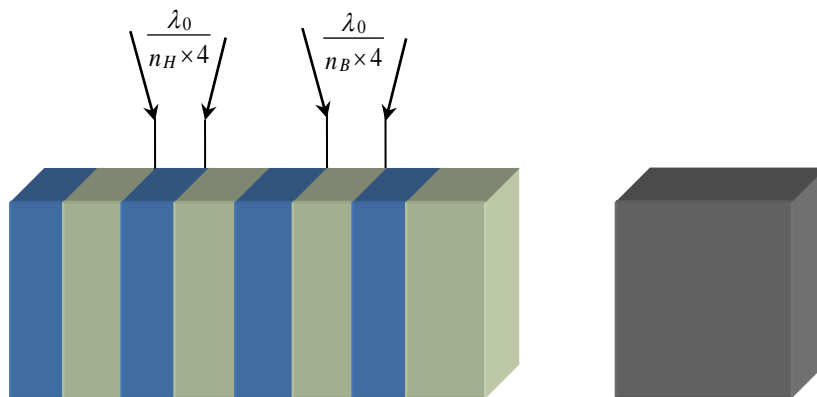


Figure 10 : Schéma et formule schématique de construction d'un miroir de Bragg.

Il est possible de simplifier la formule analytique du miroir comme en le représentant par  $M^q$  où  $M$  rappelle que c'est un miroir de Bragg et  $q$  est le nombre de motifs  $HB$ . Il faut prendre en compte deux autres points importants qui sont l'adaptation d'indice au niveau du substrat et du superstrat (ou milieu extérieur) et la largeur de bande passante des matériaux  $HB$ . Un miroir de Bragg multi-diélectrique est avant tout un filtre passe-bande (en réflexion). Ses paramètres principaux sont :

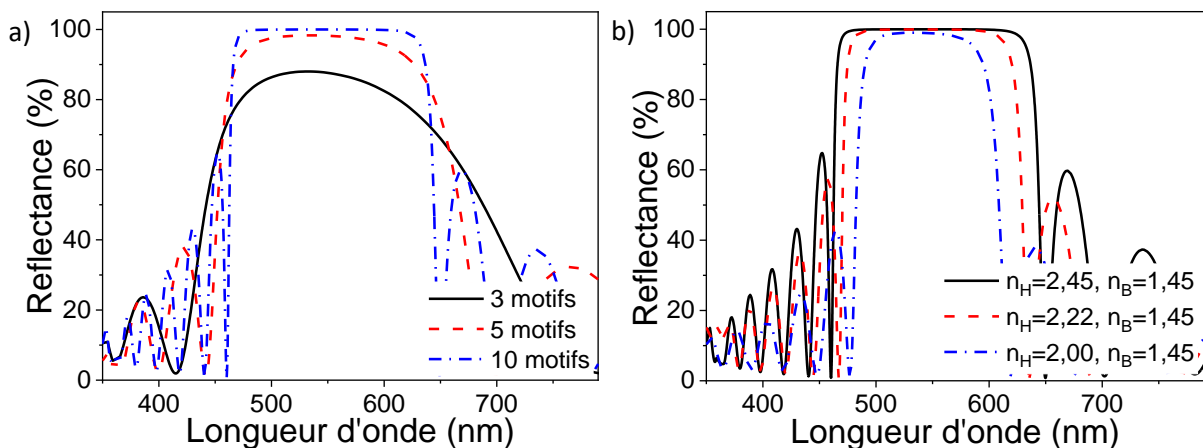
- La réflectivité  $R_0$  à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ,
- La largeur à mi-hauteur de la bande de réflectivité (FWHM),
- La raideur des fronts spectraux,
- La fréquence et l'amplitude des oscillations en dehors de la bande passante (ripples).

Les miroirs de Bragg diélectriques sont utilisés lorsque les revêtements de types métalliques présentent des limitations d'usage liées à la présence d'absorption (tenue aux flux laser intenses, par exemple pour les miroirs CO<sub>2</sub> ou à l'UV), mais aussi lorsque l'on recherche une sélectivité de la réflectivité dans un domaine spectral particulier ou une très forte valeur de réflexion (par exemple 99,95%) au voisinage d'une longueur d'onde donnée. Par exemple, pour réaliser des miroirs en aluminium à haute réflectivité *HR*, on dépose sur le revêtement d'aluminium un miroir de Bragg TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pour augmenter la réflexion au-delà des 99,9% dans le domaine spectral visible, proche-infrarouge (**VIS-PIR**). Il est d'usage d'exprimer le coefficient de réflexion  $R(\lambda_0)$  d'un miroir de Bragg avec les équations suivantes [6] :

$$R(\lambda_0) \approx 1 - \frac{n_0 n_s}{n_H^2} \left( \frac{n_B}{n_H} \right)^{p-1} \quad (4)$$

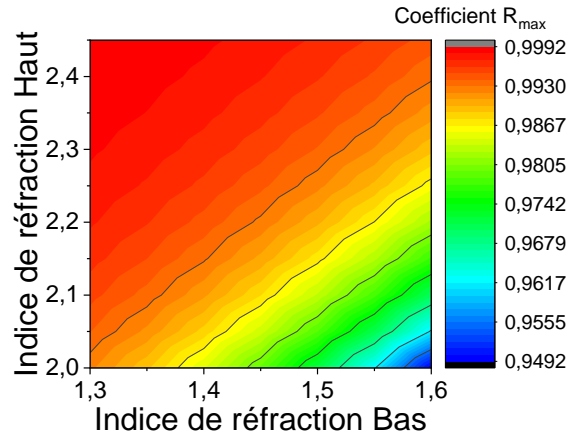
$$R_{\max} = \left( \frac{1 - \frac{n_s}{n_0} \left( \frac{n_H}{n_B} \right)^{2q}}{1 + \frac{n_s}{n_0} \left( \frac{n_H}{n_B} \right)^{2q}} \right) \quad (5)$$

$R_{\max}$  dans l'équation (5) est dédié au cas des matériaux non absorbants où l'indice  $q$  est le nombre de motifs *HB* du miroir de Bragg dépendant de  $p$  le nombre de couches minces,  $n_0$  est l'indice de réfraction du superstrat (le plus souvent de l'air),  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat,  $n_H$  est l'indice de réfraction de la couche d'indice haut,  $n_B$  est l'indice de réfraction de la couche d'indice bas.



**Figure 11** : a) Spectres de réflectance en fonction du nombre de motifs  $q$ , pour un couple de matériau  $n_H = 2,4$  et  $n_B = 1,45$ , b) Spectres de réflectance en fonction de l'effet du contraste d'indice  $\delta n$  pour 8 motifs.

La **Figure 11 a)** présente la réflectance de plusieurs miroirs de Bragg centrés à  $\lambda_0 = 550$  nm. Elle montre que plus le nombre de motifs  $q$  est grand, plus le coefficient de réflexion sera proche de 1 (ou 100% selon la nomenclature). La **Figure 11 b)** traite de l'effet des indices de réfraction  $n(\lambda)$  des matériaux *H* et *B* sur la réflectivité maximum  $R_{\max}$  du miroir de Bragg. Plus le contraste d'indice  $\delta n$  entre  $n_H$  et  $n_B$  est grand, plus le coefficient de réflexion sera proche de 1 et plus la largeur de la bande passante normalisée  $\Delta\lambda/\lambda_0$  augmente.

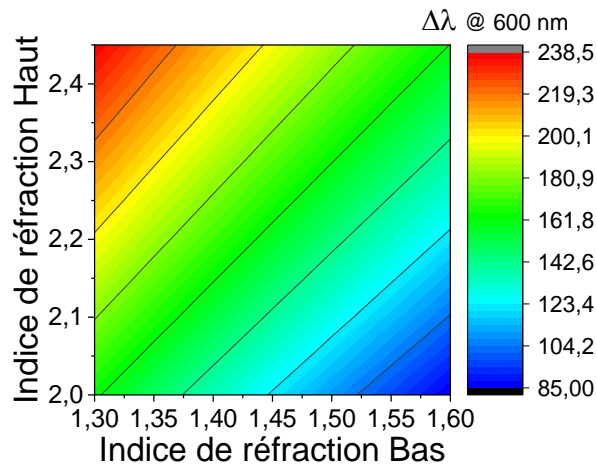


**Figure 12** : Coefficient de réflexion maximum  $R_{max}$  calculé avec l'équation (3) en fonction de  $n_H$  et  $n_B$  pour un miroir de Bragg de 5 motifs ( $q = 5$ ) sur un verre de borosilicate BK7,  $n_s = 1,51$  et  $n_0 = 1$  [4].

La **Figure 12** illustre l'équation (3) et montre l'impact du contraste d'indice avec une diminution de 4% du coefficient de réflexion quand le contraste d'indice varie de 0,4 à 1,1. On remarque que l'effet est pondéré par le matériau d'indice fort. La largeur de bande passante normalisée ou bande passante normalisée  $\Delta\lambda/\lambda_0$  [7] est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{4}{\pi} \arcsin\left(\frac{n_H - n_B}{n_H + n_B}\right), \quad (6)$$

Où  $\frac{n_H - n_B}{n_H + n_B}$  est le contraste d'indice  $\delta n$ . (7)

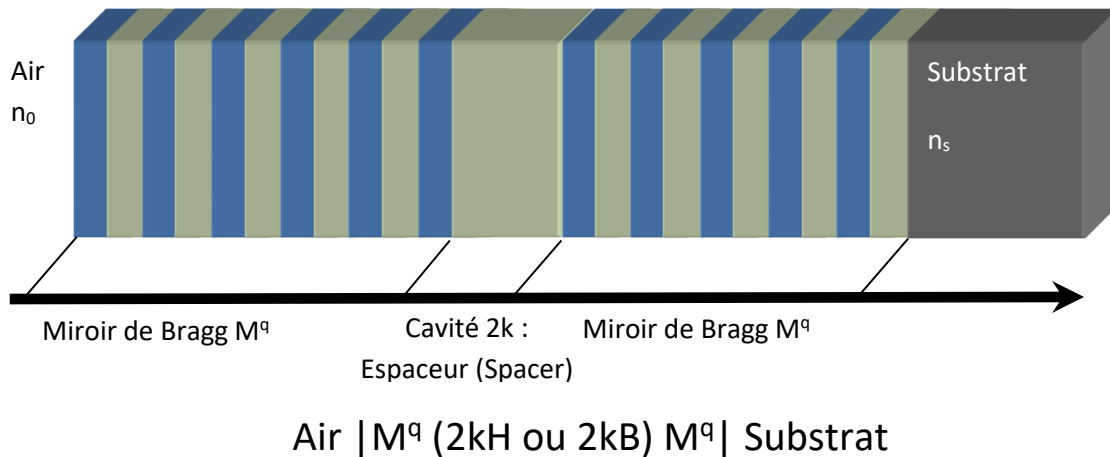


**Figure 13** : Largeur de la bande passante normalisée  $\Delta\lambda$  en fonction de  $n_H$  et  $n_B$  pour un miroir de Bragg contenant 10 couches minces sur BK7  $n_s = 1,51$  et  $n_0 = 1$ .

D'après la **Figure 13**, la largeur de bande passante normalisée  $\Delta\lambda/\lambda_0$  augmente lorsque le contraste d'indice  $\delta n$  augmente également. Avec une valeur d'indice de réfraction haut  $H$  de 2,2 à 2,4 et une valeur d'indice de réfraction bas  $B$  de 1,30 à 1,42, on remarque que la largeur de bande passante est supérieure à 200 nm.

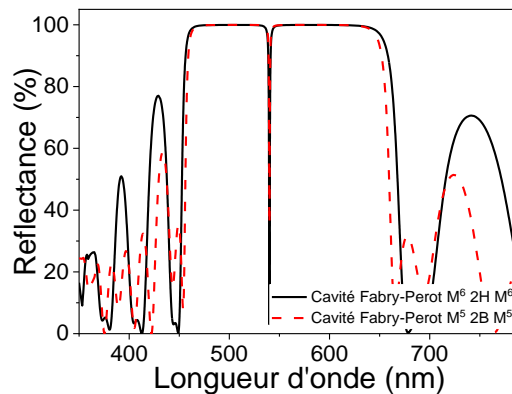
### 3.3 Filtre passe-bande étroit ou Fabry-Perot

Un filtre passe-bande [6] est construit sur une structure de cavité Fabry-Perot. Il est constitué de deux miroirs quart-d'onde entourant une couche demi-onde appelée un espaceur ou *Spacer*, afin que soit respectée la condition de résonance d'une telle structure à la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  des miroirs. Le schéma et la formule schématique de la représentation de ces filtres sont présentés dans la **Figure 14**.



**Figure 14** : Schéma et formule schématique de construction d'une cavité Fabry-Perot.

On peut alors observer les réponses spectrales des filtres passe-bandes avec une cavité du type *H* ou *B*.



**Figure 15** : Spectres de réflectance d'une cavité Fabry-Perot avec une couche de *Spacer* d'indice haut *H* et une cavité Fabry-Perot avec une couche *Spacer* d'indice bas *B*.

Le choix de l'indice du *Spacer* (**Figure 15**) va influencer sur la parité du nombre  $q$  de motifs dans l'empilement, elle sera paire pour un *Spacer H* et impaire pour un *Spacer B*. Grâce aux lois de réfraction dans les empilements de couches minces, on peut montrer que les filtres passe-bande à *Spacer H* ont une meilleure tolérance à la déviation angulaire du faisceau lumineux incident par rapport à la normale à l'empilement. La condition de résonance du filtre passe-bande à *Spacer* s'écrit :

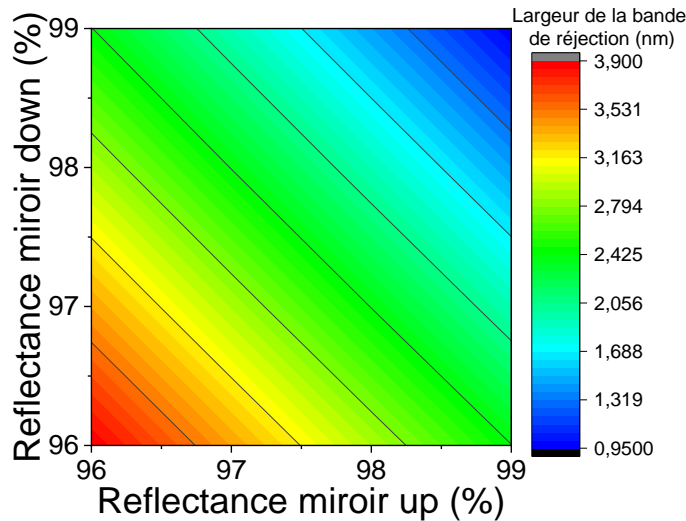
$$\Phi(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} n_{spacer}(\lambda) e_{spacer} + \varphi_{up}(\lambda) + \varphi_{down}(\lambda) = 2k\pi \quad (8)$$

Où  $k$  désigne un nombre entier positif,  $\varphi_{up}$  et  $\varphi_{down}$  correspondent aux déphasages du miroir avant le *Spacer* (*up*) et du miroir après le *Spacer* (*down*). La transmission  $T(\lambda)$  d'un filtre Fabry-Perot est exprimée par :

$$T(\lambda) = \frac{T_{up}T_{down}}{\left(1 - \sqrt{R_{up}R_{down}}\right)^2} \frac{1}{1 + \frac{4\sqrt{R_{up}R_{down}}}{\left(1 - \sqrt{R_{up}R_{down}}\right)^2} \sin^2 \frac{\Phi(\lambda)}{2}} \quad (9)$$

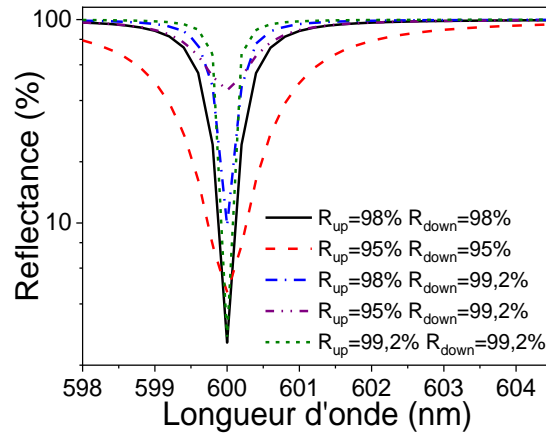
Où  $T_{up}$  et  $T_{down}$  et  $R_{up}$  et  $R_{down}$  représentent les transmissions et réflexions respectives des miroirs *up* et *down* autour du *Spacer*. Dans le cas des matériaux non absorbants, on définit la transmission comme  $T_{cavité} = 1 - R_{cavité}$ . La largeur de la bande de transmission (bande réjection du filtre optique)  $\Delta\lambda/\lambda_0$  de la cavité Fabry-Perot à  $R(\lambda_0)$  de  $\lambda_0$  s'exprime à l'aide de :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda_0}{\pi \times n \times e \sqrt{\frac{4\sqrt{R_{up}R_{down}}}{\left(1 - \sqrt{R_{up}R_{down}}\right)^2}}} \quad (10)$$



**Figure 16** : Largeur de la bande de transmission (bande réjection du filtre optique) en fonction de la réflectance des miroirs *up*  $R_{up}$  et *down*  $R_{down}$  à  $\lambda_0=600$  nm avec un *Spacer*  $n(\lambda_0)e = \lambda_0/2$  (couche mince demi-onde).

La **Figure 16** présente l'effet de la réflectance des deux miroirs sur la largeur de bande passante d'une cavité Fabry-Perot. Pour une cavité Fabry-Perot avec un *Spacer* en  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur optique 1, la **Figure 17** présente l'effet de la variation de la réflectance des miroirs *up*  $R_{up}$  et *down*  $R_{down}$  sur la réponse spectrale et le seuil de transmission. On remarque alors que les seuils de réflectivité, les seuils de réflexion de part et d'autre de la bande de réjection, augmentent quand la largeur de bande de réjection diminue et ceci diminue la sélectivité de la cavité.

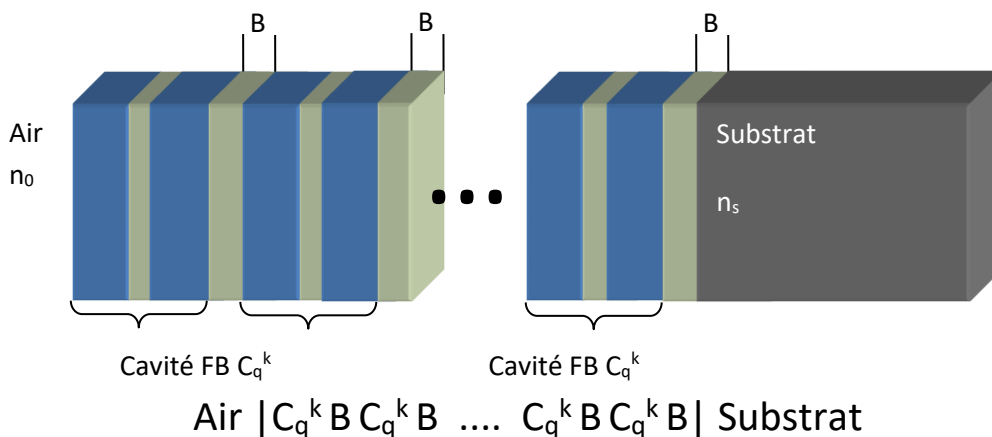


**Figure 17** : Spectres en réflectance de la bande de réjection et du seuil (valeurs de transmission) de la bande de réjection en fonction de la réflectance des miroirs  $R_{up}$  et  $R_{down}$  à  $\lambda_0=600$  nm avec un *Spacer* d'épaisseur optique  $n(\lambda_0)e = \lambda_0/2$ .

L'équation (10) met en évidence plusieurs faits importants. On remarque que la largeur de bande de réjection est d'autant plus faible que les coefficients de réflexion des miroirs *up* (haut) et *down* (bas) sont grands. Ceci signifie que plus le nombre de couches composant les miroirs est grand plus la bande de réjection de la cavité Fabry-Perot sera fine. Et enfin un contraste d'indice de réfraction  $\delta n$  important impliquera aussi une largeur de la résonance faible. Le contraste d'indice influe aussi sur le seuil de transmittance dans la zone de réjection (de résonance de la cavité). En première approximation, on peut exprimer la transmission de la zone de réjection  $T_{min}$  comme :

$$T_{min} = \frac{1}{1 + \frac{4\sqrt{R_{up}R_{down}}}{(1 - \sqrt{R_{up}R_{down}})^2}} \approx \frac{1}{\frac{4\sqrt{R_{up}R_{down}}}{(1 - \sqrt{R_{up}R_{down}})^2}} \quad (11)$$

On peut ensuite élargir la bande de transmission en réalisant un empilement de cavités Fabry-Perot en cascade. Soit  $C_q^k$ , la cavité élémentaire composée de deux miroirs de  $q$  motifs et un *Spacer* d'ordre  $k$ , un filtre à cavités multiples sera schématisé comme sur la **Figure 18**.



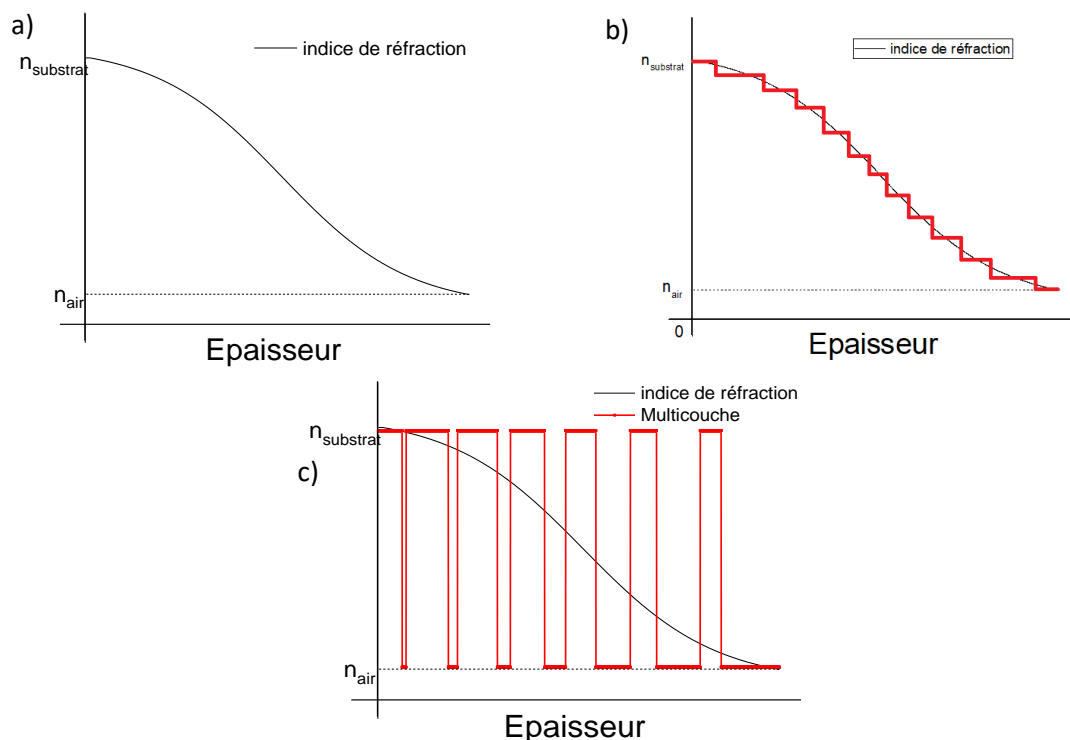
**Figure 18** : Schéma et formule schématique de construction d'un empilement de plusieurs cavités Fabry-Perot.

Il est fréquent que la bande de réjection délimitée par les miroirs ne soit pas de largeur suffisante pour les applications souhaitées (transmission d'une seule longueur d'onde laser, multibande pour les

télécommunications ou la détection de l'émission d'une molécule) ce qui impose, dans la plupart des cas, la superposition de plusieurs cavités Fabry-Perot identiques. La réalisation de tels filtres optiques multicouches demande des procédés de dépôt très fiables pour pouvoir reproduire trois ou quatre fois la même cavité Fabry-Perot de quelqu'une à plus d'une vingtaine de couches minces, les unes après les autres. Ainsi les machines de dépôts de couches minces doivent être robustes pour pouvoir produire des couches minces aux caractéristiques optiques similaires malgré des changements de procédures ou des modifications mineures de la technique de dépôt de couches minces. En outre, le procédé de dépôt doit être le plus stable possible pour garantir une qualité optimale du composant optique dans le temps. Les filtres optiques passe-bande étroits sont l'un des exemples les plus connus de par leur difficulté de fabrication et la nécessité d'une grande reproductibilité.

### 3.4 Antireflet monochromatique ou à large bande

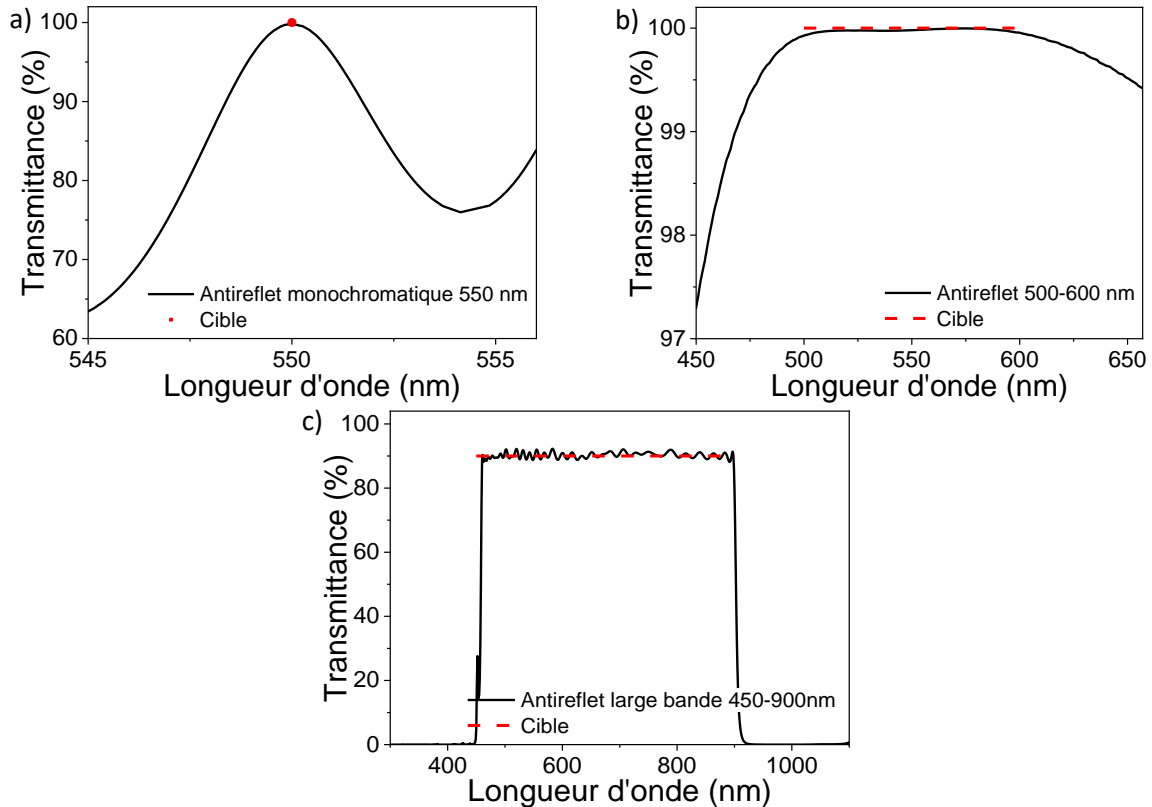
Un empilement antireflet (AR) [6] minimise le coefficient de réflexion de la surface sur lequel le filtre est déposé. Il est composé d'une succession de couches non quart-d'onde et dit « apériodique ». Toute la lumière incidente doit être transmise par le filtre alors  $R = 0$  et  $T = 1$  (ou  $R = 0\%$  et  $T = 100\%$  selon la nomenclature). Pour obtenir cet effet, il faut avoir un gradient d'indice décroissant entre le substrat (le matériau d'indice  $n_s$ ) et le superstrat (air, polymère, eau, etc.) tel que présenté sur la **Figure 19**. Il est possible de produire une unique couche mince avec un indice de réfraction décroissant par modification de sa structure ou de sa densité (pores, orientation prédéfinie, etc.), comme l'illustre la **Figure 19 a)**. Enfin, la variation par paliers ou l'empilement stratifié de matériaux permettent aussi d'approcher la structure du gradient d'indice de réfraction de l'empilement antireflet.



**Figure 19** : a) Gradient d'indice idéal dans une couche antireflet, b) Gradient d'indice effectif en escalier dans un filtre optique multicouche antireflet, c) Gradient d'indice équivalent par alternance de couches minces d'indices haut et bas [4].

Il existe plusieurs types d'antireflets. Quand l'antireflet est effectif à une longueur d'onde  $\lambda_0$  donnée, il est appelé antireflet monochromatique comme l'illustre la **Figure 20 a)**. Quand il transmet sur

une bande spectrale inférieure ou proportionnelle à la largeur de bande passante normalisée  $\Delta\lambda/\lambda_0$  (éq.6) du couple de matériaux  $HB$ , c'est un antireflet commun comme l'illustre la **Figure 20 b)**. Enfin, quand il est efficace sur une largeur de bande passante normalisée  $\Delta\lambda/\lambda_0$  plus grande que la largeur de bande passante normalisée  $\Delta\lambda/\lambda_0$  du couple de matériaux  $HB$ , il se nomme antireflet à large bande comme l'illustre la **Figure 20 c)**.



**Figure 20** : a) Transmittance d'un antireflet (AR) à 550 nm  $T\% = 99,92\%$  de 2 couches minces de  $TiO_2/SiO_2$  sur BK7, b) Transmittance d'un antireflet de 500 nm à 600nm  $T\% > 99,7\%$  de 8 couches minces de  $TiO_2/SiO_2$  sur BK7, c) Transmittance d'un antireflet de 450 nm à 900nm  $T\% > 90\%$  de 80 couches minces de  $TiO_2/SiO_2$  sur BK7.

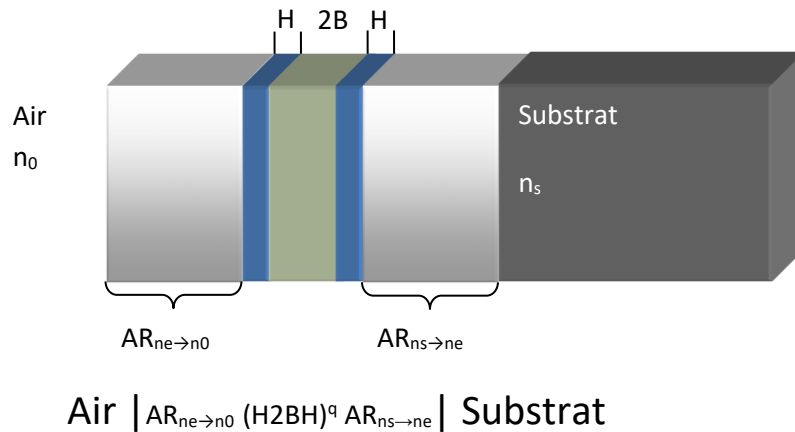
Une couche mince unique d'épaisseur  $e$  et d'indice de réfraction  $n$  correctement définis permet d'obtenir une réflexion nulle à une longueur d'onde donnée  $\lambda_0$ . Il s'agit là d'une structure parfaite et réellement minimale, car elle correspond à une seule couche mince antireflet comme le montre la **Figure 20 a)**. Toutefois, ceci impose que l'indice de la couche mince en question soit égal à  $\sqrt{n_0 n_{substrat}}$ . Or, dans le domaine du VIS-PIR, les indices des verres sont souvent proches de 1,45-1,50 ; ce qui implique l'usage d'un matériau d'indice voisin de 1,22, valeur qui n'est pas accessible à l'aide de matériaux denses et homogènes. Cette limitation a motivé de nombreux travaux sur les couches poreuses (antireflet en Silicium poreux [8], Germanium poreux [9], etc.) ou des couches minces nanostructurées sur la face du substrat (technique GLAD [10] [11] [12], technique d'auto-assemblage [13] ou nano-impression [14]).

### 3.5 Filtres passe-haut et passe-bas, les filtres « dichroïques »

Analogue aux filtres utilisées en électronique, un filtre passe-bande va bloquer ou laisser passer les longueurs d'onde centrées sur un front de transmission montant ou descendant. Les filtres passe-haut et passe-bas appartiennent au groupe des fonctions bord de bande, et sont aussi appelés filtres dichroïques. Les filtres passe-bande sont utilisés pour isoler une partie du spectre spécifique à l'utilisation

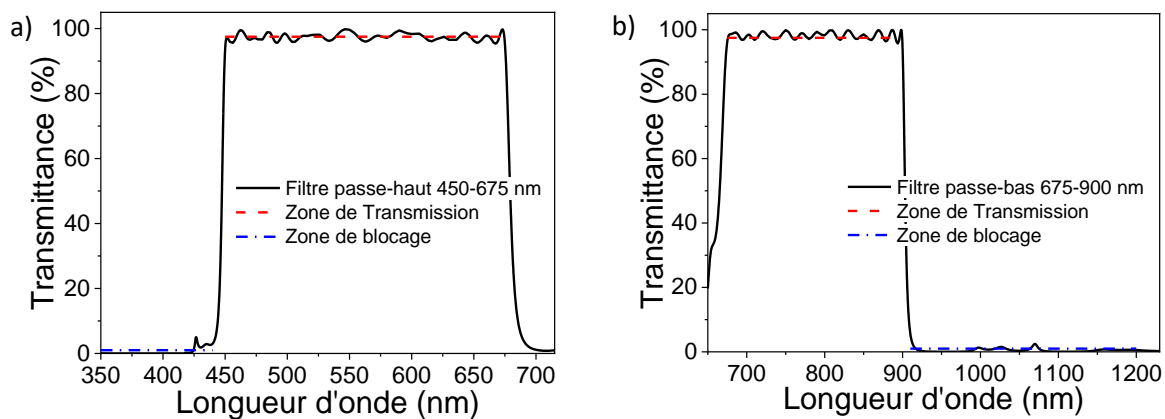


souhaitée. La structure de base d'un filtre dichroïque repose sur la répétition d'un empilement symétrique de matériaux d'indices haut  $H$  et bas  $B$  comme présenté dans la **Figure 21**, la brique la plus simple pour la réalisation de ce type de fonction étant la brique élémentaire  $H2BH$ , les matériaux d'indices hauts et bas pouvant évidemment être inversés dans la brique élémentaire. Ce type d'empilement peut être assimilé à une seule couche d'indice de réfraction équivalent  $n_{\text{équivalent}}$ . Pour éviter les oscillations (ripples) dans la zone de transmission, comme le montrent les **Figures 21 a)** et **b)**, on ajoute des antireflets à chaque interface de transition substrat-empilement et empilement-milieu extérieur. On peut représenter un filtre dichroïque par la forme schématique suivante :



**Figure 21** : Schéma et formule schématique de construction d'un filtre dichroïque.

Où  $q$  est le nombre de motifs spécifiques  $H2BH$ ,  $n_s$  et  $n_0$  sont les indices de réfraction du substrat et du milieu extérieur. La transmission dans la partie bloquante du filtre varie comme l'inverse du carré du nombre de couches  $p$ .



**Figure 22** : a) Spectres de transmittance d'un filtre passe-haut (cut-on) à la longueur d'onde de coupure à 450nm avec 40 couches minces de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sur BK7, b) Filtre passe-bas (cut-off) à la longueur d'onde de coupure à 900 nm avec 40 couches minces de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  sur BK7.

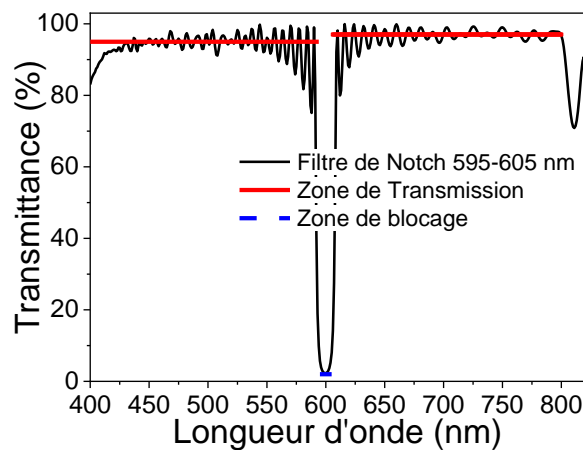
### 3.6 Filtre de Notch, filtre coupe – bande étroite ou filtre inverse

Un filtre de Notch [6] (**Figure 23**) bloque une bande spectrale étroite de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres centrée sur une longueur d'onde particulière  $\lambda_0$  et il laisse passer les autres longueurs d'onde sur un domaine spectral très étendu. On appelle la bande spectrale bloquée la bande de Notch. Les performances du filtre de Notch sont exprimées en densité optique ou OD.

Succinctement, la densité optique est l'opposé du logarithme de la transmission en bande bloquée, c'est-à-dire l'atténuation en dB divisée par 10. Par exemple, un filtre de Notch du type OD4 a une transmission dans la largeur de bande bloquée inférieure à  $10^{-4}$ . Comme pour les multicavités Fabry-Perot illustrées par la **Figure 23**, on peut concevoir des filtres multi-Notch par empilement de filtres de Notch. Par exemple, en télécommunication, les filtres multi-Notch sont utilisés pour isoler les bandes de télécommunication lors du démultiplexage des diverses bandes :

- La bande U (Ultra) : 178,980 à 184,487 THz soit de 1 675 à 1 625 nm,
- La bande L (Longue) : 184,487 à 191,560 THz soit de 1 625 à 1 565 nm,
- La bande C (Conventionnelle) : 191,560 à 195,942 THz soit de 1 565 à 1 530 nm,
- La bande S (Short) : 195,942 à 205,337 THz soit de 1 530 à 1 460 nm,
- La bande E (Étendue) : 205,337 à 220,435 THz soit de 1 460 à 1 360 nm,
- La bande O (Originale) : 220,435 à 237,930 THz soit de 1 360 à 1 260 nm.

On peut remarquer dans cet exemple que les gammes de longueurs d'onde sont très proches les unes des autres et très étroites. On peut réaliser des filtres de Notch avec une structure appelée *rugate design* [15] [16] dans laquelle le profil d'indice de réfraction de l'empilement ne varie pas de manière brutale entre les deux valeurs d'indice de réfraction des matériaux haut indice  $H$  et bas indice  $B$ , mais de manière continue entre ces deux valeurs. La méthode de dépôt utilisée pour réaliser de telles structures est principalement la co-évaporation des matériaux permettant d'obtenir un matériau mixte de formule  $H_xB_{x-1}$  dont l'indice de réfraction  $n(x)$  dépend de la fraction volumique  $x$  de matériau d'indice haut  $H$ .



**Figure 23** : Spectre de transmittance d'un filtre de Notch  $\lambda_0=600$  nm de plus d'une centaine de couches minces.

Il est possible de réaliser des filtres de Notch en utilisant des structures élémentaires à trois couches et la méthode de l'indice de réfraction équivalent. La formule schématique de ce type de filtre s'écrit alors :

$$\text{Substrat} | (aH \ b2B \ cH) \ q | \text{Air} \quad (12)$$

Où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des coefficients qui servent à minimiser les oscillations (*ripples*) qui apparaissent sur la bande de transmission et  $q$  est le nombre de motifs spécifique. La largeur de bande passante à mi-hauteur s'exprime de la même manière que pour une cavité Fabry-Perot :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{\pi n e \sqrt{\frac{4\sqrt{R_{up}R_{down}}}{\left(1 - \sqrt{R_{up}R_{down}}\right)^2}}} \quad (13)$$

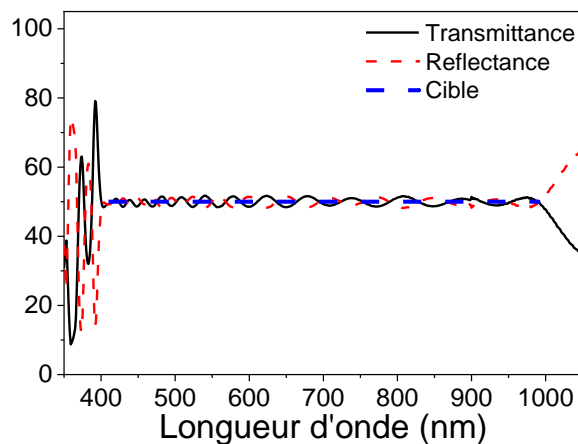
Et la transmission s'exprime comme [6]:

$$T(\lambda) = 2 \frac{n_H}{n_B} \log \frac{n_H}{n_B} - \log \frac{16n_s}{(1+n_s)^2 + [n_s/(n_H - n_B)]^2} \quad (14)$$

ou  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat à  $\lambda$  et le superstrat est de l'air d'indice  $n_0$ .

### 3.7 Filtre séparateur de faisceau

Un filtre 50%/50% séparateur de faisceau sert à diviser le faisceau en deux parties de même intensité pour pouvoir créer deux lignes de mesure. On retrouve ce type de filtre dans les systèmes de spectroscopie visible – proche infrarouge avec une voie de référence et une voie de mesure. Les filtres séparateurs 50%/50% sont soit monochromatiques soit à large bande tel que celui dont les spectres de réflectance et de transmittance sont représentés sur la **Figure 24**.



**Figure 24** : Spectres de réflectance et transmittance d'un filtre séparateur 50%/50% de 400 nm - 1000 nm en  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  en utilisant 33 couches minces.

Les seuils de séparation peuvent également être répartis de manière différente, ils peuvent aller du 90%/10%, au 10%/90% selon le besoin. Ces spécifications dépendent principalement des applications recherchées. L'exemple le plus commun est celui des lames séparatrices 50%/50% utilisées dans les interféromètres de Michelson pour séparer le faisceau dans les deux bras de l'interféromètre, en bout de ces bras sont disposés des miroirs de Bragg. Ce type de filtre optique peut être aussi obtenu en utilisant un modèle d'empilement du type « rugate design » comme pour les filtres de Notch.

### 3.8 Conclusion sur les filtres optiques

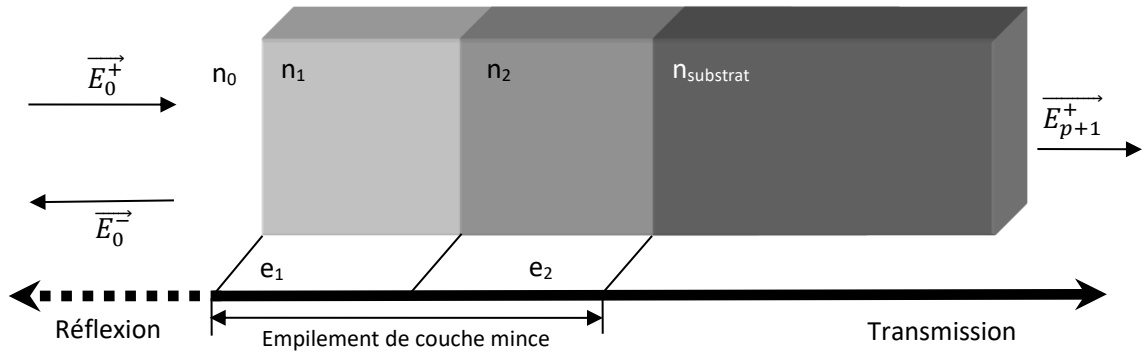
La typologie des filtres optiques présentée tout au long de ces premiers paragraphes est aussi grande que le nombre de fonctions nécessaires aux applications optiques actuelles. Des filtres optiques simples aux filtres optiques multicouches complexes, les empilements oscillent entre quelques couches minces plutôt communes et des empilements complexes, de plus de 100 couches minces. De tels empilements exigent des erreurs de réalisation sur l'épaisseur optique  $n(\lambda_0)e$  inférieures au pourcent. Le

prochain paragraphe va présenter des couches minces nécessaires à la réalisation des empilements. Nous allons présenter les relations fondamentales de simulation des empilements de couches minces et la méthode de détermination des caractéristiques optiques des couches minces en fonction des réponses spectrales en transmission et en réflexion de ces dernières.

## 4 Filtres optiques multicouches : un empilement de couches minces

### 4.1 Empilement de couches minces, un milieu stratifié

Un empilement de couches minces est une succession de couches minces de matériaux différents comme présenté dans la **Figure 25**. On définit avant toute chose quelques conventions : l'indice de réfraction complexe  $N$  est défini comme  $N = n - ik$ .



**Figure 25** : Schéma d'un empilement de 3 couches minces sur un substrat fini.

Pour calculer les réponses spectrales d'un empilement de couches minces, il est commun d'utiliser le formalisme matriciel d'Abelès [17] [18] [19] qui permet d'explicitier la matrice de transfert totale de l'empilement  $M$  qui, elle-même, est constituée à partir des matrices de passage au travers des couches minces.  $M_j$  est la matrice de transfert de la couche  $j$  et  $\varphi_j$  est le déphasage à la traversée de la couche mince.  $E_0^+$  et  $E_0^-$  sont respectivement le champ électrique transmis et le champ électrique réfléchi à l'interface empilement-superstrat de l'empilement. On peut formuler la traversée du système {empilement + substrat} avec les coefficients de Fresnel  $r_j$  et  $t_j$  et le formalisme matriciel d'Abelès tel que :

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^p M_j \frac{1}{t_{p/s}} \begin{bmatrix} 1 & r_{p/s} \\ r_{p/s} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{p+1}^+ \\ 0 \end{bmatrix} \quad (15)$$

$$M_j = \frac{1}{t_{j-1/j}} \begin{bmatrix} e^{i\phi_j} & r_{j-1/j} e^{-i\phi_j} \\ r_{j-1/j} e^{i\phi_j} & e^{-i\phi_j} \end{bmatrix} \quad (16)$$

$$r_{j-1,j} = r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad \& \quad t_{j-1/j} = t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad (17)$$

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j \times e_j \quad (18)$$

Où  $N_j$  est l'indice de réfraction complexe de la couche mince traversée tel que  $N_j = n_j - ik_j$

Les équations (15-18) permettent de traiter tous les cas d'une monocouche sur un substrat à l'empilement de  $p$  couches minces sur un substrat si tant est que l'on possède les constantes optiques  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  des couches minces et du substrat ainsi que les épaisseurs physiques associées. Les équations 19 et 20 présentent respectivement les coefficients  $t$  et  $r$  et la transmittance  $T$  et réflectance  $R$  associées au système {couche mince +substrat} avec l'indice 0 pour le superstrat (air), 1 pour la couche mince et 2 pour le substrat.

$$r = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-2i\phi}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\phi}} \quad \& \quad t = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\phi}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\phi}} \quad (19)$$

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{12}e^{-2i\phi}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\phi}} \right|^2 \quad \& \quad T = \frac{n_2}{n_0} \left| \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\phi}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-2i\phi}} \right|^2 \quad (20)$$

Pour terminer la présentation de la théorie de l'optique interférentielle, on peut exprimer le cas présenté sur la **Figure 25** avec les équations (19) qui donnent les coefficients  $t$  et  $r$ , et les équations (20) la transmission  $T$ , la réflectance  $R$  et l'absorption  $A$ .

$$r = \frac{n_0 M_{11} + n_0 n_s M_{12} + M_{21} - n_s M_{22}}{n_0 M_{11} + n_0 n_s M_{12} + M_{21} + n_s M_{22}} \quad \& \quad (21)$$

$$t = \frac{2n_0}{n_0 M_{11} + n_0 n_s M_{12} + M_{21} + n_s M_{22}}$$

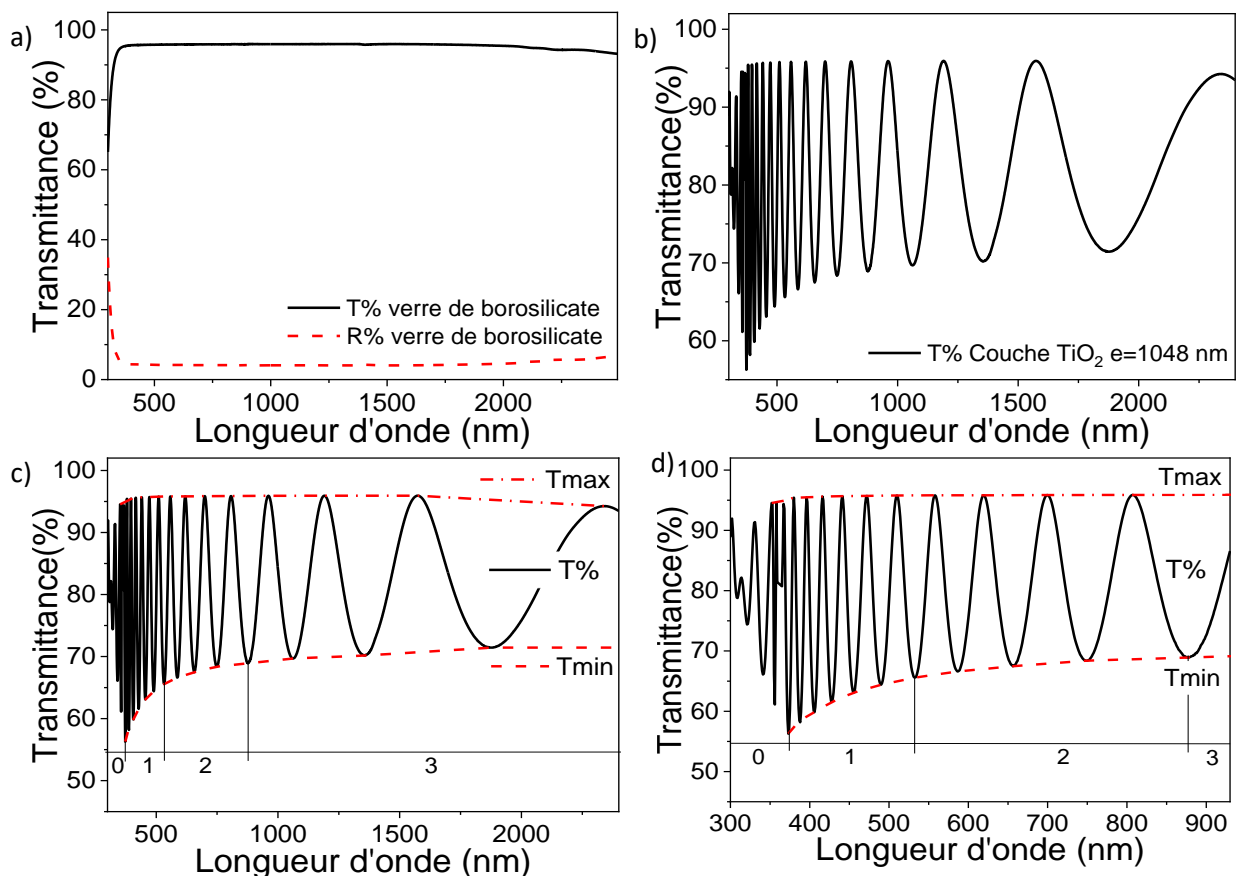
$$R = |r|^2, T = \frac{n_s}{n_0} |t|^2 \quad \& \quad A = 1 - R - T \quad (22)$$

Dans les équations (21) et (22)  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat,  $n_0$  est l'indice du superstrat, les  $M_{ij}$  sont les composants de la matrice de transfert  $M$ .

Le formalisme matriciel d'Abelès permet de déterminer la transmission  $T$  et la réflexion  $R$  d'un empilement de couches minces à condition de connaître la façon dont les couches minces sont disposées, de connaître leur épaisseur et la dispersion d'indice de réfraction  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ . Plus l'empilement possède de couches minces et plus les calculs sont fastidieux, c'est pourquoi une résolution du système matriciel assistée par ordinateur est appropriée. Il existe plusieurs logiciels commerciaux (The Essential Macleod®, Optilayer, TFCalc™, etc.) ou encore des programmes de simulation comme Matlab Thin Films ToolBox [20] ou le logiciel open source OpenFilters de l'école Polytechnique de Montréal [21] qui permettent de mener ces calculs. Nous abordons le logiciel de simulation The Essential Macleod® utilisé au cours de ces travaux dans le Chapitre 4 sur la conception des filtres optiques et la rétro-ingénierie associée. The Essential Macleod® est un logiciel qui permet de déterminer les constantes optiques  $n$  et  $k$  des substrats et des couches minces réalisées par procédé de dépôt à partir des mesures expérimentales de transmittance et de réflectance de couches minces déposées sur un substrat. Nous allons dans le paragraphe suivant examiner ces outils d'extraction des caractéristiques optiques.

## 4.2 Détermination de l'indice de réfraction complexe $N=n-ik$ par la méthode des enveloppes de Swanepoel

Pour déterminer les constantes optiques des matériaux dans la gamme des épaisseurs qui nous intéressent, la réalisation de monocouches expérimentales sur des substrats connus est nécessaire. Les **Figures 26 a), b) et c)** présentent un cas idéal d'extraction d'indice de réfraction sur un matériau type  $\text{TiO}_2$  dans le domaine UV-Visible-Proche Infrarouge. Dans un premier temps, les réponses spectrales en transmission et en réflexion du substrat sont enregistrées par spectrophotométrie (spectres  $R\%$  et  $T\%$  pour **UV-VIS-PIR**) ou spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR) comme le montre la **Figure 26 a)**. D'autres méthodes permettent également d'extraire les constantes optiques comme l'éllipsométrie ou la méthode m-lines. La réalisation de la monocouche est effectuée sur le substrat dans un deuxième temps puis sa réponse spectrale en  $T\%$  et  $R\%$  est enregistrée comme le montre la **Figure 26 b)** [22]. La dernière étape est la comparaison des réponses spectrales en transmission de l'ensemble de la couche mince et du substrat comme le montre la **Figure 26 c)**.



**Figure 26** : Spectres de réflectance  $R\%$  et transmittance  $T\%$  a) d'un substrat de verre de borosilicate [23], d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  b) de 1048 nm sur un substrat de verre de borosilicate de 1 mm, c) spectres de transmittance  $T\%$  et la méthode de détermination de l'indice de réfraction par les enveloppes de Swanepoel découpée en 4 zones, zone absorbante (0), d'absorption modérée (1), d'absorption faible (2) et transparente (3) [24] [25], d) agrandissement autour de 500 nm du spectre de transmittance d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$ .

Dans le cas des couches minces, il existe des programmes numériques comme The Essential Macleod© qui ont été développés à partir de la théorie des enveloppes de Swanepoel comme l'illustre la **Figure 26 c)**. Ils sont capables de fournir les constantes optiques du matériau, une fois que les spectres de

transmission et/ou réflexion sont connus. Selon la méthode de Swanepoel [26] [27] [28], les enveloppes supérieures et inférieures du spectre de transmittance sont prises en compte au-delà de la limite d'absorption. L'inhomogénéité d'indice de réfraction le long de l'épaisseur d'une couche mince a également été étudiée [29] [30] et les nombreux travaux de J. P Borgogno sur les couches minces inhomogènes de 1982 à 1984 ont fait leurs preuves dans la communauté internationale. Cependant, dans le cadre de ces travaux, cette inhomogénéité ne sera pas prise en compte. Les indices de réfraction extraits des zones d'absorption modérées (1), faibles (2) et transparents (3) présents dans la **Figure 26 c)**, sont donnés par les équations suivantes [31] :

$$T(\lambda) = \frac{16 n_0 n_s n(\lambda)^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2 C_1 C_2 \alpha \cos\left(4\pi n(\lambda) \frac{e}{\lambda}\right)} \quad (23)$$

$$\text{Avec } n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad (24)$$

$$N = 2 n_s \left( \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \times T_{\min}} \right) + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (25)$$

$$C_1 = (n(\lambda) + n_0)(n(\lambda) + n_s) \quad (26)$$

$$C_2 = (n(\lambda) - n_0)(n(\lambda) - n_s)$$

$$\alpha = \exp\left(-4\pi k n(\lambda) \frac{e}{\lambda}\right) = \exp(-Ke) \quad (27)$$

$T(\lambda)$  est la transmittance à la longueur d'onde  $\lambda$  sur tout le domaine de mesure,  $n_0$  est l'indice de réfraction du milieu extérieur ici de l'Air,  $n(\lambda)$  l'indice de réfraction de la couche mince à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\alpha$  est l'absorption du matériau,  $n_s$  est l'indice de réfraction du substrat,  $e$  est l'épaisseur de la couche mince.

Le cas des matériaux absorbants [32] a été étudié, mais celui-ci ne sera pas discuté ici. Le cas des matériaux faiblement absorbants est celui qui correspond à nos travaux avec  $k(\lambda)^2 \ll (n(\lambda) - n_s(\lambda))^2$  ou  $n(\lambda)$  est l'indice de réfraction du matériau et  $n_s(\lambda)$  est l'indice de réfraction du substrat. Ainsi, les transmittances maximales et minimales notées respectivement  $T_{\max}$  et  $T_{\min}$  peuvent être exprimées selon l'équation (28) :

$$T_{\max} = \frac{16 n_0 n_1 n(\lambda)^2 \alpha}{(C_1 + C_2 \alpha)^2} \quad \& \quad T_{\min} = \frac{16 n_0 n_1 n(\lambda)^2 \alpha}{(C_1 - C_2 \alpha)^2} \quad (28)$$

On peut déterminer aussi l'épaisseur de la couche mince  $e$  :

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)} \quad (29)$$

Le coefficient d'extinction  $k$  s'exprime à partir de la méthode des enveloppes avec l'équation (27)

:

$$k(\lambda) = -\frac{\lambda}{4\pi d} \log \left( \frac{(n(\lambda) + n_0)(n_{substrat} + n(\lambda)) \left(1 - \sqrt{\frac{T_{\max}(\lambda)}{T_{\min}(\lambda)}}\right)}{(n(\lambda) - n_0)(n_{substrat} - n(\lambda)) \left(1 - \sqrt{\frac{T_{\max}(\lambda)}{T_{\min}(\lambda)}}\right)} \right) \quad (30)$$

### 4.3 Précision et limites de la méthode des enveloppes de Swanepoel

La méthode des enveloppes est bien adaptée pour déterminer l'indice de réfraction d'un matériau faiblement absorbant [33] avec une absorption égale à quelques pourcents dans la bande spectrale d'intérêt, ce qui correspond en ordre de grandeur à un coefficient d'extinction  $k$  de quelques  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$ . La méthode est efficace si le bruit de mesure en transmission et réflexion est faible, ce qui est le cas pour les spectrophotomètres à faible bruit comme les appareils Perkin Elmer lambda 900 et FTIR Spectrum 100 utilisés au cours de ces travaux de thèse. Enfin, elle est adaptée à la mesure d'uniformité d'indice de réfraction et d'épaisseur ce qui permet de faire une cartographie des homogénéités ou inhomogénéités selon la surface de la couche mince observée ou de sa position dans l'espace de dépôt [34]. La méthode est sensible aux erreurs de position des extrema  $\Delta\lambda$ , à l'absorption  $\alpha$  du matériau, à la précision de la mesure spectrale  $\Delta T$  ou  $\Delta R$ . Les incertitudes pour l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et l'épaisseur  $\Delta n$ ,  $\Delta k$ ,  $\Delta e$  s'expriment pour une longueur d'onde  $\lambda$  [35] [36] [37] :

$$\frac{\Delta n}{n} \leq \frac{\Delta T}{T} \left( \frac{T_{\max} + T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \frac{1}{|f(n, n_0, n_s)|} \quad (31)$$

$$f(n, n_0, n_s) = -\frac{2(n^2 - n_0 n_s)(n^2 + n_0 n_s)}{(n^2 - n_0^2)(n^2 - n_s^2)} \quad (32)$$

$$\text{Il faut : } \frac{\Delta T_{\max}}{T_{\max}} \approx \frac{\Delta T_{\min}}{T_{\min}} \approx \frac{\Delta T}{T} \quad (33)$$

$$\frac{\Delta k}{k} \leq \frac{\lambda}{4\pi e k} \frac{\Delta \alpha}{\alpha} + \frac{\Delta e}{e} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \leq & \frac{1}{T_{\min}(\lambda) - T_{\max}(\lambda)} \left[ T_{\max}(\lambda) \left| g(n, n_0, n_s) n(\lambda) - \sqrt{\frac{T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda)}} \right| \frac{\Delta T}{T} \right. \\ & \left. + T_{\min}(\lambda) \left| g(n, n_0, n_s) n(\lambda) - \sqrt{\frac{T_{\max}(\lambda)}{T_{\min}(\lambda)}} \right| \frac{\Delta T}{T} \right] \quad (35) \end{aligned}$$

$$g(n, n_0, n_{substrat}) = \frac{n_0 + n_s}{n^2 + n_0 n_s} \quad (36)$$

Les fonctions  $f(n, n_0, n_s)$  et  $g(n, n_0, n_s)$  des équations (32) et (36) sont des fonctions de pondération qui prennent en compte l'effet du contraste d'indice  $\delta n$  entre le milieu, le matériau et le substrat. Les fonctions  $f(n, n_0, n_s)$  et  $g(n, n_0, n_s)$  montrent que la fluctuation d'incertitude sur la détermination de l'indice de réfraction sera faible si l'écart d'indice de réfraction entre le substrat et le film mince est important. On remarque aussi que la détermination de l'incertitude  $\Delta n$  contient le rapport des transmissions  $(T_{\max} + T_{\min}) / (T_{\max} - T_{\min})$ , ainsi plus l'écart entre les extrema sera grand,



meilleure sera la précision. Cette affirmation implique aussi qu'un grand écart d'indice de réfraction entre le substrat et la couche mince se traduit par une grande précision sur l'indice de réfraction  $n$ . Par exemple, la détermination de l'indice de réfraction  $n$  d'une couche mince de Germanium d'indice de réfraction  $n$  égale 4,1 sera plus précise sur un substrat de ZnS d'indice de réfraction  $n$  égale à 2,2 que sur un substrat de Silicium de réfraction  $n$  égale à 3,45.

Pour la détermination de l'épaisseur  $e \pm \Delta e$ , il existe deux cas à développer. En premier, on définit chaque indice de réfraction  $n(\lambda_j)$  en fonction des extrema  $T(\lambda_j)$  et  $R(\lambda_j)$  où  $j$  est l'ordre des extrema des basses longueurs d'onde aux hautes longueurs d'onde. Le premier cas à discuter est celui où la dispersion d'indice de réfraction est faible avec une incertitude homogène sur  $\Delta n(\lambda_i)$  et  $\Delta n(\lambda_j)$ , comme cela est représenté sur les zones 2 et 3 de la **Figure 26 c**), tel que  $n(\lambda_i) \approx n(\lambda_j)$  et  $\Delta n(\lambda_i) \approx \Delta n(\lambda_j)$  alors :

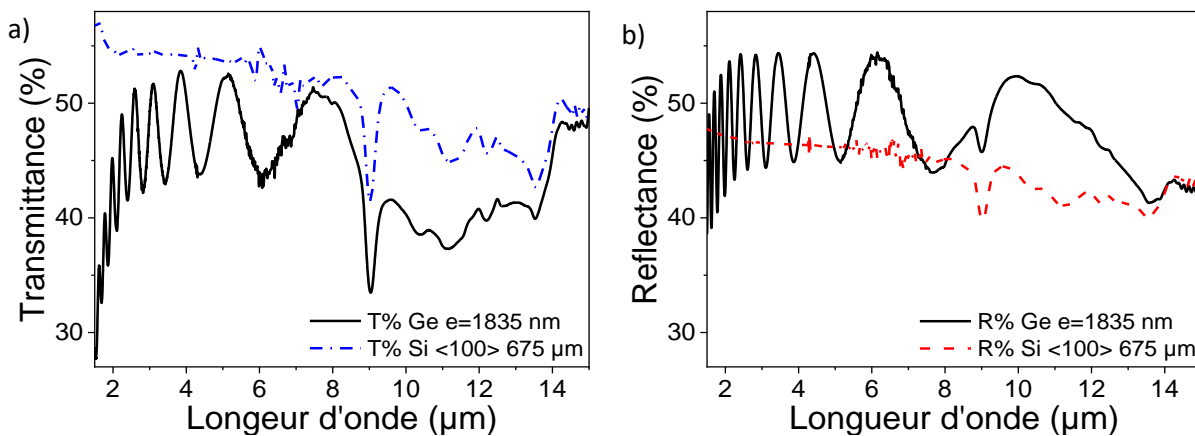
$$\frac{\Delta e}{e} \approx \frac{\Delta \lambda (\lambda_i + \lambda_j)}{\lambda_i \lambda_j + \frac{\Delta n}{n}} \quad (37)$$

Le deuxième cas traite de la dispersion d'indice de réfraction forte avec une forte inhomogénéité d'incertitude sur  $\Delta n(\lambda_i)$  et  $\Delta n(\lambda_j)$ , comme cela est représenté sur les zones 0 et 1 de la **Figure 26 c**), tel que  $\Delta n(\lambda_i)/n(\lambda_i) \neq \Delta n(\lambda_j)/n(\lambda_j)$  alors :

$$\frac{\Delta e}{e} \approx \Delta \lambda \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)}{\lambda_1 \lambda_2} + \frac{\Delta n}{n} \frac{(\lambda_2 + \lambda_1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (38)$$

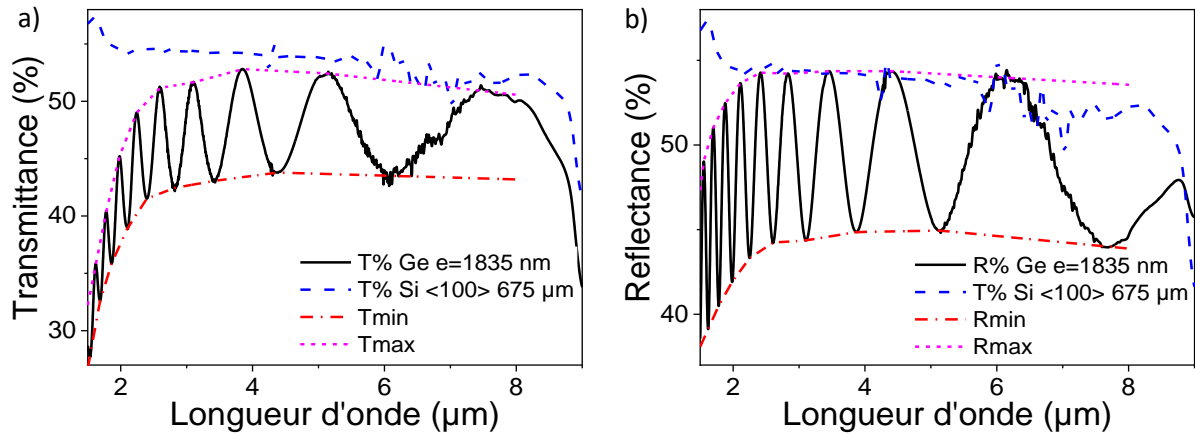
On en déduit alors que pour obtenir une précision optimale, il faut un grand nombre d'extrema déterminés par la méthode des enveloppes de Swanepoel ainsi qu'une précision maximale sur leur détermination de seuil  $R\%(\lambda)$  et  $T\%(\lambda)$ . Il est simple d'imaginer les difficultés que peut induire la détermination des caractéristiques optiques d'un matériau hautement transparent [38] avec un indice de réfraction  $n$  inférieur à 1,50 comme pour les fluorures ( $MgF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $CaF_2$ , etc.).

Pour présenter les ordres de grandeur des incertitudes  $\Delta n(\lambda)$ ,  $\Delta k(\lambda)$  et  $\Delta e$  estimées à partir des équations (31-36), nous allons étudier un cas concret d'extraction des constantes optiques  $n$ ,  $k$  et  $e$  d'une couche mince de Germanium de 1835 nm d'épaisseur sur un substrat de Silicium de 675  $\mu m$ , poli sur les deux faces :



**Figure 27** : Spectres de transmittance  $T\%$  a) et de réflectance  $R\%$  b) de la couche mince de Germanium  $e=1835$  nm sur un substrat de Silicium poli des deux faces.

Les **Figures 27** a) et b) présentent les mesures de transmittance et réflectance du substrat de Silicium, d'orientation cristalline <100>, de 675  $\mu\text{m}$  avec un pic d'absorption des liaisons Si-O à 9  $\mu\text{m}$  et de la couche mince de Germanium de 1835 nm déposée dessus. On peut directement observer sur ces figures l'écart entre la transmittance du substrat de Silicium et les extrema de la couche mince de Germanium qui est significatif de la présence de pertes par absorption et diffusion à cette épaisseur supérieure à 1,5  $\mu\text{m}$ .



**Figure 28** : Méthode des enveloppes pour les spectres de transmittance  $T\%$  a) et de réflectance  $R\%$  b) de la couche mince de Germanium  $e=1835$  nm sur un substrat de Silicium poli des deux faces.

Les **Figures 28** a) et b) présentent l'application de la méthode des enveloppes aux spectres de transmittance et réflectance pour déterminer les constantes de la couche mince de Germanium de 1835 nm entre 1,5  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ . La **Figure 28** a) présente les enveloppes de  $T_{min}$  et  $T_{max}$  comparées au spectre de transmission du substrat de Silicium poli sur les deux faces. De même, la **Figure 28** b) montre les enveloppes de  $R_{min}$  et  $R_{max}$  comparées au spectre de transmission du substrat de Silicium poli sur les deux faces. Grâce à toutes ces observations, on peut déterminer  $\Delta T$ ,  $\Delta R$ ,  $\Delta e$ ,  $\Delta n$  et  $\Delta k$ .

**Tableau 1** : Incertitude sur les mesures spectrales en transmittance et en réflectance.

	$\Delta\lambda$	$\Delta T$		$\Delta R$	
Substrat	2,25 nm	0,24		0,32	
Couche mince	2,25 nm	$\Delta T_{min}$	$\Delta T_{max}$	$\Delta R_{min}$	$\Delta R_{max}$
		0,20	0,18	0,23	0,28
Filtre multicouche	2,25 nm	0,21		0,29	

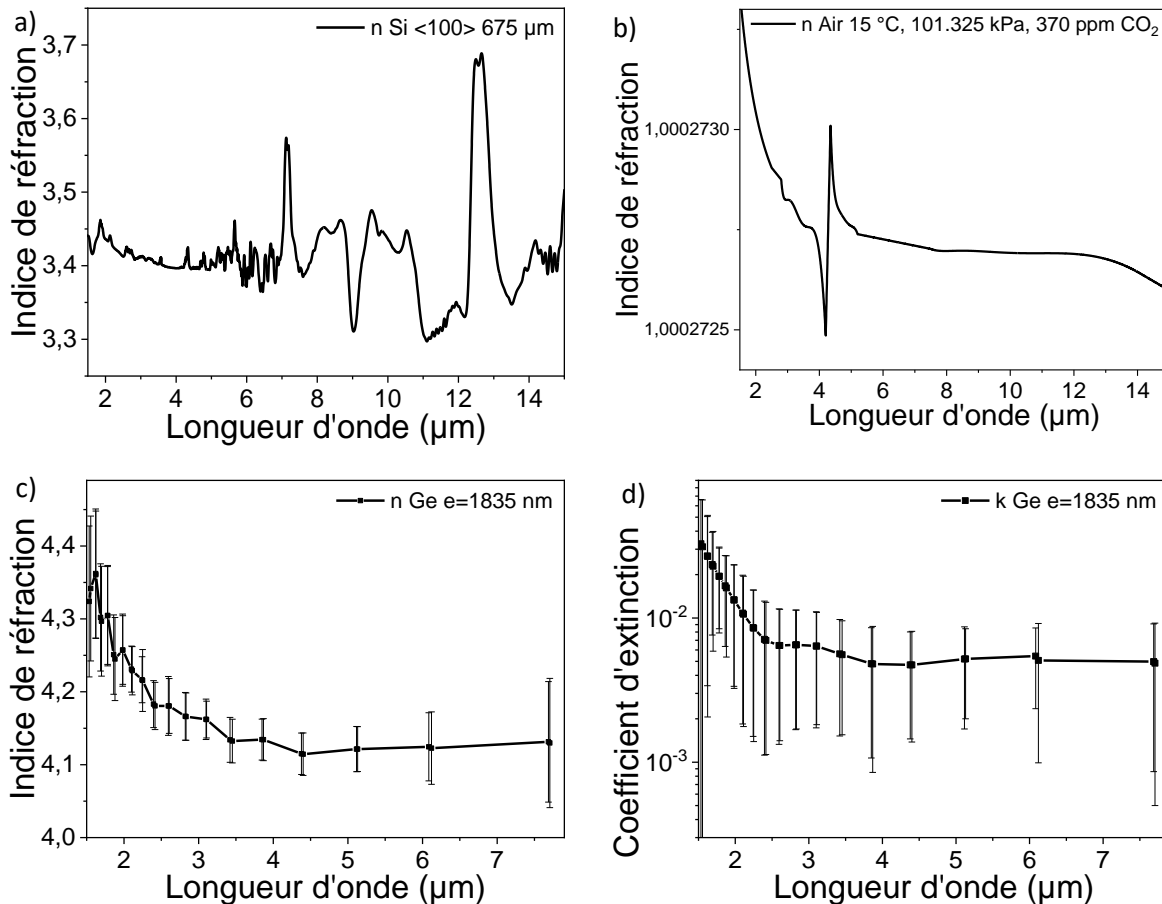
Le **Tableau 1** présente l'estimation de l'incertitude des mesures spectrales effectuées au cours de ces travaux (**Figure 27**). Pour réaliser ces estimations, nous avons utilisé l'écart quadratique moyen dans la formule (39) :

$$\Delta R(\lambda), \Delta T(\lambda) = \frac{(RMS(4\text{ Background})(\lambda) + RMS(4\text{ mesures})(\lambda))}{2} \quad (39)$$

Où RMS pour *Root Mean Square* est l'écart quadratique moyen,  $mesure(\lambda)$  est la mesure spectrale  $R(\lambda)$  ou  $T(\lambda)$  et  $background(\lambda)$  est le spectre de fond avant la mesure. Le  $background(\lambda)$  est le signal que le détecteur perçoit sans échantillon sur la ligne de mesure. Ce bruit de fond est ainsi composé de la

réponse spectrale de l'environnement de mesure, du bruit électronique des divers étages du spectrophotomètre, etc.

Cette méthode nous permet de déterminer l'incertitude de la mesure en prenant en compte la dispersion des résultats rapportés à la moyenne. Ces incertitudes  $\Delta T(\lambda)$ ,  $\Delta R(\lambda)$  et  $\Delta \lambda$  nous permettent de calculer  $\Delta n(\lambda)$ ,  $\Delta k(\lambda)$  et  $\Delta e$ .



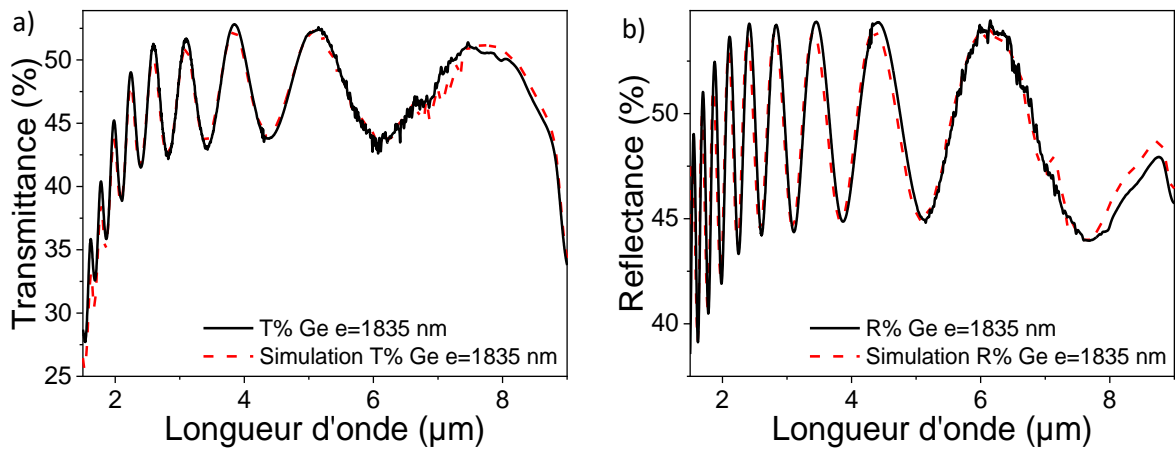
**Figure 29** : Évolution de l'indice de réfraction du substrat de Silicium a), de l'air [39] b), du Germanium extrait par l'équation (25) c) avec incertitude  $\Delta n$  estimée grâce à l'équation (31), coefficient d'extinction d) du Ge extrait par l'équation (27) avec incertitude  $\Delta k$  estimée grâce à l'équation (34).

Les **Figures 29** a) b), c) et d) font état des indices de réfraction  $n$  et  $k$  nécessaires au calcul des incertitudes  $\Delta n(\lambda)$ ,  $\Delta k(\lambda)$  et  $\Delta e$ . La **Figure 29** c) présente les données d'indice de réfraction  $n$  extraites des spectres de transmittance et de réflectance représentés sur les **Figures 29** a) et b) pour la couche mince de Germanium. Les **Figures 29** a) et b) présentent la comparaison entre les spectres expérimentaux et les simulations réalisées à l'aide de The Essential Macleod© en utilisant les constantes optiques du substrat de Silicium représenté sur la **Figure 29** a) et les constantes optiques du Germanium d'épaisseur égale à  $1840\text{ nm}$  représenté sur la **Figure 29** c). Les simulations sont en accord avec les résultats expérimentaux et le logiciel The Essential Macleod© indiquent une épaisseur de couche mince de Germanium de  $1839\text{ nm}$ . Les légères différences de seuil de transmission et de réflexion sur les spectres et les distorsions (décalage de position spectrale d'un extremum) observées nous laissent à penser que l'indice de réfraction  $n$  n'est pas totalement homogène le long de l'épaisseur et que l'absorption  $\alpha$  de la couche mince de Germanium est légèrement surévaluée.

**Tableau 2** : Incertitude sur les caractéristiques optiques n et k.

	1,5 à 2,5 $\mu\text{m}$	2,5 à 6 $\mu\text{m}$	6 à 8 $\mu\text{m}$
$\Delta n$	0,06	0,031	0,034
$\Delta n/n$ (%)	1,4 %	0,75%	0,84%
$\Delta k$	0,017	0,006	0,005
$\Delta k/k$ (%)	110%	100%	80%

Le **Tableau 2** fait le bilan des incertitudes  $\Delta n(\lambda)$ ,  $\Delta k(\lambda)$  en fonction des domaines spectraux entre 1,5  $\mu\text{m}$  et 8  $\mu\text{m}$ . On peut observer 3 zones : une zone absorbante de 1,5  $\mu\text{m}$  à 2,5  $\mu\text{m}$ , une zone transparente de 2,5  $\mu\text{m}$  à 6  $\mu\text{m}$  et une zone faiblement absorbante de 6  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$ . L'incertitude relative sur le coefficient d'extinction  $\Delta k$  paraît importante en première observation, mais il faut garder à l'esprit qu'elles possèdent des valeurs logarithmiques ( $k = 10^{-n}$ ).



**Figure 30** : Comparaison des spectres en transmittance  $T\%$  a) et de réflectance  $R\%$  b) expérimentaux et simulés avec The Essential Macleod© du Germanium  $e=1835\text{nm}$ .

On peut comparer les incertitudes expérimentales sur les épaisseurs à celles obtenues avec le logiciel The Essential Macleod© et celles calculées avec les équations 37 et 38.

**Tableau 3** : Incertitude sur mesures d'épaisseurs  $e \pm \Delta e$ .

	DEKTAK	MEB	The Essential Macleod©	Dispersion d'indice de réfraction faible, incertitude homogène (Eq.34)	Dispersion d'indice de réfraction forte, incertitude inhomogène (Eq.35)	$\frac{l}{2} = 2e \left( \frac{n(\lambda)}{\lambda} \right) - m_1$ [40]
Épaisseur (nm)	1845	1835	1839	1834	1847	1833
$\Delta e$ (nm)	76	40	7	26	67	19
$\Delta e/e$ (%)	5%	3%	2%	2%	4%	1%

Dans le **Tableau 3**,  $l$  est l'ordre de l'extremum  $R_{min}(\lambda)$ ,  $R_{max}(\lambda)$ ,  $T_{min}(\lambda)$  et  $T_{max}(\lambda)$ ,  $2e$  est le coefficient directeur de la droite  $(n(\lambda)/\lambda)$  et  $(-m_1)$  est l'ordonnée à l'origine de la droite  $(n(\lambda)/\lambda)$ .

Pour la suite de ce manuscrit, nous déterminerons les incertitudes  $\Delta n(\lambda)$ ,  $\Delta k(\lambda)$  avec les équations (31-36) et  $\Delta e$  sera estimé à partir de la moyenne de  $\Delta e$  DEKTAK et  $\Delta e$  MEB, ou DEKTAK est le nom du

profilomètre à stylet et MEB est le microscope électronique à balayage. Nous extrairons les constantes optiques  $n$  et  $k$  des substrats et des couches minces avec la méthode présentée ci-dessus, à l'aide des **Figures 28 à 30**, et nous préciserons si des changements sont effectués.

#### **4.4 Conclusion**

Dans ce paragraphe nous avons discuté de la méthode de détermination des caractéristiques optiques des couches minces expérimentales. Nous avons précisé les relations utiles et présenté les divers cas traités dans la littérature. Enfin, nous avons détaillé les limites et les incertitudes des méthodes d'extraction de l'indice de réfraction complexe. Nous avons évoqué dans le paragraphe 4.3 l'importance des dispersions d'indice de réfraction et de coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter quelques modèles standards d'ajustement de l'indice de réfraction complexe qui permettent d'exprimer l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

#### **4.5 Modèles de dispersion d'indice de réfraction des matériaux constituant les couches minces**

#### **4.6 Modèles physiques de détermination de l'indice de réfraction complexe d'un matériau**

Pour réaliser les simulations optiques des couches minces et des filtres multicouches, nous avons besoin de la dispersion de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  du matériau en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Pour modéliser ces dispersions, deux voies sont possibles. On peut, soit partir des modèles fondamentaux qui naissent des équations de Maxwell et des équations de propagation de la lumière dans un milieu dense ou stratifié, soit utiliser les lois de dispersion empiriques développées au cours des dernières décennies.

##### **4.6.1 Modèle de Forouhi-Bloomer**

Le modèle de Forouhi-Bloomer [41] [42] [43] est un système d'équations qui permet de décrire l'interaction entre les photons et la couche mince pour en déduire l'indice de réfraction complexe  $N = n - ik$ . Ce modèle a été dans un premier temps utilisé pour les matériaux amorphes et ensuite pour les matériaux cristallins. Les constantes optiques sont exprimées en énergie de photon  $E$  ce qui est facilement transformable en longueur d'onde grâce à la relation de Planck-Einstein  $E = hc/\lambda$ .

$$k(E) = \left( \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{E^2 - B_i E + C_i} \right) (E - E_g)^2 \quad (40)$$

$$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^2 \frac{B_{0i} E + C_{0i}}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (41)$$

$$B_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left( -\frac{B_i^2}{2} + E_g B_i - E_g^2 + C_i \right) \quad (42)$$

$$C_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left( (E_g^2 + C_i) \frac{B_i^2}{2} - 2E_g C_i \right) \quad (43)$$

$$Q_i = \frac{1}{2} (4C_i - B_i^2)^{1/2} \quad (44)$$

$A_i, B_i, C_i$  sont des paramètres liés à la structure de la bande électronique du matériau.  $n(\infty)$  est l'indice de réfraction lorsque l'énergie des photons  $E$  tend vers l'infini et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite (bande gap). Les équations du système de Forouhi – Bloomer ont été obtenues en utilisant les principes de la mécanique quantique et la physique des solides grâce aux relations de Kramers-Kronig [44] [45] pour exprimer  $k(E)$  et  $n(E)$  à partir de la constante diélectrique complexe  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , où  $\varepsilon_1$  est la partie réelle et  $\varepsilon_2$  est la partie imaginaire.

#### 4.6.2 Modèle de Drude modifié

Le modèle de Drude modifié [42] est un modèle déduit du modèle de Drude de dispersion de la constante diélectrique dans un matériau. Le modèle de Drude définit la constante diélectrique de Drude  $\varepsilon_D$  comme :

$$\varepsilon_D(E) = \frac{E_D^2}{E^2 + iEE_\gamma} \quad (45)$$

Où  $E_D$  est l'énergie de Drude,  $E_\gamma$  est l'énergie de relaxation du gaz d'électrons qui constitue le matériau,  $E$  est l'énergie des photons et  $\varepsilon_D(E)$  est la constante diélectrique de Drude. Pour le modèle modifié, on exprime  $E_\gamma$  en fonction de l'énergie des photons si l'énergie des photons  $E$  est plus grande que l'énergie de l'écrantage du gaz d'électrons libre (électrons de conduction) dans le matériau ( $E_D/\sqrt{\varepsilon_\infty}$ ). Pour calculer la constante diélectrique de Drude  $\varepsilon_D$ , il faut établir l'expression de  $E_\gamma$  :

$$E_\gamma(E) = E_{\gamma 0} \left( \frac{E_D}{\sqrt{\varepsilon_\infty}} \right)^{-s} E^s \quad \text{si} \left( E > \frac{E_D}{\sqrt{\varepsilon_\infty}} \right) \quad (46)$$

$$E_\gamma(E) = E_{\gamma 0} \quad \text{si} \left( E \leq \frac{E_D}{\sqrt{\varepsilon_\infty}} \right) \quad (47)$$

Où  $\varepsilon_\infty$  est la constante diélectrique aux hautes fréquences et le terme  $s$  est un facteur qui dépend du mécanisme de diffusion dans le matériau.

### **4.7 Modèles empiriques et paramétriques de détermination de l'indice de réfraction complexe d'un matériau**

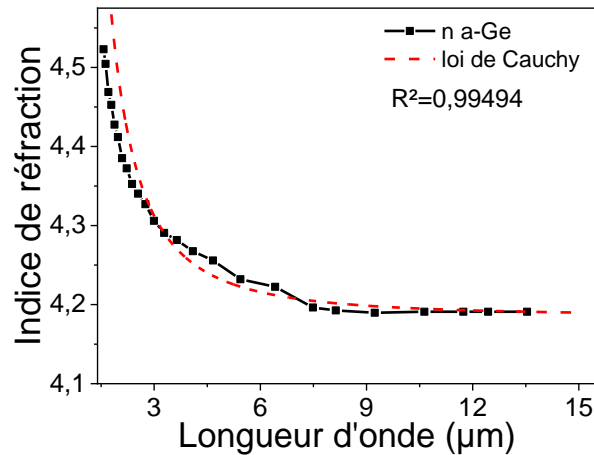
#### 4.7.1 Modèle de Cauchy

La loi de Cauchy [46] [47] [48] est une relation empirique qui donne l'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde pour un matériau transparent. Ce modèle est une approximation valable pour les matériaux transparents dans le visible et l'infrarouge dont les bandes d'absorption électroniques sont dans l'ultraviolet et les bandes d'absorption multiphonon sont dans l'infrarouge. C'est un développement polynomial de l'indice de réfraction  $n$  en fonction de  $\lambda$  :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (48)$$

Où  $A, B, C$  sont des paramètres qui dépendent du matériau.

La formule de Cauchy permet d'ajuster la dispersion d'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Les coefficients  $A, B, C$  seront d'autant plus justes et fiables que le nombre de valeur de  $n(\lambda_j)$  déterminé par la méthode de l'enveloppe développée par R. Swanepoel (cf. § 4.2, p.40) sera élevé. Le modèle, présenté en 1836, est déduit de l'observation et de la mesure. Il a été démontré bien plus tard par les équations de Maxwell.



**Figure 31** : Indice de réfraction expérimental du Germanium amorphe ajusté par le modèle de Cauchy.

La **Figure 31** présente l'indice de réfraction d'un film de Germanium amorphe déposé en couche mince ajusté par le modèle de Cauchy. Le  $R^2$ , coefficient de corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux, très proche de 1, est bon. La loi de Cauchy est une méthode empirique rapide et facile à mettre en place, elle est principalement privilégiée par l'industrie de l'optique, car elle permet un contrôle rapide des caractéristiques d'une couche mince.

#### 4.7.2 Modèle de Sellmeier

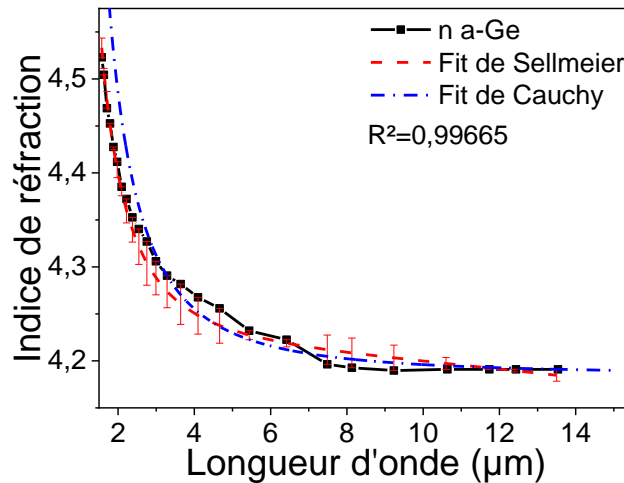
La loi de Sellmeier [47] [49] [50] est une relation empirique qui exprime l'indice de réfraction  $n$  d'un matériau en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . Elle est appropriée pour caractériser les matériaux transparents dans les domaines spectraux de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge. La forme conventionnelle de cette loi est :

$$n(\lambda)^2 = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (49)$$

Les coefficients  $B_1, B_2, B_3, C_1, C_2, C_3$  sont spécifiques du matériau étudié. L'équation de Sellmeier résulte d'une approximation dans laquelle on considère que les particules du milieu réagissent au champ électromagnétique incident à la manière d'oscillateurs harmoniques. Dans le cadre de cette modélisation, on aboutit à la formule pour l'indice  $n(\lambda)$  :

$$n(\lambda)^2 = 1 + \sum_{j=1}^M \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - C_j} \quad (50)$$

Où  $M$  représente le nombre de pics de résonance pour les oscillateurs harmoniques aux longueurs d'onde  $\lambda$ ,  $B_j$  sont des constantes obtenues empiriquement en adaptant le modèle aux mesures, comme l'illustre la **Figure 32**.



**Figure 32** : Indice de réfraction expérimental du Germanium amorphe avec l'ajustement de Sellmeier et de Cauchy, en rouge,  $B_1=16,7$ ,  $B_2, =7900$ ,  $C_1=0,360 \text{ nm}^2$ ,  $C_2=6505200 \text{ nm}^2$ .

La **Figure 32** présente l'ajustement de la loi de Sellmeier à deux oscillateurs sur l'indice de réfraction d'un film de Germanium de la **Figure 31**. Le  $R^2$ , coefficient de corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux, est bon. La loi de Sellmeier est actuellement de plus en plus utilisée dans l'industrie en remplacement de la loi de Cauchy au vu de son caractère semi-empirique et du fait qu'elle permette de déterminer la dispersion d'indice de réfraction  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  de l'UV à l'infrarouge. Nous n'avons pas présenté les Figures représentant les caractéristiques  $k$ , mais elles aussi sont ajustées avec des modèles empiriques comme le modèle de Cauchy ou le modèle exponentiel décroissant.

#### 4.8 Conclusion

Les lois de dispersion sont des outils indispensables dans la conception de filtres optiques. Déterminer la dispersion de l'indice de réfraction complexe en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  permet de connaître la réponse spectrale du filtre optique. Pour nos travaux, nous avons privilégié l'utilisation de la loi de dispersion de Cauchy, car elle est rapide d'emploi pour rendre compte de la dispersion et robuste sur le domaine spectral de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $15 \mu\text{m}$ . Maintenant que les filtres optiques réalisables ont été présentés, que les méthodes de détermination des caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  ainsi que l'épaisseur  $e$  ont été définis, que les lois de dispersions d'indice de réfraction  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  sont acquises, nous allons définir les matériaux qui vont composer les empilements de couches minces des composants optiques.

### 5 Matériaux constituant les couches minces

Pour réaliser des empilements de couches minces optiques, plusieurs types de matériaux sont utilisés. Ceux-ci sont classés en fonction de leurs compositions et de leurs domaines spectraux de

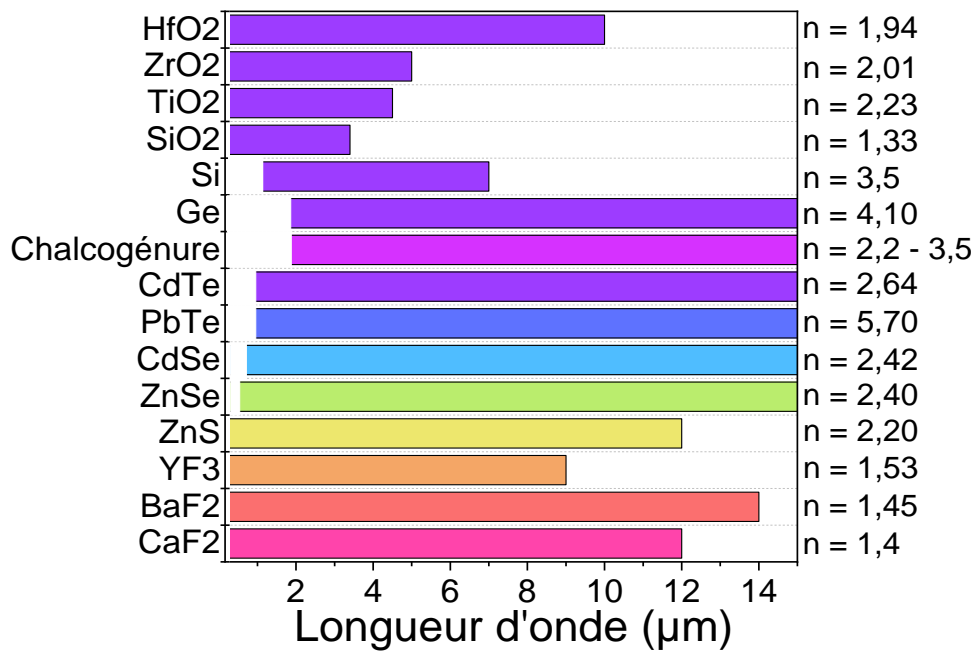


transparence. Dans la suite de ce paragraphe, les matériaux vont être répartis entre deux domaines spectraux, le domaine **UV-VIS-PIR** de 0,2  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$  et le domaine du moyen infrarouge (**MIR**) de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Ensuite, nous répartirons les matériaux selon les familles existantes. Ce classement selon les domaines de transparence des matériaux et la répartition en famille de matériaux sera utilisé tout au long de ce manuscrit pour structurer les diverses études réalisées au cours de la thèse CIFRE. Cette classification est aussi utilisée par la société Kerdry. Lors du choix des matériaux, plusieurs critères sont à prendre en compte :

- Les domaines spectraux de transparence des matériaux qui déterminent les longueurs d'onde où les matériaux sont transparents ou, au pire, faiblement absorbants. Pour les matériaux transparents dans le visible et l'infrarouge, on considère les bandes d'absorption électronique et multiphonon. Dans les matériaux massifs, ces bandes d'absorption sont bien définies. Le dépôt en couches minces modifie et déplace ces bandes d'absorption.
- Les pertes des matériaux en monocouches et en multicouches. Les pertes optiques se classent en deux catégories : les pertes optiques en couches minces et les pertes optiques de l'empilement de couches minces. Ces pertes sont imbriquées, les pertes optiques des couches minces sont liées à la structure des matériaux et la **Figure 8** présente les pertes optiques dans un empilement de couches minces. On remarque l'apparition d'interfaces absorbantes et diffusantes entre chaque couche mince.
- Les qualités optiques et mécaniques des matériaux, cette catégorie regroupe :
  - L'équilibre chimique et thermique, certains matériaux changent de caractéristiques optiques et mécaniques au cours de leur vie en raison de la diffusion atomique, des variations de texture, des dilatations ou relaxations thermiques, etc.
  - L'homogénéité : cette appellation englobe l'homogénéité du matériau sur un volume de l'ordre du centimètre carré multiplié par l'épaisseur de la couche mince ou de l'empilement multicouche.
- La possibilité de réalisation de la couche mince ou de l'empilement de couches minces, la réalisation des couches minces et des empilements multicouches associés par des techniques de dépôt de couches minces sont connues pour la plupart des matériaux. Le savoir-faire est l'une des difficultés majeures, car il est aussi complexe que le nombre de paramètres qui influent sur un dépôt de couches minces ou la couche mince en elle-même. Le tableau de **Ritter**, représenté par le **Tableau 4**, illustre ce fait. Ce tableau est un outil indispensable pour tous ceux qui souhaitent mettre en place un procédé de dépôt de couches minces. Il résume les interactions des paramètres de dépôt sur les propriétés d'une couche mince.

**Tableau 4** : Tableau de **Ritter** [51], Interaction des propriétés de la couche mince et des paramètres de dépôt, □ représente une interaction faible, ■ représente une interaction, ■■ représente une interaction forte.

	Substrat	Nettoyage du substrat	Matériau du dépôt	Nettoyage ionique	Méthode de dépôt	Vitesse de dépôt	Pression initiale	Pression de vapeur	Température du substrat	Propriété de la couche mince
Indice de réfraction			■	■		■■	■■	■■	■■	Optique
Transmission/réflexion			■	■	□	□	□		□	Optique
Diffusion surfacique et/ou volumique	■■	■	□	□	■	□	■■	■	■■	Optique
Épaisseur géométrique / physique		■		■		■	■	■	■■	Optique et physique
Contrainte mécanique de la couche	■■	□	■■			■	■	■	■	Physique
Adhérence	■	■■		■■	■	■	■	■	■	Physique
Dureté	■	■		■		■	■■	■	■■	Physique
Dilatation thermique	■					■	■	■	■■	Physique
Insolubilité	□	■	■	■		■	■■	■	■■	Chimique et physique
Resistance/tenue au flux laser	□	■	■	■	■	■	■■		■	Physique
Défaut structural	■■	■	■	■	■■	■	□		■	Physique



**Figure 33** : Bandes de transparence des matériaux communément utilisés pour la réalisation des filtres optiques en fonction de la bande de transparence, indice de réfraction  $n$  à 5  $\mu\text{m}$ .

La **Figure 33** présente les bandes de transparence de quelques matériaux utilisés pour réaliser des filtres optiques entre 0,3  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ . Le domaine de transparence et l'indice de réfraction sont deux critères majeurs de sélection lors de la conception du filtre optique multicouche. Les matériaux sont classés par catégorie de famille, selon leurs propriétés puis leurs types et enfin leur composition chimique. Un exemple de classification est donné par les céramiques qui seront constituées des Oxydes, des non-Oxydes (Nitrure, Carbures, etc.) et des céramiques composites.

### 5.1 Matériaux : les oxydes

Les oxydes sont des matériaux diélectriques très communs dans les réalisations de composants optiques dans l'UV, le visible et le proche infrarouge. Certains de ces matériaux ont déjà été cités dans les fonctions optiques présentées dans le paragraphe 3, p.22. Le **Tableau 5** donne une liste non exhaustive de quelques oxydes parmi les plus utilisés pour la réalisation d'empilement de couches minces destinées à l'optique :

**Tableau 5** : Oxydes les plus utilisés pour réaliser des filtres optiques multicouches et leurs paramètres associés.

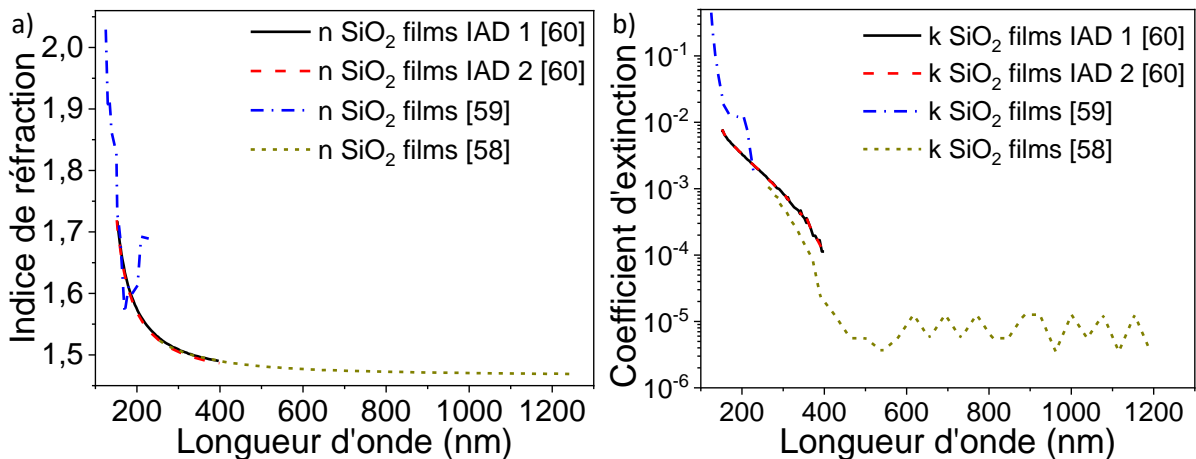
		$n$ à 500 nm	Point de fusion (K)	Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Domaine spectral
SiO <sub>2</sub>	Indice bas	1,45	1610-1710	2,2-2,7	0,1 $\mu\text{m}$ à 5 $\mu\text{m}$
TiO <sub>2</sub>	Indice haut	2,3-2,5	1640	4,29	0,4 $\mu\text{m}$ à 5 $\mu\text{m}$
HfO <sub>2</sub>	Indice haut	1,9-2,1	2812	9,68	0,1 $\mu\text{m}$ à 10 $\mu\text{m}$
ZrO <sub>2</sub>	Indice haut	2,05	2700	5,6	0,35 $\mu\text{m}$ à 7,5 $\mu\text{m}$
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Indice haut	2,15-2,25	1800	8,74	0,35 $\mu\text{m}$ à 11 $\mu\text{m}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Indice bas	1,45-1,65	2045	3,97	0,1 $\mu\text{m}$ à 6 $\mu\text{m}$

Plusieurs publications [52] [53] [54] [55] [56] [57] présentent l'étude des groupes d'oxydes classifiés en matériaux d'indice de réfraction haut  $H$  ou bas  $B$  dans le domaine spectral de 0,15  $\mu\text{m}$  à

12  $\mu\text{m}$ . Le dioxyde de Silicium ( $\text{SiO}_2$ ), le dioxyde de Titane ( $\text{TiO}_2$ ) et le dioxyde d'Hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) ont été étudiés lors de cette thèse pour réaliser des dépôts dans l'UV-VIS-PIR. Nous allons focaliser l'état de l'art des matériaux du type métal-oxyde sur ces seuls oxydes utilisés dans ces travaux. Les couches minces de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  ont une forte représentation dans la littérature scientifique avec plusieurs milliers de publications en 30 ans, pour chacun de ces matériaux, sur un large domaine spectral allant de 0,3  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ . Les couches minces de  $\text{HfO}_2$  sont elles aussi relativement bien référencées avec plus de mille publications en 30 ans principalement pour les applications UV et les matériaux diélectriques à fort coefficient d'extinction  $k$  pour les transistors.

### 5.1.1 Dioxyde de silicium, $\text{SiO}_2$

Le dioxyde de Silicium  $\text{SiO}_2$  est un composé métal-oxyde de la famille des Silicates communément appelé *Silice*. Il est très utilisé pour réaliser des filtres optiques multicouches dans les domaines de l'UV-VIS-PIR et MIR de 0,2  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$ . La *silice* est utilisée aussi dans les fibres optiques en télécommunication grâce à sa grande transparence. La *silice* possède un indice de réfraction faible :  $n = 1,45$  à 500 nm. Celui-ci a été défini dans le domaine de l'UV jusqu'au PIR, et ce, quel que soit le type de procédé de dépôt. Les films minces de  $\text{SiO}_2$  sont le plus souvent définis comme transparents et non absorbants dans le domaine spectral de 0,3  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$ . La **Figure 34** présente les constantes optiques  $n$  et  $k$  standards du  $\text{SiO}_2$ .



**Figure 34** : Évolution de l'indice de réfraction  $n$  a) et du coefficient d'extinction  $k$  b) du  $\text{SiO}_2$  en fonction de la longueur d'onde [58] [59] [60].

La production de films de  $\text{SiO}_2$  est riche en références bibliographiques quels que soient les procédés de réalisation du film utilisés. Face à autant de sources de publications possibles, il faut alors hiérarchiser les étapes d'analyse de ce matériau en couche mince.

La source de dépôt quelle que soit son type (évaporation sous vide [61] ou par pulvérisation [62]) ou sa composition chimique ( $\text{SiO}_2$  massif ou  $\text{SiO}$ ) est un facteur primordial dans l'analyse et la compréhension des caractéristiques physiques et optiques des films minces de  $\text{SiO}_2$ . La stœchiométrie du film mince de  $\text{SiO}_2$  va augmenter si l'énergie des atomes à condenser  $E_{\text{atome}}$  augmente [61].

Selon le procédé de dépôt (évaporation sous vide conventionnelle [61], l'évaporation assistée par plasma et/ou par faisceau d'ions [10] [63] [64] [65] [66] [67], la pulvérisation [68] [69] [70] [71]), la densité du matériau va augmenter avec l'énergie des atomes à condenser et l'efficacité des aides à la croissance (température du substrat, température de recuit sous vide, gaz réactif, assistance ionique de compactage [72], etc.).

Les propriétés mécaniques vont fluctuer de manière non monotone selon la température du substrat lors du dépôt ou de la température de recuit après dépôt [69] [73]. Cet effet s'observe directement sur la tenue au flux laser et à l'endommagement des films minces de SiO<sub>2</sub>. Les dépôts de couches minces de SiO<sub>2</sub> par évaporation sous vide, avec ou sans assistance ionique de compactage [65] [74] [75], ou pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence [62] [69], produisent des contraintes résiduelles bien distinctes. Les températures du substrat et de recuit après dépôt vont relaxer les contraintes résiduelles présentes dans les films minces de SiO<sub>2</sub> [76].

La pression de dépôt va contribuer elle aussi aux contraintes résiduelles mécanique dans le film mince de SiO<sub>2</sub>, les contraintes résiduelles vont diminuer avec la diminution de la pression de dépôt ce qui sous-entend que la thermalisation du flux d'atomes à déposer dans le gaz résiduel est un phénomène de dissipation d'énergie important pour comprendre la croissance du film mince.

### 5.1.2 Dioxyde de titane, TiO<sub>2</sub>

Le Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est un matériau d'indice fort, utilisé pour réaliser des filtres optiques dans le Visible et le Proche Infrarouge. Le TiO<sub>2</sub> est aussi employé dans l'industrie alimentaire comme colorant (E171) ou encore pour augmenter la brillance des aliments. On le retrouve, aussi dans le domaine des cosmétiques comme tensioactif ou absorbeur d'UV (crème solaire). Le TiO<sub>2</sub> peut être obtenu à partir du Titane pur (métal), du TiO<sub>2</sub> massif ou bien à partir de composés massifs de composition Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> qui réagissent dans une atmosphère d'oxygène. Ce matériau possède trois structures cristallines bien souvent obtenues lors d'un dépôt en couche mince, la structure amorphe, anatase (tétraogonal de type I) et la structure rutile (tétraogonal de type P). Ces structures cristallines possèdent des indices de réfraction différents,  $n = 2,05$  pour l'amorphe,  $n = 2,75$  pour la phase rutile et  $n = 2,6$  pour la phase anatase [77].

Sous ces diverses formes, les films minces de TiO<sub>2</sub> ont un indice de réfraction  $n$  avec une dispersion d'indice de réfraction  $\frac{\partial n}{\partial \lambda}$  très différente en fonction du type de procédé utilisé, de la structure cristalline (mixte de phase rutile-anatase-amorphe) ou des épaisseurs des couches minces.

Les propriétés mécaniques des dépôts de film mince de TiO<sub>2</sub> dépendent du procédé de dépôt et des conditions de dépôt [78] [79]. Les contraintes résiduelles des couches minces de TiO<sub>2</sub> dépendent de la vitesse de dépôt, de l'efficacité de l'assistance ionique (IAD), et enfin de la polarité (électronégativité) du substrat [80]. La compétition entre ces 3 paramètres de dépôt produit une tendance non monotone sur la résultante des contraintes résiduelles mécaniques.

Le recuit après dépôt sur les couches minces de TiO<sub>2</sub> a un effet similaire à celui appliqué sur les couches minces de SiO<sub>2</sub> [81]. Le recuit après dépôt tend à réduire les contraintes en tension alors que la température du substrat tend à réduire les contraintes en compression [82]. L'effet de la température va donc réduire la contrainte (en compression ou tension) quel que soit son origine (température du substrat ou recuit après dépôt). Le fait d'optimiser le couplage des deux températures est un des moyens de stabilisation de la contrainte résiduelle d'un film de TiO<sub>2</sub>.

L'efficacité de l'assistance ionique est visible sur les propriétés optiques des films minces de TiO<sub>2</sub> [83] [84]. On constate en général une désorption ainsi qu'une pulvérisation de la couche mince de TiO<sub>2</sub> au-dessus d'un seuil de densité de courant d'ions lors du dépôt. Cette valeur de seuil est fonction de l'énergie de liaison du composé Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> à la surface de croissance, de l'énergie des ions et de l'énergie libre de la surface de croissance. Les films de TiO<sub>2</sub> polymorphes sont en réalité des couches minces inhomogènes et ils doivent naturellement être traités par la théorie des milieux effectifs (Effective Medium Approximations). Enfin comme pour les couches minces de SiO<sub>2</sub>, la source des atomes à

condenser est d'une importance majeure [85]. Une source de  $\text{TiO}_2$  et une source de  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  donneront des films minces de  $\text{TiO}_2$  avec une stœchiométrie différente et dépendante de la vitesse de dépôt [86] [87]. Très peu étudiée et tout aussi peu référencée, l'étude de la dissociation en vapeur de la source de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  va impacter la distribution d'énergie des espèces lors de l'évaporation par faisceau d'électrons. La vapeur de  $\text{TiO}_2$  est composée de particules de Ti, TiO,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{O}_2$  [88] [89] et la vapeur de Titane métallique issue d'une source de TiO,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  va avoir un effet de capture (Getter) sur les oxydes lors de la propagation dans l'enceinte d'évaporation.

Le procédé de dépôt influe sur les propriétés optiques et physiques des films minces de  $\text{TiO}_2$  [78] [90]. Plus l'énergie par atome déposé sera importante plus les couches minces de  $\text{TiO}_2$  deviennent polycristallines et denses [1] [91] [92]. L'activité de la surface des films minces de  $\text{TiO}_2$  a une tendance non monotone en fonction de la pression d'oxygène lors du dépôt [93].

### 5.1.3 Dioxyde d'hafnium, $\text{HfO}_2$

Le dioxyde d'hafnium est un matériau d'indice moyen-fort ( $n = 2,00$ ). C'est un matériau diélectrique possédant une bande interdite d'environ 5,9 eV. Le  $\text{HfO}_2$  est très employé dans la réalisation de revêtements optiques en couches minces, car il possède une dureté élevée et une dilatation thermique faible. Malgré ses qualités intéressantes, le dioxyde d'hafnium est moins étudié et est donc moins présenté dans la littérature scientifique que ces homologues  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ . Comme les propriétés chimiques de l'hafnium Hf sont très semblables à celles du zirconium Zr, le  $\text{HfO}_2$  possède des tendances réactionnelles aux conditions de dépôt très similaires à celles du  $\text{ZrO}_2$ . Le  $\text{HfO}_2$  est très grandement employé dans la réalisation de filtres optiques multicouches comme des miroirs, des antireflets ou des filtres dichroïques dans l'UV-visible de 0,1  $\mu\text{m}$  à 0,8  $\mu\text{m}$ .

Le procédé de dépôt (évaporation sous vide conventionnelle, assistée par un flux d'ions ou par plasma) va influencer sur les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  des films minces de  $\text{HfO}_2$  [56] [94]. L'augmentation de la densité du film mince de  $\text{HfO}_2$  selon le type de procédé, ou bien l'optimisation des paramètres de dépôt, va améliorer les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  du  $\text{HfO}_2$  [95].

Les paramètres de dépôt ont un impact majeur sur les propriétés physiques et optiques des films minces de  $\text{HfO}_2$  [96] [97] [98], cet effet est en accord avec le **Tableau 4** de Ritter. L'absorbance du matériau est dictée par la pression de dépôt et la vitesse de dépôt. Le flux d'ions améliore les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$ , mais il augmente aussi les contraintes résiduelles ce qui va réduire la résistance mécanique du film mince de  $\text{HfO}_2$  aux sollicitations extérieures, comme la tenue au flux laser ou les diverses déformations physiques.

Les films minces de  $\text{HfO}_2$  sont des matériaux de choix pour réaliser des composants de microélectronique semi-conducteurs d'oxyde métallique complémentaire (CMOS), car ils possèdent une constante diélectrique  $\kappa$  élevée (high- $\kappa$ ) [99]. Le dépôt de couches minces de  $\text{HfO}_2$  pour les transistors va influencer sur le courant de fuite avec une diminution si l'oxydation des atomes d'Hafnium lors de la croissance est importante. Si la vapeur composée de  $\text{HfO}_x$ , HfO, Hf et  $\text{O}_2$  [89] produite par la source de  $\text{HfO}_2$  est très ionisée donc très réactive, les propriétés optiques et physiques seront grandement améliorées [100].

## 5.2 **Matériaux : les fluorures**

Les fluorures sont un autre type de matériaux très utilisés dans les réalisations de filtre optique dans l'UV, le visible, le proche infrarouge et même le moyen infrarouge. Le **Tableau 6** présente une liste non exhaustive des fluorures les plus utilisés pour la réalisation de filtres multicouches.

**Tableau 6** : Récapitulatif des fluorures communément utilisés pour réaliser des filtres optiques multicouches.

	Matériaux	n à 500 nm	Point de fusion (K)	Masse volumique (g.cm <sup>3</sup> )	Domaine spectral
MgF <sub>2</sub>	Indice Bas	1,35	1266	2,9-3,2	0,2 μm à 7 μm
BaF <sub>2</sub>	Indice Bas	1,4-1,5	1280	4,83	0,1 μm à 11 μm
CaF <sub>2</sub>	Indice Bas	1,4-1,45	1360	3,18	0,2 μm à 8 μm
LaF <sub>3</sub>	Indice Haut	1,59	1490	6	0,2 μm à 11 μm
YF <sub>3</sub>	Indice Bas	1,51	1387	4,01	0,2 μm à 12 μm
ThF <sub>4</sub> (radioactif)	Indice Bas	1,41	1110	6,3	0,35 μm à 12 μm

Dans ce manuscrit nous n'avons étudié que le MgF<sub>2</sub> et le BaF<sub>2</sub> dans le cadre de ces travaux avec la société Kerdry. Nous présenterons donc uniquement ces matériaux. L'YF<sub>3</sub> déjà été étudié dans plusieurs études antérieures [317] dans l'entreprise Kerdry. Les tenues mécaniques trop faibles du matériau YF<sub>3</sub> à des températures de dépôts inférieures à 300 °C nous ont contraints à ne pas l'intégrer à l'étude des fluorures.

### 5.2.1 Fluorure de magnésium, MgF<sub>2</sub>

Pour réaliser des filtres dans le domaine UV de 100 nm à 300 nm, le couple HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> est le plus souvent utilisé même si d'autres solutions sont possibles. Les travaux de M. Zukic, D. G. Torr et al présentent la caractérisation des constantes optiques  $n$  et  $k$  du BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, et SiO<sub>2</sub> dans une première partie [58] et la réalisation de filtres passe-bande étroits avec les divers couples de matériaux envisageables dans une seconde partie [101]. Pour déterminer les constantes optiques des fluorures et des oxydes de leurs travaux, M. Zukic, D. G. Torr et al ont déposé des couches minces de chaque matériau sur des substrats de MgF<sub>2</sub> d'un diamètre de 1.27 cm et d'épaisseur 2 mm polies sur les deux faces. Ils ont mesuré les spectres de transmittance et de réflectance de ces matériaux par spectrophotométrie l'UV profond (Vacuum UltraViolet) sous vide ( $P = 1,33 \cdot 10^{-5}$  mbar) entre 120 et 240 nm. Pour les fluorures, le dépôt a été réalisé à une température de substrat de 250 °C et des vitesses de dépôt comprises entre 0,14 nm.s<sup>-1</sup> et 0,23 nm.s<sup>-1</sup>. Pour le matériau MgF<sub>2</sub>, un dépôt sur un substrat du même type n'est que peu pertinent optiquement. Les auteurs concluent que ce matériau est d'intérêt pour la réalisation de composant dans le domaine spectral de l'UV profond (VUV) de 100 à 200 nm. L'efficacité de l'assistance ionique a un impact fort sur les caractéristiques optiques et physiques du MgF<sub>2</sub> [102] [103], les auteurs ont constaté que l'assistance ionique avait un effet bénéfique sur  $n$  et  $k$  avec un flux d'ion de gaz rare de plus en plus lourds (de l'Argon au Xénon) avec un seuil de dégradation net au seuil de l'énergie de pulvérisation du MgF<sub>2</sub>. Les films minces de MgF<sub>2</sub>, résistants mécaniquement et peu absorbants, sont obtenus à haute température du substrat supérieure à 200 °C quel que soit le type de procédé de dépôt [104]. La technique de dépôt et le gaz réactif présent lors du dépôt de MgF<sub>2</sub> impactent les propriétés optiques et physiques du matériau. L'utilisation du fréon ou d'un autre composé volatile de fluor lors du dépôt de MgF<sub>2</sub> améliore la qualité du film mince [105] [106].

Les constantes optiques du cristal de MgF<sub>2</sub> sont connues [107] [108]. Les paramètres de dépôt vont être en compétition lors de la réalisation d'un film de MgF<sub>2</sub> [109], la température du substrat a un effet similaire au transfert de moment cinétique sur les caractéristiques optiques dans l'UV-VIS, les films sont majoritairement en tension lors d'un dépôt par évaporation sous vide conventionnelle et en

compression lors d'un dépôt (évaporation ou pulvérisation) avec assistance ionique. Le flux d'ions de l'assistance ionique va induire des effets de désorption et de pulvérisation du fluor à mesure que la densité d'ions et la densité d'énergie des ions augmentent [110].

### 5.2.2 Fluorure de baryum, BaF<sub>2</sub>

Le fluorure de baryum est un matériau de la famille des fluorures d'indice de réfraction faible avec  $n = 1,48$  à 500 nm. Le BaF<sub>2</sub> est un composé inorganique avec un réseau cristallin du type cubique. C'est un matériau hygroscopique : il présente une dégradation progressive s'il est exposé à un environnement corrosif et humide. Cette dégradation du BaF<sub>2</sub> fait apparaître une couleur blanchâtre-laitieuse sur le composant, il est employé à cet effet pour détecter les fuites humides dans les systèmes industriels spécifiques. Malgré des pertes optiques dans le domaine UV et une résistance moindre à l'eau, le BaF<sub>2</sub> possède une forte résistance à l'intensité des rayonnements (ionisants ou lumineux). Le BaF<sub>2</sub> est utilisé pour des applications optiques, il est aussi mélangé à d'autres composés de la famille des fluorures pour créer des matériaux composites plus avantageux comme le **ZBLAN**, **ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF**, utilisés pour fabriquer des fibres optiques effectives dans le **PIR-MIR**.

Les paramètres de dépôt vont influencer sur les propriétés optiques et physiques du film de BaF<sub>2</sub>. L'augmentation de la vitesse de dépôt induit une augmentation de la densité du film, mais en contrepartie elle induit une dégradation des caractéristiques optiques du film mince. Le flux d'ions de compactage va avoir un effet similaire à celui observé sur les films minces de MgF<sub>2</sub> exposés aux mêmes conditions de dépôt [111], le BaF<sub>2</sub> s'oxyde facilement lors du dépôt en couche mince dans un milieu riche en oxyde (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.) [112]. De plus, les films minces de BaF<sub>2</sub> ont de meilleures qualités optiques et physiques quand la température du substrat augmente comme les couches minces de MgF<sub>2</sub>, cependant les couches minces possèdent une rugosité plus importante et elles sont inhomogènes le long de l'épaisseur [113], le substrat de dépôt va donc influencer sur la variation de rugosité et de microstructure du film de BaF<sub>2</sub> [114]. Les films minces de BaF<sub>2</sub> réalisés par dépôt de couches minces en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition*) ont des propriétés mécaniques connues et sont communément utilisés [115].

## 5.3 Matériaux : les sulfures

Peu de sulfures sont utilisables en dépôt de couches minces industrielles, car bien souvent ils sont toxiques ou ils produisent des résidus toxiques après dépôt. Pour illustrer ce cas, nous pouvons présenter le sulfure de cadmium (CdS) qui est un matériau d'intérêt dans la bande spectrale du Moyen Infrarouge [116]. Le composé en lui-même est suspecté d'être un agent chimique Cancérigène – Mutagène – Reprotoxique. Lors de son utilisation, il peut dégager des vapeurs d'oxyde de cadmium (CdO) toxiques qui produisent des lésions au niveau des voies respiratoires. Le GeS e, quant à lui, un verre de chalcogénure brun-rouge qui a l'avantage de s'évaporer sous vide sans se dissocier. Il est très utilisé pour réaliser des composants optiques spécifiques dans le Moyen Infrarouge dans le cadre de la Recherche. Le Disulfure de Tungstène WS<sub>2</sub> est aussi très étudié, car c'est un matériau d'indice de réfraction élevé avec de très bonnes propriétés mécaniques et physiques. Le MoS<sub>2</sub> est aussi un composé de sulfure utilisé dans les applications transistor à effet de champ à structure métal-oxyde-semi-conducteur (MOSFET) ou encore les films lubrifiants tribologiques.

Le seul composé à base de soufre que nous présentons dans ce manuscrit est le Sulfure de Zinc (ZnS). Selon le domaine d'activité de l'application où il sera employé, le ZnS sera un matériau d'indice



Haut  $H$  dans l'UV – Visible – Proche Infrarouge avec  $n = 2,45$  à 500 nm ou un matériau d'indice Bas  $B$  dans le Moyen Infrarouge avec  $n = 2,1$  à 4  $\mu\text{m}$ .

Le Sulfure de Zinc est un semi-conducteur II-VI constitué d'un réseau ionique type cubique (Blende) ou hexagonal (Wurtzite). Matériau d'intérêt pour la société Kerdry dans le domaine du Moyen Infrarouge, il possède un domaine de transparence multispectrale de l'UV au Moyen Infrarouge. Le Sulfure de Zinc possède un point de fusion bas pour de faibles pressions de vapeur saturante. À la fois matériaux d'indice haut  $H$  et d'indice bas  $B$  selon l'application souhaitée, le Sulfure de Zinc est un matériau phosphorescent lors de son exposition au rayonnement UV. Ce phénomène est observable dans les machines de dépôt de couche sous vide. Le Sulfure de Zinc est très souvent employé dans le domaine des cellules photovoltaïques, le stockage de l'énergie et la catalyse. Le matériau massif de ZnS a une résistivité relativement élevée alors que, lors de son utilisation en couche mince, la résistivité diminue fortement et s'apparente à celle d'un semi-conducteur.

Les constantes optiques du ZnS sont connues et standards [117]. L'absorption des films minces de ZnS est réduite par le recuit après dépôt [118] et augmente avec la vitesse de dépôt [119], cette tendance est similaire pour un empilement type ZnS/MgF<sub>2</sub> [119]. Lorsque les contraintes de la maille cristalline du ZnS diminuent et la micro-cristallinité augmente, le film de ZnS a une bande interdite très proche de celle du matériau massif [120]. La résistance du matériau ZnS va dépendre de la microstructure cristalline [118]. Le ZnS est sensible à l'augmentation de la température du substrat [121] ce qui va produire une variation du mélange ZnS amorphe/ZnS poreux. Le ZnS est sensible à l'assistance ionique [122], l'utilisation d'un flux d'ions de compactage va améliorer la résistance mécanique et la résistance au flux laser, mais le film deviendra absorbant [123]. Le flux d'ions tend à faire désorber et/ou pulvériser les atomes de soufre lors de la croissance. Les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  du ZnS déposé par évaporation sous vide conventionnelle dépendent de l'oxydation du film [124], de l'épaisseur et de la microstructure du film mince [125]. Le point de fusion du ZnS est à 1700 °C avec une densité de 4,09 g.cm<sup>-3</sup>.

#### **5.4 Matériaux : les semi-conducteurs monoatomiques**

Les semi-conducteurs monoatomiques utiles au dépôt de couches minces sont le Germanium et le Silicium, les autres métalloïdes de la même famille (Bore, Arsenic, Antimoine, Tellure et le Polonium) étant toxiques et CMR. Ces matériaux sont principalement utilisés dans les bandes spectrales **PIR-MIR** de 1  $\mu\text{m}$  à 6  $\mu\text{m}$  pour Si et 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  pour le Germanium. Le Germanium est un matériau semi-conducteur élémentaire très utilisé dans l'industrie de haute technologie [126]. Transistors, optoélectronique, en alliages semi-conducteurs, circuits intégrés à haute performance ou bien en verre de chalcogénure, le Germanium est omniprésent dans l'industrie moderne. La répartition de l'utilisation du Germanium est à environ 35 % pour la fibre optique en silice dopée GeO<sub>2</sub>, 20 % pour les composants optiques dans l'infrarouge, 20 % dans l'électronique avec les alliages SiGe qui commencent à remplacer l'arséniure de gallium (GaAs) et 15 % pour la catalyse de polymérisation de l'éthylène téréphtalate en polyéthylène téréphtalate (PET). Enfin, le reste est utilisé dans les filières photovoltaïques avec les alliages de séléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS), mais également dans le domaine de la santé avec un effet purificateur sur le corps, stimulant le processus enzymatique, le système immunitaire et enfin l'oxygénation et la régénération des cellules. Le Silicium quant à lui est un matériau semi-conducteur élémentaire très connu. Très bien référencé dans la littérature, le Silicium est facilement employable pour un procédé industriel, il est présent dans la microélectronique (transistor), les filières photovoltaïques, les alliages tels que les Sialumins. Dans le cadre de ces travaux

avec l'entreprise Kerdry, le Silicium n'a été utilisé que comme substrat de test et d'échantillonnage. Il sera présenté succinctement dans le Chapitre II traitant des conditions expérimentales. À présent, nous allons présenter le Germanium.

Le Germanium [127] a été largement étudié et est donc très présent dans la littérature, notamment dans le domaine des couches minces. La revue de F. Oliveira [128] présente plusieurs applications des revêtements en couche mince de Germanium élémentaire ou en alliage. Les détecteurs de rayonnement ionisant en Germanium [129] [130] sont de plus en plus communs, car le Germanium est un semi-conducteur d'intérêt. Il nécessite une densité de dopant moins importante que d'autres semi-conducteurs utilisés. Les dérivés d'indice de réfraction  $n$  et d'épaisseur  $e$  sur le Germanium ont un impact plus important que celles des autres matériaux pour les réponses spectrales des filtres optiques [131]. Les caractéristiques optiques du Germanium évaporé en couche mince sont connues [132] [133] [134] [135]. L'utilisation de l'assistance ionique (IAD) sur les films de Germanium améliore les caractéristiques mécaniques et optiques [136]. L'assistance ionique (IAD) va réduire la microstructure colonnaire du Germanium et augmenter la densité du film mince de Germanium. À partir de 400 °C de recuit après dépôt, une couche mince Germanium amorphe déposé par évaporation sous vide conventionnelle voit une onde isothermale de transformation de phase se propager et progressivement changer la microstructure cristalline pour qu'elle soit polycristalline [137] [138]. La composition de la couche mince et la température de recuit ont un effet sur la cristallinité des films minces de Germanium [139] [140]. La température du substrat lors de la réalisation d'un film de Germanium amorphe va provoquer un changement de mélange cristallin, le modèle de Maxwell Garnett permet de rendre compte de l'évolution du mixte Ge amorphe – Ge cristallin. La formation de GeO<sub>2</sub> lors du dépôt de Germanium amorphe est aussi observée [141]. Le procédé de dépôt va modifier les propriétés optiques et physiques du film mince de Germanium [142], l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique améliore quant à elle les caractéristiques optiques du Germanium [143] [144]. La mise en multicouche du Germanium peut provoquer des changements de constantes optiques  $n$  et  $k$  [145]. L'augmentation de la vitesse de dépôt réduit la résistivité de la couche mince de Germanium, cette tendance est due à l'augmentation de l'énergie des atomes à condenser et améliore la microstructure des films minces [146].

## **5.5 Conclusion sur les matériaux**

Les travaux réalisés dans l'entreprise Kerdry, nous ont amené à utiliser 7 matériaux différents répartis de la manière suivante :

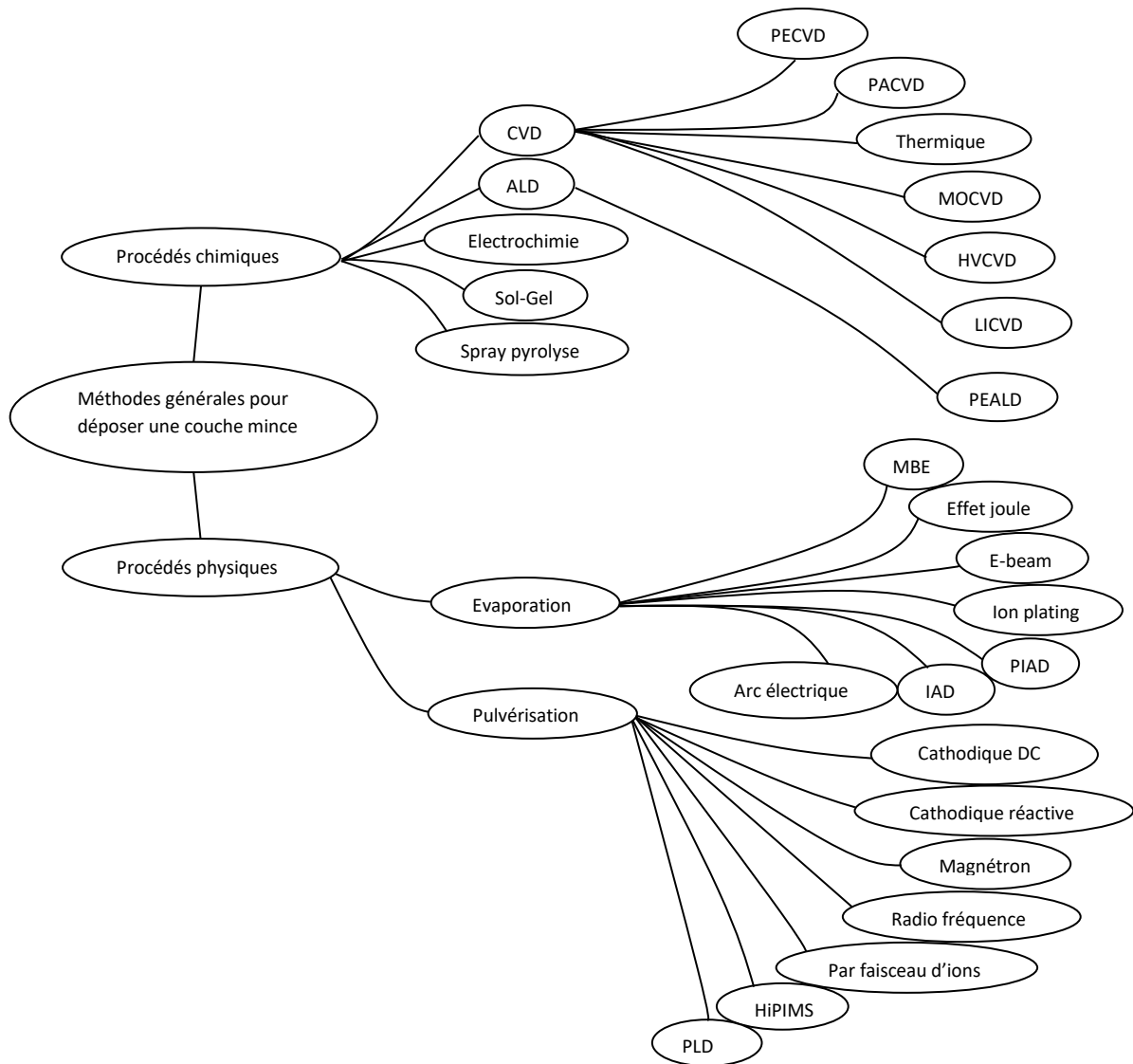
- 3 matériaux dans l'**UV-VIS-PIR** de 0,2  $\mu\text{m}$  à 1,5  $\mu\text{m}$  : le TiO<sub>2</sub> est une céramique semi-conductrice et le HfO<sub>2</sub> un isolant électrique avec un grand nombre de publications chacun. Le SiO<sub>2</sub> est un verre d'indice de réfraction faible, le HfO<sub>2</sub> est un matériau d'indice de réfraction intermédiaire et le TiO<sub>2</sub> est un matériau d'indice de réfraction fort. Ces matériaux vont produire des vapeurs d'atomes à condenser composées de plusieurs fractions d'évaporant métal-oxyde, métal et d'oxygène, lors de leur évaporation ou de leur pulvérisation. Les oxydes sont sensibles à la pression de dépôt, au vide initial, à la vitesse d'évaporation, l'assistance ionique ou encore la température du substrat. Le recuit après dépôt permet de stabiliser les couches minces d'oxydes, mais selon le substrat, c'est un outil à usage restreint.

- 4 matériaux dans le **PIR-MIR** de 1,5  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  : Ge, ZnS,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ . Le Germanium est un semi-conducteur connu, et très employé, le ZnS est aussi un semi-conducteur inorganique apprécié pour ces propriétés photo-catalytiques, optiques et luminescentes quant aux fluorures de Baryum et de Magnésium, ce sont des matériaux déjà utilisés dans le domaine visible. Le Germanium et le Sulfure de Zinc possèdent des références bibliographiques nombreuses pour définir leurs caractéristiques optiques standards. Les dépôts de couches minces de Germanium sont sensibles à la température qu'elle provient du substrat et de recuit après dépôt, la vitesse de dépôt et la composition du vide lors du dépôt. Les dépôts de couches minces de sulfure de zinc sont sensibles à la température (du substrat et de recuit après dépôt), à la vitesse de dépôt et au flux d'ions de compactage. Pour les fluorures, ces matériaux sont déjà déposés sous vide et à haute température du substrat dans le domaine visible.

## **6 Dépôts de couches minces : généralités**

Le dépôt de couches minces est un secteur vaste qui recouvre un grand nombre de domaines et une multitude d'applications. Pour réaliser un revêtement mince, il faut condenser la matière sur un substrat.

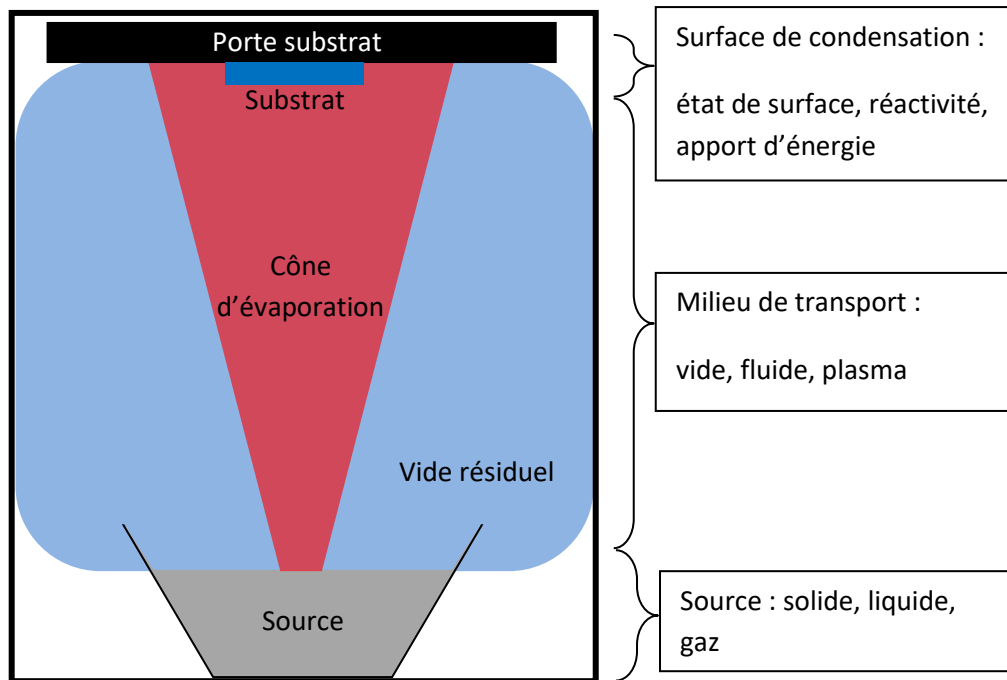
La croissance de couche mince est succinctement la capacité d'un fluide (vapeur, gaz, liquide) à se condenser sur une surface, s'ordonner et se stabiliser en un film solide ayant une dimension physique et une texture propre. Un film condensé aura alors une structure cristalline (nanocristalline, polycristalline, polycristalline texturé, monocristalline, amorphe). Chaque classe de structure a son propre bilan d'énergie totale de croissance de couche mince. Par exemple, on peut citer la croissance des couches minces de  $\text{TiO}_2$  qui, à basse température et faible vitesse de croissance sera amorphe et poreuse alors que les mêmes films minces réalisés à haute température du substrat comprise entre 300 °C et 600 °C et avec une vitesse de croissance moyenne verront apparaître des grains de structures cristallines anatases et rutilés. L'apparition de ces grains traduit une augmentation du bilan d'énergie totale de croissance de la couche mince ce qui favorise l'émergence de nouvelles structures cristallines. La **Figure 35** présente un diagramme des techniques générales de dépôt de couches minces.



**Figure 35** : Diagramme des procédés de dépôts de couche mince usuels.

Acronymes de la **Figure 35** : CVD, dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*). ALD, dépôt de couches minces atomiques (*Atomique layer deposition*). PECVD, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (*Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*). PACVD, dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma (*Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition*). MOCVD, l'épitanie en phase vapeur aux organométalliques (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*). HVCVD, dépôt chimique en phase vapeur sous vide (*High Vacuum Chemical Vapor Deposition*). LICVD, dépôt chimique en phase induit par laser (*Laser-Induced Chemical Vapor Deposition*). PEALD, dépôt de couche atomique améliorée par plasma (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*). MBE, épitanie par jet moléculaire (*Molecular Beam Epitaxy*). E-Beam évaporation, évaporation par faisceau d'électrons (*Electron Beam Evaporation*). Ion plating, Placage Ionique. PIAD, dépôt de couche mince par plasma d'assistance ionique (*Plasma Ion Assisted Deposition*). IAD, dépôt de couche mince par assistance ionique (*Ion assisted deposition*). HiPIMS, pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*). PLD, dépôt de couche mince par impulsion laser (*Pulsed laser deposition*)

Une machine de dépôt de couches minces comme celle que nous présenterons dans le Chapitre II peut être décomposée schématiquement grâce au diagramme de la **Figure 36**.



**Figure 36 :** Les trois étages schématiques d'un procédé de dépôt de couche mince par évaporation.

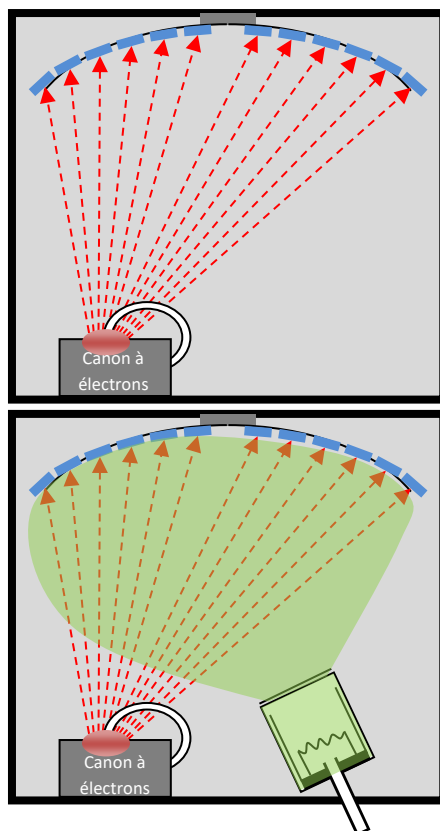
Il existe deux familles de procédés de dépôt en phase vapeur : les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) et les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition). Dans les procédés de dépôts chimiques, l'environnement de croissance est constitué d'un milieu de transport (fluide, liquide, gaz) contenant un ou plusieurs précurseurs (espèces chimiques réactives). Le mélange est amené au-dessus d'un substrat où les précurseurs vont réagir, pour former un produit solide, le film mince ; la réaction dégage éventuellement des produits de réaction à purger. Pour activer les réactions chimiques des précurseurs sur le substrat, il est presque toujours nécessaire de chauffer le substrat, c'est à cette étape qu'apparaît l'apport d'énergie. Par exemple, les films de silice utilisés comme isolants en microélectronique sont déposés à 400 °C, à partir de deux gaz : silane ( $\text{SiH}_4(\text{g})$ ) et dioxygène ( $\text{O}_2(\text{g})$ ). Ces deux composants vont se décomposer sur le substrat en formant une couche solide de silice ( $\text{SiO}_2(\text{s})$ ) et en libérant du dihydrogène ( $\text{H}_2(\text{g})$ ). Dans un dépôt physique, le milieu de croissance se compose de vapeurs non-volatiles. Celles-ci sont produites en vaporisant une source solide, ou liquide, dans le vide grâce à un apport d'énergie (thermique, électronique, radiatif ou inductif).

Pour comprendre et simuler un dépôt de couche mince par évaporation, il faut étudier les 3 parties qui composent le système de dépôt. La source va définir l'énergie des atomes à condenser, les distributions spatiales et angulaires des particules. Selon le système d'apport d'énergie pour vaporiser la source, la dynamique de la source et les principes fondamentaux (thermodynamique, interaction entre particules, chimie, etc.) seront différents. Ainsi l'ablation laser a une dynamique de la source radicalement différente de l'évaporation sous vide par induction par exemple. Le deuxième étage est le milieu de transport où se propagent les particules à condenser. C'est un milieu raréfié où le régime de flux de particules a une influence capitale sur le transport de la source au substrat. Dans cet environnement, la vapeur va subir une expansion, mais peut aussi parfois subir une thermalisation collisionnelle avec l'atmosphère résiduelle et des changements de composition par réactions chimiques. Le milieu de transport est un levier d'action important sur la dynamique du dépôt. Enfin, on

distingue le lieu de croissance de la couche mince. La surface du substrat est le siège de la croissance du film mince, les atomes évaporés vont adsorber (*adsorption des adatoms*), diffuser sur la surface de croissance et se condenser en îlots pour former la couche mince, feuille d'atomes après feuille d'atomes. Une multitude de phénomènes vont intervenir lors de la croissance comme de la désorption d'atomes ou de cluster (agrégat d'atomes condensés), de la diffusion rapide et lente des adatoms et des contaminants, etc. La surface du substrat va jouer le deuxième rôle principal dans l'évolution de la croissance selon la rugosité, la réactivité chimique, l'énergie libre disponible, l'état de surface, la polarité (électronégativité), etc.

Lorsque l'on souhaite réaliser une fonction qui nécessite un dépôt de couche mince, il faut en préambule définir quel type de procédé de dépôt de couche mince choisir. Actuellement, le marché du dépôt de couches minces est principalement dominé par l'évaporation sous vide (87% des dépôts de revêtements en couche mince en 2017 [147]), suivie par la pulvérisation et les dépôts de couches minces électrochimiques. Les revêtements les plus réalisés sont les revêtements antireflets optiques, les miroirs et les dépôts cosmétiques qui représentent à eux trois 78 % du marché mondial (2017) [147].

La **Figure 37** présente de façon schématique les principes des procédés de dépôt les plus répandus dans l'industrie.

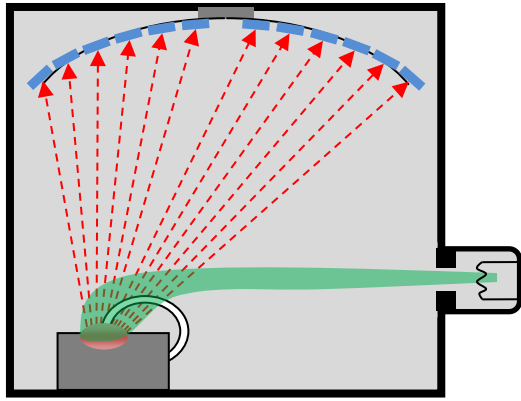


**Évaporation sous vide par faisceau d'électrons ou effet Joule :**

Vitesse de dépôt :  $0,1-10^2 \text{ nm.s}^{-1}$   
 Énergie des atomes évaporés :  $10^{-2}-10 \text{ eV}$   
 Énergie des ions : /  
 Pression avant dépôt :  $10^{-8}-10^{-6} \text{ mbar}$   
 Pression de dépôt :  $10^{-5}-10^{-4} \text{ mbar}$   
 Température du substrat :  $10 - 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$   
 Structure SZM des dépôts \*: V-colonnaire, colonnaire, poreux (Zone 1)

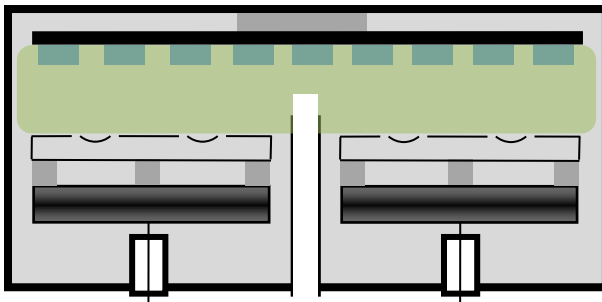
**Évaporation sous vide par faisceau d'électrons ou effet joule avec assistance ionique :**

Vitesse de dépôt :  $0,1-10^2 \text{ nm.s}^{-1}$   
 Énergie des atomes évaporés :  $10^{-2}-10 \text{ eV}$   
 Énergie des ions :  $10-10^3 \text{ eV}$   
 Pression avant dépôt :  $10^{-8}-10^{-6} \text{ mbar}$   
 Pression de dépôt :  $10^{-5}-10^{-4} \text{ mbar}$   
 Température du substrat :  $10 - 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$   
 Structure SZM des dépôts \*: Colonnaire (Zone T)



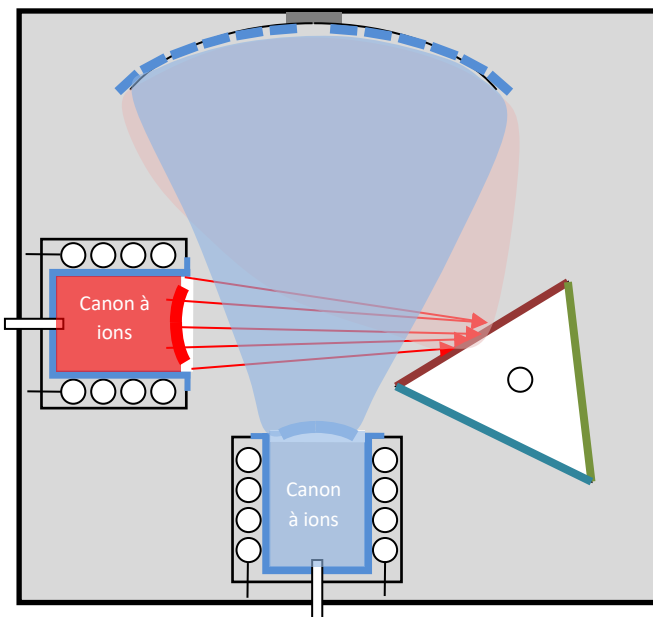
### Évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec compactage ionique par plasma :

Vitesse de dépôt :  $0,1-10^2 \text{ nm.s}^{-1}$   
 Énergie des atomes évaporés :  $0.1-10 \text{ eV}$   
 Énergie des ions :  $10-10^3 \text{ eV}$   
 Pression avant dépôt :  $10^{-8}-10^{-6} \text{ mbar}$   
 Pression de dépôt :  $10^{-5}-10^{-3} \text{ mbar}$   
 Température du substrat :  $10 - 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$   
 Structure des dépôts \* : Colonnaire dense (Zone T-Zone 2)



### Pulvérisation cathodique magnétron :

Vitesse de dépôt :  $0.1 - 10 \text{ nm.s}^{-1}$   
 Énergie des atomes pulvérisés :  $10-10^3 \text{ eV}$   
 Énergie des ions :  $1-10^3 \text{ eV}$   
 Pression avant dépôt :  $10^{-8}-10^{-4} \text{ mbar}$   
 Pression de dépôt :  $10^{-4}-10^{-2} \text{ mbar}$   
 Température du substrat :  $10-10^3 \text{ }^\circ\text{C}$   
 Structure SZM des dépôts \* : Colonnaire dense, granulaire dense (Zone 2- Zone 3)



### Pulvérisation par faisceau d'ions avec assistance ionique :

Vitesse de dépôt :  $0,1 - 10 \text{ nm.s}^{-1}$   
 Énergie des atomes pulvérisés :  $10-10^2 \text{ eV}$   
 Énergie des ions :  $10-10^3 \text{ eV}$   
 Pression avant dépôt :  $10^{-8}-10^{-6} \text{ mbar}$   
 Pression de dépôt :  $10^{-5}-10^{-3} \text{ mbar}$   
 Température du substrat :  $10 - 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$   
 Structure SZM des dépôts \* : Colonnaire dense, granulaire dense (Zone 2-Zone 3), polycristallin

**Figure 37** : Schémas de principe des procédés de dépôt.

\* La structure SZM (structural zone model) traduit le model structurale de la couche mince développé par Thornthton et Messier [148], [149].

Les divers procédés de dépôt physique en phase vapeur ont leurs avantages et leurs inconvénients. La technique d'évaporation conventionnelle ou d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons ou effet Joule produit des films minces rapidement avec un coût très réduit. Cependant ces revêtements sont le plus souvent poreux avec des propriétés physiques et optiques plutôt moyennes. Cette technique est la plus souvent utilisée pour réaliser des métallisations qui vont ensuite être fonctionnalisées par d'autres procédures. La technique d'évaporation sous vide par faisceau

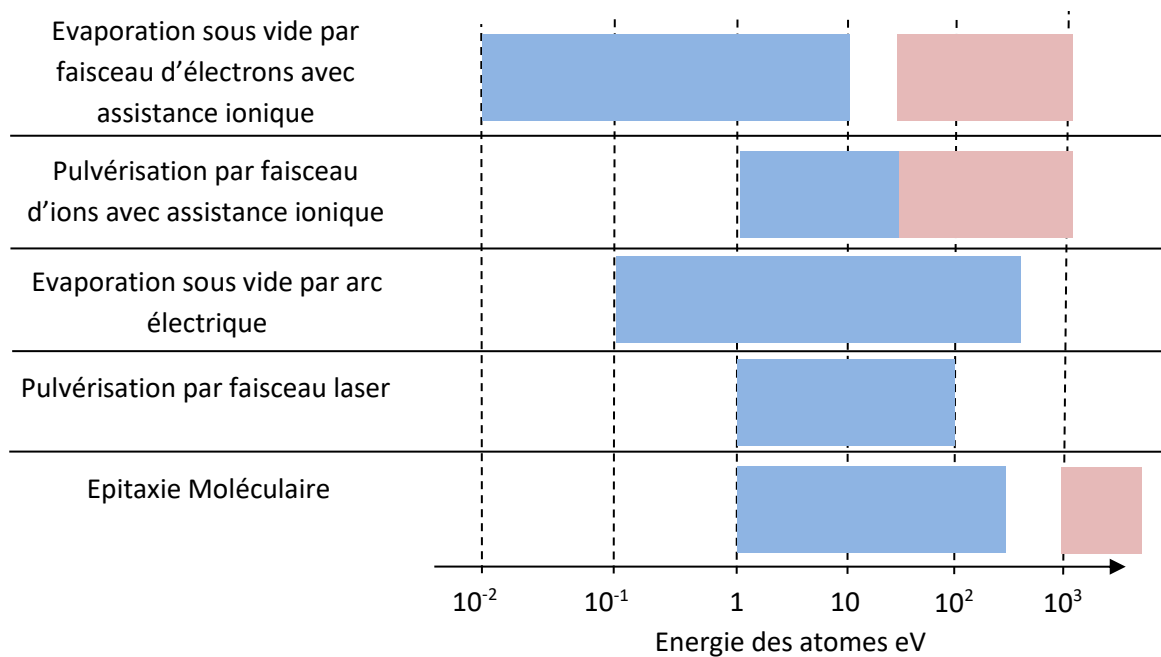
d'électrons ou effet Joule avec assistance ionique est bien plus populaire dans l'industrie. Elle est très utilisée pour réaliser des revêtements en couches minces optiques comme les antireflets ophtalmiques (Essilor, Balzers, Zeiss, etc.) ou les filtres optiques pour des applications de mesures optiques (spectrophotométrie, laser, etc.). Les techniques de dépôt avec assistance ionique (IAD, IBAD) regroupent tous les types de dépôt de couches minces qui sont assistés par un faisceau d'ions. Cette technique a un effet positif sur les propriétés optiques et mécaniques des couches minces. Le bombardement ionique augmente la force d'adhésion des films minces déposés sur des substrats non-chauffés, mais également leur dureté, leur résistance à l'abrasion et leur durabilité à l'exposition environnementale. L'IBAD ou IAD permet de stabiliser la contrainte résiduelle dans la couche mince lors du dépôt qui est au départ en tension et devient progressivement en compression. La technique de pulvérisation permet d'améliorer la qualité des dépôts, mais au prix d'une diminution de la vitesse. La vitesse de dépôt de ce type de procédé dépend du taux de pulvérisation de la cible par le milieu de transport plasma. Le plasma peut être composé d'un milieu neutre (gaz rare) ou d'un milieu réactif (gaz rare et gaz réactif).

L'évaporation des matériaux va produire une vapeur soit monoatomique pour un matériau élémentaire, soit une vapeur décomposée pour des matériaux polyatomiques. Le **Tableau 7** fait état des types de décomposition possibles lors de l'évaporation sous vide. Les vapeurs à phases multiples, mélange de vapeurs élémentaires et de vapeurs composites, vont posséder des vitesses d'évaporation uniques pour chaque constituant. Ainsi, la vitesse de dépôt lors du dépôt est la vitesse de dépôt majorée par la vapeur la plus rapide.

**Tableau 7** : Décomposition des matériaux lors de l'évaporation [89].

Type de réaction	Réaction chimique	Exemple	Commentaire
Évaporation sans dissociation	$MX(s,l) \rightarrow MX(g)$	SiO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GeO, SnO, AlN, CaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>	Stœchiométrie maintenue au cours du dépôt
Décomposition	$MX(s) \rightarrow M(s)+1/2 X_2(g)$ $MX(s) \rightarrow M(l)+1/n X_n(g)$	Ag <sub>2</sub> S, Ag <sub>2</sub> Se Semi-conducteurs III-V	Source d'évaporation nécessaire pour réaliser ces matériaux
Évaporation avec dissociation des Chalcogénures	$MX(s) \rightarrow M(g)+1/2 X_2(g)$ X=S, Se, Te	CdS, CdSe, CdTe	Source d'évaporation nécessaire pour réaliser ces matériaux
Évaporation avec dissociation des Oxydes	$M O_2 (s) \rightarrow MO(g)+1/2 O_2(g)$	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	Meilleure stœchiométrie des matériaux lors du dépôt dans une atmosphère partielle d'O <sub>2</sub> (évaporation réactive)





**Figure 38** : Énergie relative des particules évaporées en bleu et du flux d'ions en rouge émises par les procédés d'évaporation, de pulvérisation, de pulvérisation par arc électrique et l'épitaixie moléculaire [150] [151].

La **Figure 38** illustre l'énergie relative des atomes évaporés et des ions présents dans les procédés de dépôt énoncés dans les **Figures 35** et **37**. On remarque que les procédés de dépôt couvrent un large domaine d'énergie pour les atomes émis et les flux d'ions utilisés. C'est ce constat qui permet de définir si tel ou tel procédé de dépôt est adapté à l'application visée. Pour réaliser nos travaux, nous avons à disposition deux machines de dépôt de couches minces par évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique qui seront présentées dans le Chapitre II. Dans la **Figure 38**, les machines de dépôt de couches minces que nous utiliserons auront des énergies pour les atomes émis de l'ordre de 0,1 eV à 10 eV et des énergies pour les ions utilisés de l'ordre de 50 eV à 1000 eV.

## 7 Conclusion

Dans ce Chapitre nous avons défini le cadre de ces travaux de thèse. Nous avons explicité les applications optiques et les composants optiques qui les constituent. La multitude de produits réalisables implique autant de procédés de réalisation pour fabriquer les empilements de couches minces, leur processus de fabrication, ou leur résultat. Ce chapitre était dédié à la description de cette complexité étape par étape dans l'application d'un filtre optique multicouche, du filtre en lui-même jusqu'au procédé de fabrication du composant optique. Nous avons présenté au travers de plusieurs exemples l'éventail d'applications possibles, plusieurs réponses spectrales de filtre optique mis en œuvre. Nous avons ensuite présenté la structure de ces composants optiques au travers de la structure globale au travers de l'empilement de couches minces, pour approfondir avec les films minces eux-mêmes. Les pertes optiques doivent être réduites pour obtenir des filtres performants. Nous avons présenté comment sont réparties les pertes optiques entre les empilements et les couches minces. Nous avons conclu ce chapitre avec la présentation des procédés de fabrication des filtres optiques. La multitude de procédés de fabrication impose une étude préliminaire pour définir l'objectif du filtre

optique, le cahier des charges, expliciter l'environnement d'utilisation du composant, etc. Nous avons présenté une liste des processus de fabrication pour donner quelques idées de leurs structures et des matériaux qui les constituent.

En conclusion de ce chapitre, on peut résumer que, pour réaliser des filtres optiques multicouches, il faut décomposer le domaine en deux gammes : le domaine UV-visible-proche infrarouge de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $2 \mu\text{m}$  et le domaine moyen infrarouge de  $2 \mu\text{m}$  à  $50 \mu\text{m}$ . Dans chacun de ces domaines, on peut faire le bilan des matériaux d'usage commun. Pour le domaine UV-visible-proche infrarouge, il est commun d'utiliser des oxydes comme le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  pour réaliser des antireflets ophtalmiques, des miroirs à haute réflectance pour l'observation terrestre et spatiale. On pourra aussi citer les filtres optiques à haute performance pour l'UV composés de  $\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  ou de  $\text{ZnS}/\text{MgF}_2$ . Pour le domaine moyen infrarouge, les matériaux les plus communément utilisés sont le  $\text{ZnSe}$ , le Germanium ou le Silicium. Ensuite, on remarque l'utilisation des verres de chalcogénure telle que le  $\text{GeAsSe}$ , l' $\text{AsSe}$  ou les **ZBLAN** ( $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ ).

L'enjeu majeur de l'étude des matériaux en couche mince est d'améliorer et d'optimiser les conditions de dépôt pour obtenir un indice de réfraction  $n$  le plus haut possible et un coefficient d'extinction  $k$  le plus faible possible en prenant en compte que ce dernier ne rend compte que d'une partie des pertes identifiables d'une couche mince. Une fois cette étape réalisée, il faut étendre les résultats de l'étude des caractéristiques optiques à la mise en multicouches, car l'épaisseur d'une couche mince n'est pas équivalente à l'épaisseur totale déposée dans un filtre multicouche. Nous présenterons dans le Chapitre III l'étude des constantes optiques des matériaux en fonction des conditions de dépôt et dans le Chapitre IV nous étendrons les résultats obtenus sur l'étude des couches minces aux filtres multicouches.



# Chapitre 2 : Conditions expérimentales

Chapitre 2 : Conditions expérimentales .....	73
1 Introduction .....	74
2 Technique de croissance des couches minces .....	75
2.1 Procédé d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique.....	75
2.2 Machines de dépôt de l'entreprise Kerdry .....	76
2.2.1 Bâti de dépôt dédié à l'UV-VIS-PIR : <i>Leybold 1100</i> [0,3 $\mu\text{m}$ -2 $\mu\text{m}$ ].....	76
2.2.2 Bâti de dépôt dédié au moyen infrarouge : <i>Balzers BAK 760</i> [2 $\mu\text{m}$ -15 $\mu\text{m}$ ] .....	77
2.2.3 Principe de fonctionnement général d'une machine d'évaporation sous vide .....	78
2.3 Enceinte, volume de propagation de la vapeur à condenser .....	79
2.3.1 Dimensions de l'enceinte et autres dimensions d'intérêt .....	79
2.3.2 Parois de la machine.....	80
2.3.3 Instruments de contrôle de la pression.....	80
2.3.4 Système de pompage .....	81
2.3.5 Propagation de la vapeur évaporée dans l'enceinte.....	84
2.4 Canon à électrons.....	87
2.5 Assistance ionique.....	91
3 Instruments de contrôle de dépôts <i>in situ</i> .....	96
3.1 Microbalance à quartz .....	96
3.2 Système de contrôle optique <i>in situ</i> .....	97
3.3 Homogénéité de dépôt .....	99
3.4 Substrats utilisés dans les domaines UV-VIS-PIR [0,3 $\mu\text{m}$ – 2 $\mu\text{m}$ ].....	102
3.5 Substrats utilisés dans le Moyen Infrarouge [2 $\mu\text{m}$ – 15 $\mu\text{m}$ ] .....	103
3.5.1 Silicium.....	103
3.5.2 Germanium.....	104
3.6 Conclusion sur les substrats .....	105
4 Préparation des substrats .....	105
5 Matériaux utilisés pour réaliser les films minces et les filtres optiques multicouches.....	105
5.1 Matériaux de dépôt utilisés dans les domaines UV-VIS-PIR .....	106
5.1.1 Dioxyde de Silicium ou <i>silice</i> , $\text{SiO}_2$ .....	107

5.1.2	Dioxyde de Titane, TiO <sub>2</sub> .....	107
5.1.3	Dioxyde d'Hafnium, HfO <sub>2</sub> .....	108
5.2	Matériaux de dépôt utilisés dans le moyen infrarouge .....	108
5.2.1	Germanium .....	109
5.2.2	Sulfure de Zinc .....	109
5.2.3	Fluorure de Magnésium, MgF <sub>2</sub> .....	110
5.2.4	Fluorure de Baryum, BaF <sub>2</sub> .....	110
5.3	Caractérisation des couches minces .....	110
6	Caractérisation optique des couches minces .....	111
6.1.1	Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge .....	111
6.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	111
6.2	Caractérisation de la microstructure et de l'épaisseur des couches minces .....	115
6.2.1	Diffraction par rayons X .....	115
6.2.2	Profilomètre à pointe : DEKTAK 150 .....	115
6.2.3	Microscopie électronique à Balayage.....	116
7	Conception de filtres optiques avec le Logiciel Essential Macleod©.....	117
7.1	Définition du substrat.....	118
7.2	Extraction de l'indice de réfraction grâce aux spectres en transmission/réflexion .....	119
8	Conclusion .....	121

## **1 Introduction**

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous utilisons des machines de dépôt de couches minces pour réaliser des films minces et des filtres optiques multicouches dans les domaines de longueurs d'onde de l'ultraviolet au moyen infrarouge. La gamme spectrale explorée est comprise entre 0,3 µm et 15 µm.

Ce Chapitre est dédié à la présentation des outils et des conditions expérimentales qui englobent le cadre de travail de cette thèse. Dans un premier temps, les machines de dépôt utilisées pour réaliser nos expériences seront présentées en détail. Elles sont relativement génériques dans l'industrie des dépôts de couches minces, nous détaillerons notamment l'ensemble des composants qui les constituent.

Ensuite, nous décrirons les substrats et les matériaux utilisés lors de nos expériences. Les substrats se sont révélés d'une importance capitale dans la méthode de détermination des caractéristiques optiques des films déposés et des filtres optiques (cf. *Chapitre I : § 4, p.34*).

Nous poursuivrons avec la description des instruments de caractérisation optiques et physiques des matériaux en films minces.

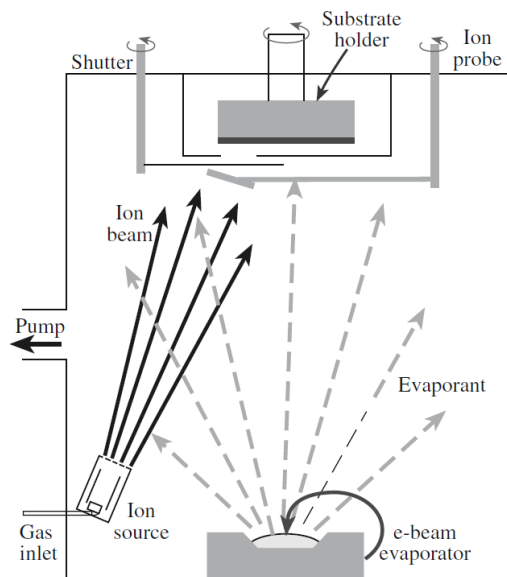
Les filtres, les empilements de couches minces et les couches minces étant détaillés dans le Chapitre I, nous présenterons la conception globale d'un filtre optique grâce au logiciel commercial The Essential Macleod®.

## **2 Technique de croissance des couches minces**

Pour réaliser des filtres optiques multicouches, il faut savoir réaliser une structure verticale multicouche, c'est-à-dire déposer les couches minces les unes après les autres sous la forme d'un empilement qui compose le filtre optique. La méthode de croissance des couches minces nécessaires à la réalisation des filtres optiques à l'étude dans cette thèse est l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec une assistance ionique de compactage (*Electron Beam – Physical Vapor Deposition avec Ion Assisted Deposition*). C'est une méthode physique de dépôt de films minces sous forme de vapeur. Elle fait partie des méthodes de dépôt dites « *Physical Vapor Deposition* » (PVD) [152]. L'avantage de cette technique est de pouvoir réaliser des dépôts de couches minces dits « à froid », par exemple sur des polymères sensibles à la température ou aux rayonnements. L'appellation dépôt « à froid » signifie qu'il n'est pas nécessaire de chauffer le substrat pour faire croître la couche mince et que l'élévation de la température du substrat sera relativement faible au cours du dépôt.

### **2.1 Procédé d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique**

Parmi toutes les techniques de dépôt physique en phase vapeur, l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec une assistance ionique présentée dans la **Figure 39** est la méthode de dépôt qui a connu le plus grand succès dans l'industrie, avec une multitude de références bibliographiques des années 1980 à aujourd'hui [153] [154] [155] [156] [157] [158]. C'est un procédé qui demande une mise en place minimale et rapide pour un rendement de production maximal sous réserve de posséder une bonne expertise du procédé. Les paramètres du procédé de dépôt, notamment la vitesse de dépôt, influent directement sur la densité du matériau déposé. Les pressions de fonctionnement vont impacter la stœchiométrie et la densité du matériau. La température du substrat va agir sur les propriétés physiques et mécaniques du matériau condensé. L'évaporation des matériaux mono atomiques (Si, Ge, Ti, Cr, Au, etc.) ou composés (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnS, BaF<sub>2</sub>, ...) tend à produire des films non uniformes en épaisseur étant donné la forme de la distribution spatiale de densité d'atomes évaporés. De plus, cette non-uniformité du dépôt se retrouve également du point de vue des caractéristiques optiques, par exemple sur de grands substrats tel que des miroirs à haute réflexion d'un mètre de diamètre pour les grands télescopes.

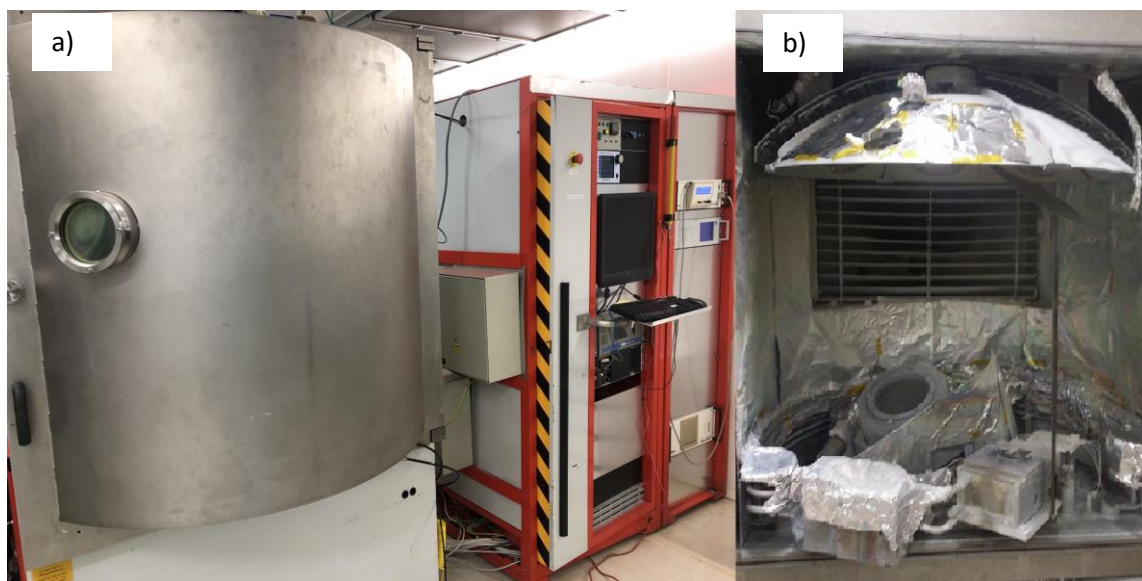


**Figure 39** : Schéma de composition courante d'une machine d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance de compactage ionique [159].

## 2.2 Machines de dépôt de l'entreprise Kerdry

L'entreprise Kerdry possède un grand nombre de machines de dépôt de couches minces qui vont du procédé d'évaporation sous vide à la pulvérisation cathodique magnétron. Pour réaliser les études de la thèse, nous avons eu accès à deux machines fonctionnant dans deux domaines de longueur d'onde : le domaine de l'UV, du visible et du proche infrarouge (**UV-VIS-PIR**), entre  $0,3 \mu\text{m}$  et  $2 \mu\text{m}$  et le domaine du moyen infrarouge de  $2 \mu\text{m}$  à  $15 \mu\text{m}$ . Ces deux bâtis de dépôt de couches sont des machines d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique similaires à l'exemple de la **Figure 39**.

### 2.2.1 Bâti de dépôt dédié à l'UV-VIS-PIR : Leybold 1100 [0,3 $\mu\text{m}$ -2 $\mu\text{m}$ ]



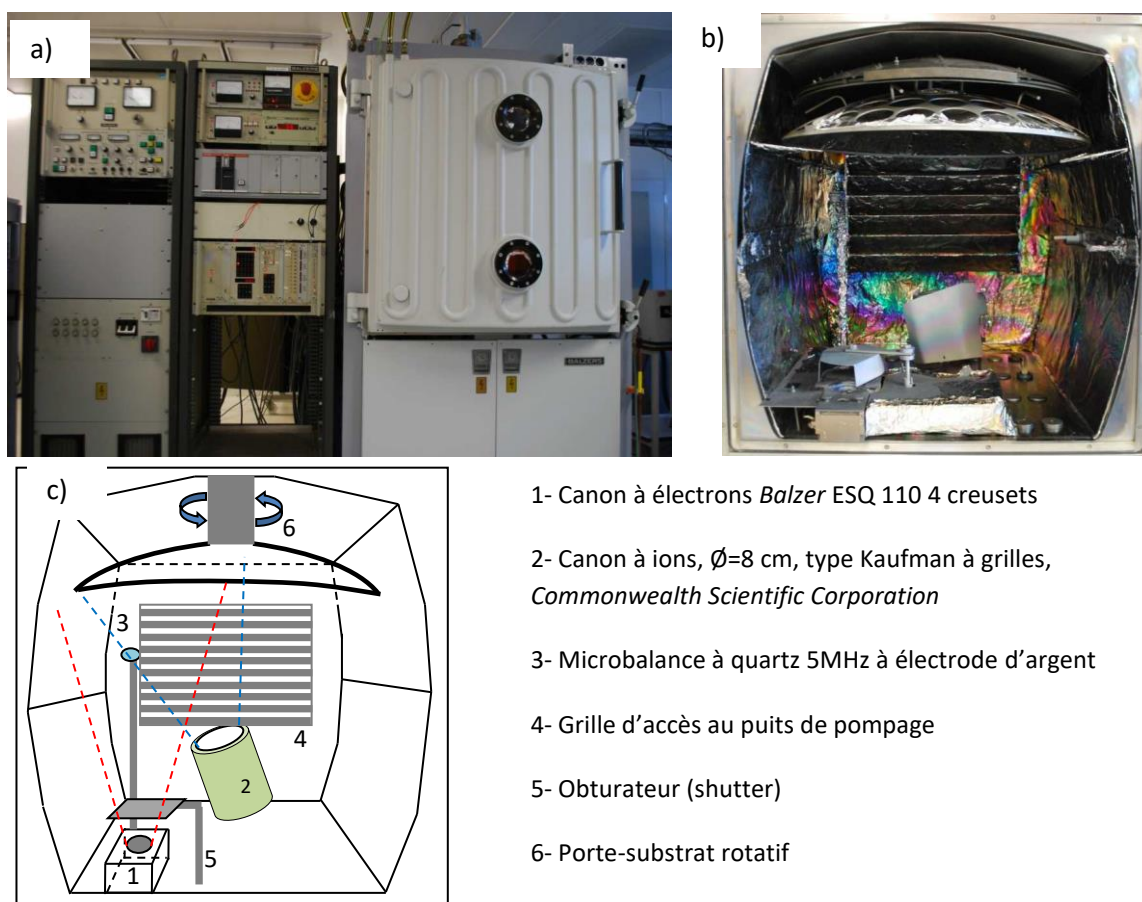
**Figure 40** : a) Photographie de la machine de dépôt *Leybold 1100*, b) Photographie de l'intérieur de la machine de dépôt.

Cette machine de dépôt de couches minces est composée des éléments suivants :

- Une enceinte d'environ 1000 litres,
- Un canon à électrons 10kV *Temescal* à 6 creusets de 25 cm<sup>3</sup>,
- Un canon à ions *VEECO RF* d'un diamètre de 16 cm,
- Une microbalance à quartz avec une électrode d'argent résonant à 5 MHz,
- Un système de contrôle optique en réflexion *Intellemetrics OMS* [160],
- Un porte-substrat rotatif,
- Un piège cryogénique (-140 °C) du type Meissner.

Le bâti évapore principalement des matériaux type oxydes métalliques (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, etc.). Le domaine de longueur d'onde de réalisation de filtres s'étend de 300 nm à 2200 nm. Le canon à ions est une source Kaufman radiofréquence à 3 grilles de 16 centimètres de diamètre de la marque *Veeco*. Pour contrôler les dépôts, la machine possède un système de contrôle optique in situ *Intellemetrics OMS* [160] qui opère de 400 nm à 1200 nm et une microbalance à quartz composée d'un quartz de 5 MHz à électrode en argent. Celle-ci est déportée sur la gauche de l'enceinte et se trouve en dessous de la bordure du carrousel porte-substrat.

### 2.2.2 Bâti de dépôt dédié au moyen infrarouge : *Balzers BAK 760* [2 µm-15 µm]



**Figure 41** : a) Photographie de la Machine *Balzers BAK 760*, b) Photographie de l'intérieur du bâti, c) Schéma de principe du bâti *Balzers BAK 760*.

Le bâti évapore principalement des matériaux du type semi-conducteur (Ge, ZnS) et des fluorures (MgF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>). Le canon à ions est une source Kaufman à 2 grilles de la marque *Commonwealth Scientific*



*Corporation* [161], elle est similaire à la source KDC 75 de la marque *Kaufman & Robinsons*. Pour contrôler les dépôts, la machine possède une microbalance à quartz composée d'un quartz de 5 MHz à électrode en argent.

### 2.2.3 Principe de fonctionnement général d'une machine d'évaporation sous vide

Dans une enceinte mise sous vide avec une pression comprise entre  $10^{-4}$  mbar et  $10^{-7}$  mbar [152], un faisceau d'électrons, produit par émission thermoélectronique et accéléré par un potentiel de 5 kV à 10 kV, va évaporer le matériau de la source. La vapeur évaporée traverse alors l'enceinte sous vide pour atteindre les surfaces de l'enceinte ainsi que les substrats, et se condense à leur surface.

Il est alors possible de résumer l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons en trois étapes [162] :

- L'évaporation d'un matériau, soit par effet Joule avec la circulation d'un puissant courant à basse tension dans le matériau, soit par un système de chauffage par bombardement électronique.
- Le transport de la vapeur de matériau dans un environnement sous vide ; l'enceinte sous vide de la machine est un milieu raréfié hors équilibre thermodynamique.
- La condensation de la vapeur sur la surface du substrat qui est fonction de la qualité de surface, de la position géométrique, de l'angle solide et de plusieurs autres paramètres tels que la température de surface, l'activité physico-chimique ou encore les flux de particules d'assistance à la croissance.

Chacune des étapes du dépôt par évaporation sous vide demande des conditions initiales précises, des phénoménologies distinctes et des théories physiques spécifiques. Pour l'étape d'évaporation par faisceau d'électrons par exemple, on pourra citer l'interaction électron-matière qui va produire une « poire d'interaction électronique » avec la création de divers rayonnements secondaires (électrons rétrodiffusés, électron Auger, rayonnement X, etc.). La thermodynamique d'évaporation d'une source [163] [164] et les lois d'émission des sources ponctuelles vont ensuite entrer en action lors des changements des matériaux à évaporer [165] [166]. L'étape de transport fait intervenir la théorie des gaz parfaits, la thermodynamique hors équilibre pour deux ou plusieurs phases (solide-liquide-vapeur), mais aussi la théorie des collisions élastiques/inélastiques entre atomes évaporés et avec les gaz résiduels [167]. Enfin, à l'étape de condensation de la vapeur, la condensation du film mince fait intervenir les principes de croissance des couches minces [168], la diffusion des atomes adsorbés appelés « adatoms » à la surface, la nucléation et coalescence des groupes de particules ainsi que les différents types de croissance de couches minces (croissance 2D de Volmer-Weber, croissance 3D de Frank-Van der Merwe ou croissance mixte de Stranski-Krastanov) [169]. Les dépôts sous vide ont des intérêts notables, car ils couvrent un grand panel d'applications telles que [170] :

- Filtres optiques monocouches et empilements multicouches,
- Matériaux nanostructurés,
- Revêtements décoratifs et résistants à l'usure (décoratifs/fonctionnels),
- Barrières de perméation pour l'humidité et les gaz,
- Films résistants à la corrosion,
- Couches isolantes électriques pour la microélectronique,
- Revêtements PZT des aubes des turbines des moteurs [171],

- Revêtements d'aciers à haute résistance (nitrure de métal),
- Films magnétiques pour supports d'enregistrement.

Ces méthodes permettent de synthétiser un grand nombre de matériaux tels que [170] :

- Or (Au) : conducteur électrique, surface anticorrosion, couche adhérente, miroir infrarouge,
- Argent (Ag) : conducteur électrique, réflecteur de chaleur, miroirs optiques,
- Aluminium (Al) : conducteur électrique, réflectance optique, résistance à la corrosion,
- Cuivre (Cu) : conducteur électrique, couche de brasure/soudure,
- Cadmium (Cd) : résistance à la corrosion,
- Zinc (Zn) : résistance à la corrosion,
- Titane (Ti) : Alliage Ti-X, couche d'adhésion,
- Chrome (Cr) : couche d'adhésion, résistance à la corrosion, revêtement dur,
- Palladium (Pd) : couche galvanique entre Ti et Au,
- Carbone (Diamond-Like Carbon) : revêtement dur, barrière de résistance chimique, lubrifiant solide,
- Nitrure de Titane (TiN) : revêtement de barrière de diffusion, revêtement dur d'outil, revêtement décoratif,
- Titane/Nitrure de Carbone (TiC/CN) : revêtement dur d'outils, revêtement décoratif, stockage de l'énergie, isolant,
- Titane/Nitrure d'Aluminium (TiAl/AlN) : revêtement résistant à l'usure,
- Nitrure de Chrome (CrN) : revêtement dur, lubrifiant solide,
- Oxyde d'Aluminium ( $Al_2O_3$ ) : barrière anti-perméation, barrière de diffusion biologique,
- Oxyde de Titane ( $TiO_2$ ) : revêtement optique à indice élevé,
- Dioxyde de Silicium ( $SiO_2$ ) : revêtement optique à faible indice,
- Fluorure de Magnésium ( $MgF_2$ ) : revêtement optique à faible indice, couche de protection,
- Oxyde de Tantale ( $Ta_2O_5$ ) : revêtement optique à indice élevé,
- **Sulfure de Zinc** (ZnS) : revêtement optique à indice élevé ou faible selon le domaine spectral d'application visible, proche infrarouge ou moyen infrarouge,
- **Germanium** (Ge) : revêtement optique, barrière osmotique, microsystème électromécanique (MEM).

Ces deux listes non exhaustives permettent de montrer la grande variété de produits industriels réalisables. Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire la composition d'une machine d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique pour définir les ordres de grandeur à conserver en tête tout au long de la lecture de ces travaux.

## **2.3 Enceinte, volume de propagation de la vapeur à condenser**

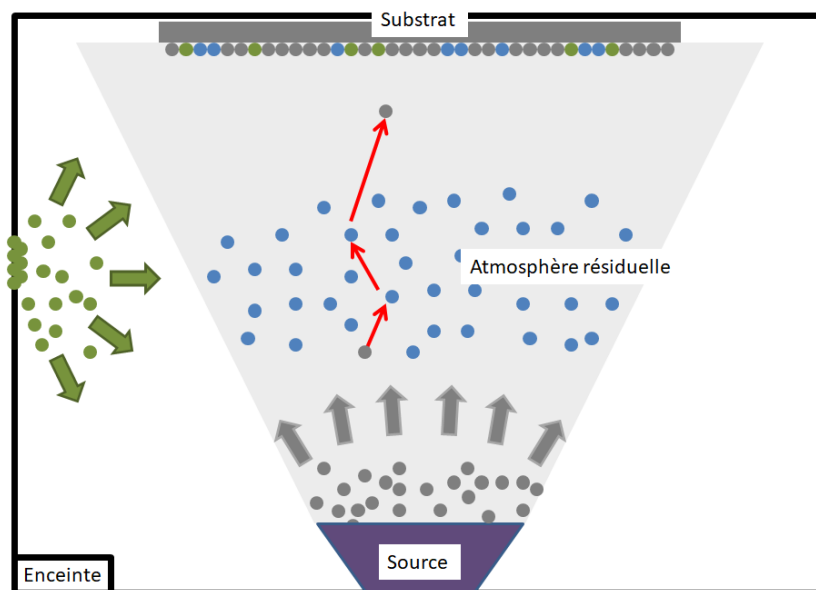
### **2.3.1 Dimensions de l'enceinte et autres dimensions d'intérêt**

Les géométries d'enceinte dépendent des types de substrats sur lesquels la croissance de film mince doit être réalisée. Il est possible de déposer des films minces sur des pièces de quelques  $mm^2$  à plusieurs  $m^2$  pour les grandes optiques de l'astronomie de plusieurs mètres de diamètre. Ainsi, on peut disposer d'enceintes ayant des volumes allant de  $0,5 m^3$  à  $20 m^3$ .

### 2.3.2 Parois de la machine

Lors de son utilisation, les parois de l'enceinte d'une machine d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique vont subir les changements d'état suivants :

- Les parois vont dégazer, c'est-à-dire restituer les atomes stockés à leur surface comme illustré sur la **Figure 42** en **vert** lors de la mise sous vide. À température ambiante, entre 20 °C et 25 °C, la quantité de particules adsorbée va diminuer lentement, ce phénomène est appelé désadsorption ou désorption selon la littérature.
- Les parois vont subir le dépôt de couche mince. Lors de la réalisation du film mince, chacune des surfaces va subir le revêtement en fonction de la position de la source d'évaporation. En vis-à-vis du flux d'atomes à déposer, un dépôt dense va se former alors qu'aux extrémités de ce flux, un matériau poreux et pauvre en matière va croître.
- Le dépôt se forme autant sur le substrat comme représenté sur la **Figure 42** en **gris** que sur les parois de l'enceinte. L'épaisseur et la qualité du dépôt vont dépendre de la distance entre la source et la surface de condensation, ou encore de l'angle solide du cône d'évaporation. Selon la position dans le cône d'évaporation et l'ouverture de pompage, les parois seront contaminées par le gaz résiduel dans l'enceinte.

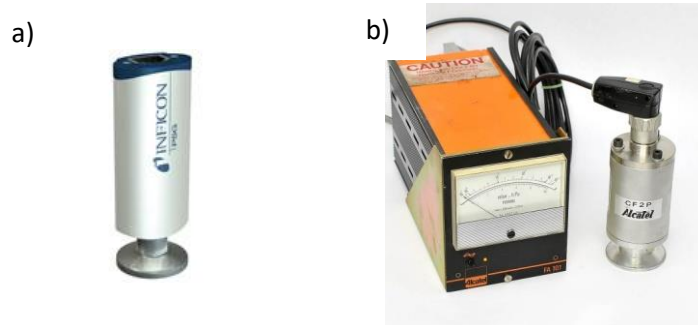


**Figure 42** : Schéma d'une enceinte sous vide, en **vert** : dégazage, en **bleu** : atome de gaz résiduel, **gris** : atome à déposer, flèche **rouge** : libre parcours moyen.

### 2.3.3 Instruments de contrôle de la pression

Le contrôle de la pression s'effectue avec plusieurs instruments sur toute l'étendue de pression de 1013,25 mbar à  $10^{-7}$  mbar. Pour contrôler la première phase de pompage primaire de  $10^2$  mbar à  $10^{-2}$  mbar, nous utilisons une jauge de pression du type Pirani conventionnelle représentée par **Figure 43 a)**. Pour la deuxième phase de pompage, le pompage secondaire, le contrôle de la pression est effectué par une jauge de Penning représentée par la **Figure 43 b)**. Cet instrument de mesure repose sur le principe des capteurs à cathode froide. La superposition à un champ électrique d'un champ magnétique créé par des aimants permanents ou un électro-aimant va permettre d'ioniser l'atmosphère résiduelle à très basse pression comprise entre  $10^{-7}$  mbar et  $10^{-6}$  mbar. La jauge de

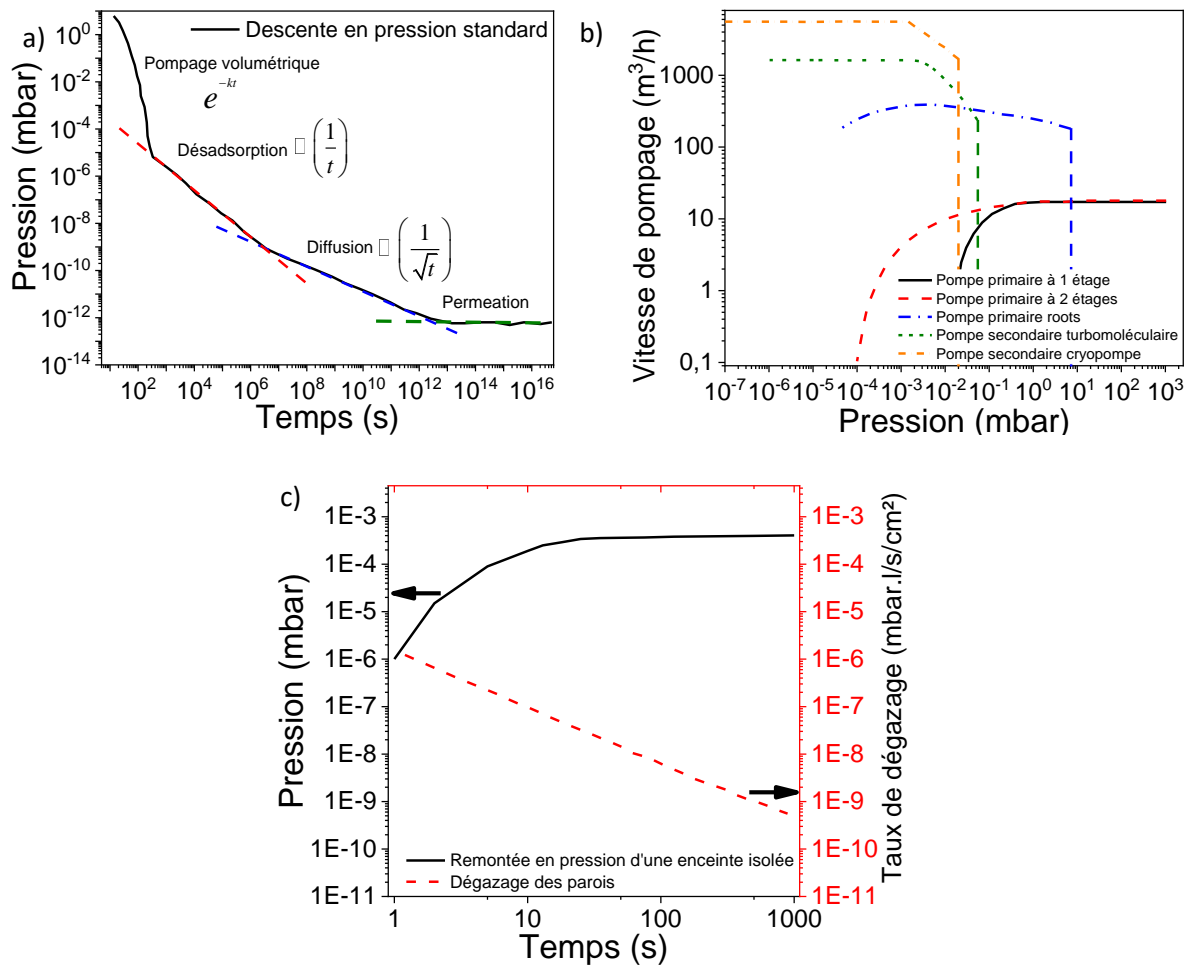
Penning effectue alors une lecture indirecte de la pression grâce au courant ionique entre l'anode et la cathode qui est proportionnel à la densité moléculaire dans la décharge diélectrique. C'est un appareil robuste qui possède un temps de réponse de 10 ns à 100 ns. Cependant, cette sonde peut être facilement polluée et a tendance à donner une lecture de pression plus basse que la réalité. Ce type de manomètre peut produire des erreurs de lecture de pression de l'ordre de 50% à 100% sur tout le domaine de contrôle s'il n'est pas calibré régulièrement.



**Figure 43** : a) Jauge de pression de type Pirani de la marque Inficon pour une mesure de  $10^2$  mbar à  $10^{-2}$  mbar [172], b) Jauge de Penning de la marque Alcatel avec son boîtier de lecture analogique.

#### 2.3.4 Système de pompage

La **Figure 44** présente diverses caractéristiques techniques à déterminer lors de l'utilisation d'une machine de dépôt de couches minces sous vide avant toute réalisation de couches minces ou de filtre.



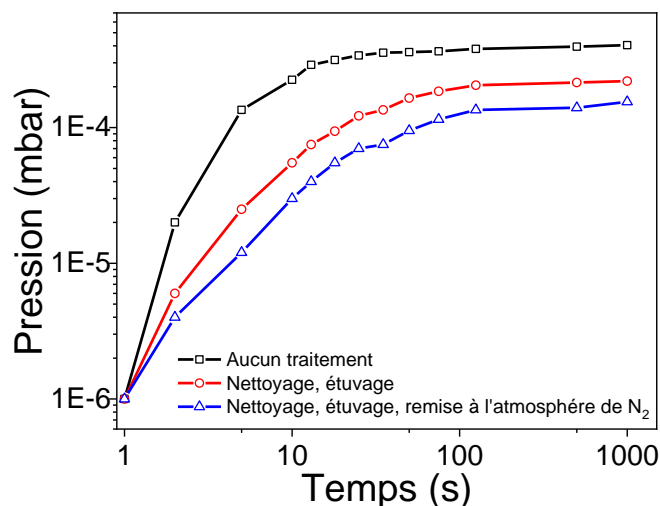
**Figure 44 :** a) Caractéristiques de descente en pression, avant le dépôt, d'une enceinte sous vide comme celles utilisées dans ces travaux de thèse, b) Caractéristiques de vitesse de pompage du système primaire et secondaire de pompage, c) Caractéristiques de dégazage d'une enceinte sous vide isolée [173].

Pour extraire l'atmosphère de l'enceinte, il faut utiliser un système de pompage [174] composé de deux types de groupe de pompage. Le premier étage est appelé groupe de pompage primaire comme nous pouvons le voir sur la **Figure 44 b)**. Il permet de faire le vide de 1013,25 mbar à quelques  $10^{-2}$  mbar à  $10^{-3}$  mbar. Cet étage de pompage est le plus souvent composé d'une pompe mécanique dite « volumétrique », comme une pompe à palettes à deux étages ou une pompe à piston associée d'une pompe à entraînement rapide ou « Roots ». Une fois que la consigne de pression à environ  $10^{-2}$  mbar est atteinte, le deuxième étage de pompage prend le relais. Le groupe de pompe secondaire comme nous pouvons le voir sur la **Figure 44 b)** permet de descendre jusqu'à une pression comprise entre  $10^{-6}$  mbar à  $10^{-7}$  mbar. Ce groupe de pompage peut être composé d'une pompe à diffusion d'huile, une pompe turbomoléculaire, un piège à fixation par parois froides (Polycold) ou bien une pompe cryogénique [175]. Le temps de pompage et le vide limite ou vide avant dépôt comme le montre la **Figure 44 a)** sont deux paramètres importants directement liés au système de pompage et à l'enceinte sous vide. Le temps de pompage dans chaque domaine donne une information sur l'état de l'enceinte.

Le pompage volumétrique rend compte du volume global de gaz dans l'enceinte. Plus l'enceinte est grande, plus cette étape de pompage peut être longue. Le pompage de surface ou de désorption

est le palier suivant, il donne une indication sur l'état des parois. Plus les parois de l'enceinte sont contaminées, plus cette étape sera longue comme l'illustre la **Figure 44 c)**. Enfin les pompages de la diffusion et de la perméation au travers des matériaux de l'enceinte par des gaz comme He sont spécifiques aux systèmes sous ultravide où la pression est inférieure à  $10^{-8}$  mbar. Le temps de pompage et le vide limite initial d'une machine de dépôt sont des indicateurs du bon état, de la stabilité et de la robustesse de cette machine de dépôt dans le temps. Ainsi un bâti de dépôt va voir son vide limite initial augmenter dans le temps s'il n'est pas bien entretenu ou conditionné. Son temps de pompage sera de moins en moins performant avec des facteurs multiplicatifs pouvant aller de 2 à 100. Enfin, son état interne sera dégradé par la contamination issue des dépôts de couches minces successifs.

Le dégazage (en  $\text{mbar.l.s}^{-1}$ ) présenté sur la **Figure 44 c)** et le taux de dégazage par unité de volume ( $\text{mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ) [173] [176] dépendent de plusieurs actions lors de la préparation des dépôts de couches minces. Dans le cadre de nos travaux, nous avons caractérisé des caractéristiques de dégazage d'une des enceintes dont nous disposons. La **Figure 45** présente l'évolution de la pression de l'enceinte *Balzer BAK 760* isolée, en fonction de plusieurs conditions d'utilisation avant la mise sous vide. Cette évolution, appelée « remontée en pression », est plus lente et radicalement moins importante après un nettoyage minutieux de l'enceinte, une exposition des parois à de l'azote lors de la remise à l'atmosphère et un traitement thermique. Ces actions de préparation avant dépôt participent à la qualité des dépôts de couches minces réalisés dans l'enceinte.



**Figure 45** : Caractéristiques de dégazage d'une enceinte *Balzer BAK 760* après 12h de pompage et diverses actions de préparation de dépôts.

L'analyse du gaz résiduel, RGA pour *Residual Gas Analyser*, dans une enceinte sous vide permet de connaître les types de particules qui composent le vide limite initial et le dégazage lors de l'utilisation de l'enceinte. Selon la configuration des groupes de pompage primaire et secondaire, la composition de l'atmosphère résiduelle varie. Une pompe turbomoléculaire et une pompe à piège cryogénique ne produiront pas les mêmes compositions de gaz résiduels. La première pompe produira une forte part de vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et d'Oxygène ( $\text{O}_2$ ) alors que, pour l'autre type de pompe, il y aura un équilibre entre tous les éléments résiduels. Pour simplifier la compréhension de cette caractéristique, nous nous placerons dans le cas le plus général : les molécules  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à très basse pression sont présentes à environ 70% pour l'eau, 10% pour  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$ , 5% pour  $\text{O}_2$  et enfin 4% pour  $\text{CO}_2$  [177] [178] [179] [180].

Lors de la propagation de la vapeur, les atomes évaporés vont entrer en collision avec des molécules des gaz résiduels [181] [182], le mélange des deux populations de particules va entraîner une perte d'énergie par collisions élastiques et inélastiques, des réactions chimiques d'oxydation et l'entraînement du gaz résiduel vers le substrat. La variation de stœchiométrie dans les films minces déposés par évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique est en partie due à l'interaction du gaz résiduel avec la vapeur d'atomes à déposer et le flux d'ions de compactage de l'assistance ionique.

### 2.3.5 Propagation de la vapeur évaporée dans l'enceinte

L'enceinte est un milieu sous atmosphère raréfiée où la vapeur d'atomes évaporée va se propager. Dans ces conditions de vide, les parois de l'enceinte vont dégazer les composants volatiles de l'atmosphère adsorbés en surface ou piégés dans les pores des dépôts résiduels déjà présents. L'atmosphère résiduelle qui subsiste après le pompage va influencer sur le transport de la vapeur de la source au substrat. La théorie cinétique des gaz parfaits permet de définir plusieurs grandeurs à connaître pour comprendre la dynamique de dépôt dans l'enceinte.

#### **Libre parcours moyen dans l'enceinte**

Le libre parcours moyen (LPM) présenté dans la **Figure 42** : *flèche rouge* est la première caractéristique à déterminer. Le LPM est la distance moyenne qui sépare deux collisions d'un atome évaporé avec les autres atomes, les gaz résiduels ou la vapeur évaporée. Il est possible grâce à la théorie cinétique des gaz parfaits de définir le libre parcours moyen par l'équation :

$$LPM = \frac{k_b T}{\sqrt{2} P \sigma} \quad (1)$$

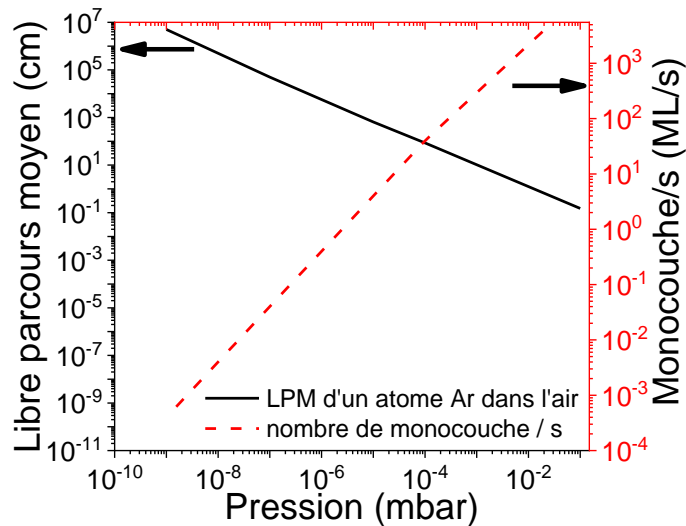
$$\sigma = \pi d^2 \quad (2)$$

$$d = r_1 + r_2 \quad (3)$$

Où le libre parcours moyen  $LPM$  est mesuré en mètres,  $k_b$  est la constante de Boltzmann égale à  $1,380650 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ,  $T$  est la température en K,  $P$  est la pression en Pa,  $\sigma$  est la section efficace de collision en  $\text{m}^2$  qui dépend des rayons des particules  $r_1$  et  $r_2$ . La **Figure 46** présente la comparaison entre le libre parcours moyen et la contamination d'une surface en fonction de la pression. Les collisions possibles vont dépendre par ailleurs de la section efficace de collision des particules. Par exemple, le **Tableau 8** récapitule les sections efficaces de collision entre des atomes de Germanium et les particules constituant l'atmosphère résiduelle. Les atomes de Germanium vont avoir plus de chances de rentrer en collision avec des atomes ou molécules de  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  que les autres. Il est plus simple d'utiliser une forme approchée de la formule du LPM pour définir les ordres de grandeur du LPM dans une machine de dépôt sous vide avec la formule suivante :

$$LPM(\text{mm}) = \frac{6.7 \times 10^{-2}}{P(\text{mbar})} = \frac{5 \times 10^{-2}}{P(\text{torr})} \quad (4)$$

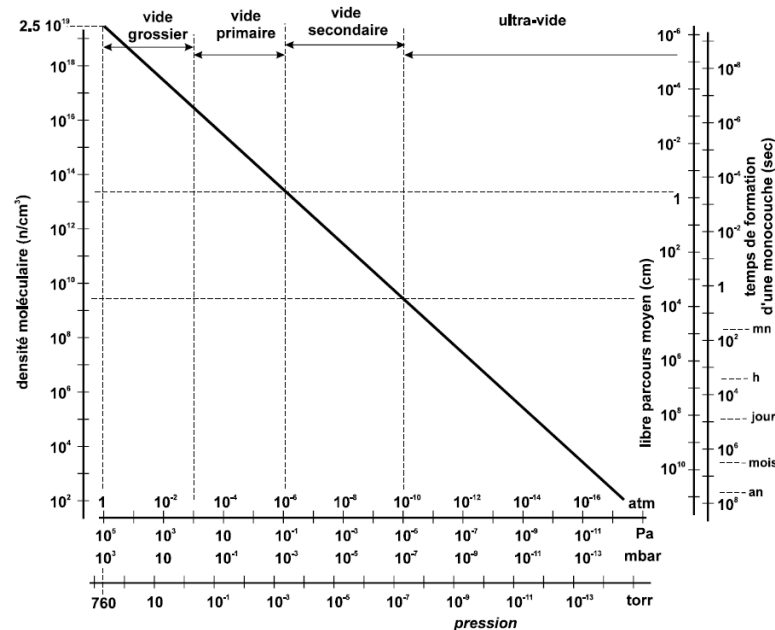
L'expression (4) [183] est exprimée dans une atmosphère résiduelle d'air à 300 K.



**Figure 46** : Représentation de la relation entre le libre parcours, la pression dans l'enceinte et la contamination à l'Argon d'une surface dans les conditions normales de température et de pression.

**Tableau 8** : Rayon et section efficace de collision de quelques particules avec le Germanium.

Particule	Ge	He	Ne	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	Air	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Rayon (Å)	1,27	2,18	2,60	2,75	3,64	3,67	3,74	4,65	4,68
Section de collision Ge-particule (10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> )	20,27	37,39	47,05	50,77	75,74	76,67	78,85	110,10	111,22

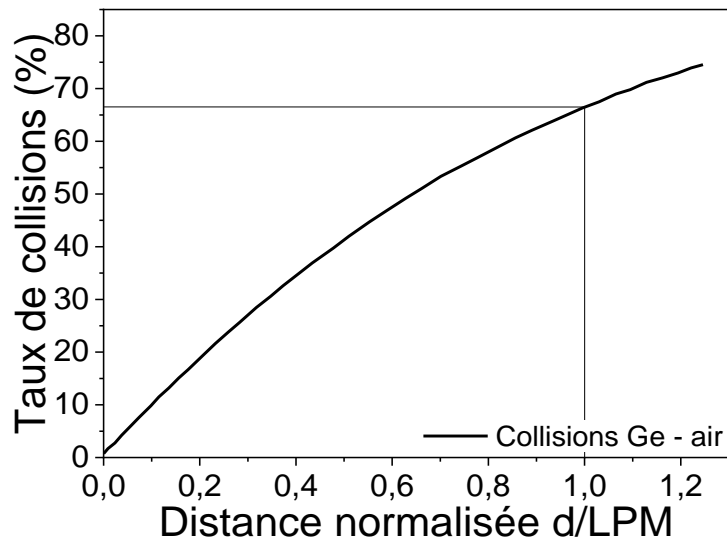


**Figure 47** : Abaque des ordres de grandeur à déterminer dans un système sous vide [183] [184].

Pour un déploiement rapide des machines de dépôt sous vide et une plus grande simplicité de lecture, il existe des abaques comme celle présentée sur la **Figure 47**. Ces abaques sont d'une grande utilité pour tous les industriels qui souhaitent utiliser un procédé de dépôt de couche mince sous vide. Elles renseignent très bien sur les ordres de grandeur nécessaires à la compréhension d'un système de dépôt et sur la dynamique moléculaire dans une enceinte sous vide. Les vides limites des machines de



dépôts de couches minces sont de quelques  $10^{-6}$  mbar à  $10^{-7}$  mbar, donc la densité d'atomes de contaminants ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ ) dans l'enceinte est de  $10^{12}$  atome. $cm^{-3}$  à  $10^{13}$  atome. $cm^{-3}$ . Les dépôts de couches minces ont été effectués à des pressions de dépôt de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar à  $10^{-5}$  mbar. Ceci assure un *LPM* des particules dans l'enceinte de 10 cm à 100 cm, ce qui est très petit vis-à-vis du *LPM* de 10000 cm à 1000 cm pour des pressions de  $10^{-6}$  mbar à  $10^{-7}$  mbar. Les enceintes de dépôt ont des dimensions allant de 90 cm à 120 cm avec des distances source-substrat de 70 cm à 90 cm. On peut alors conclure que le *LPM* est du même ordre de grandeur que la distance source-substrat  $d$ , ce qui va impliquer un nombre de collisions non nul entre la vapeur évaporée et les gaz résiduels dans l'enceinte. Nous avons évalué ce taux de collision.



**Figure 48** : Evolution du taux de collision entre des atomes de Germanium évaporés et des particules résiduelles à  $10^{-6}$  mbar en fonction de la distance normalisée  $d/LPM$  pour une distance source-substrat  $d$  de 70 cm.

La **Figure 48** présente le taux de collisions pour des atomes de Germanium en fonction du rapport entre la distance source-substrat et le libre parcours moyen. La distance source-substrat de 70 cm est l'ordre de grandeur des distances présentes dans les machines de dépôt de l'entreprise Kerdry. Le taux de collision  $\tau_c$  s'exprime selon l'expression (5) à un facteur multiplicatif près [185] :

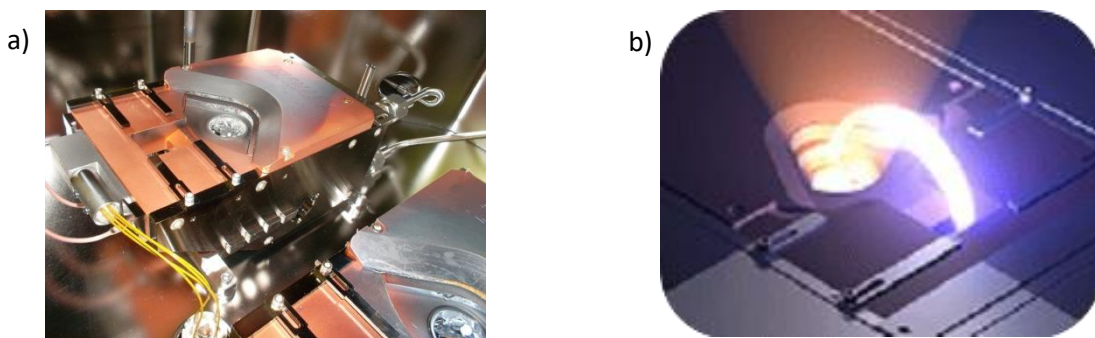
$$\tau_c \propto \sigma \times \frac{\rho_{res}}{\rho_{eva}} \times \frac{d}{LPM} \quad (5)$$

Où  $\rho_{eva}$  est la densité d'atomes évaporés,  $\rho_{res}$  est la densité d'atomes résiduels,  $d$  est la distance source substrat et  $LPM$  est le libre parcours moyen à la pression de dépôt et  $\sigma$  est la section efficace de collision des particules. La densité des atomes évaporés est directement estimée à partir de la pression de vapeur saturante de la source. Le taux de collision nous renseigne sur le pourcentage des atomes évaporés qui ont subi au moins une collision. On remarque que pour un *LPM* qui est du même ordre de grandeur que la distance source-substrat, c'est-à-dire quelques dizaines de centimètres pour une enceinte de 70 cm, plus de 60 % des atomes de Germanium subiront au moins une collision avec une autre particule. Dans ces conditions, les atomes évaporés auront une énergie cinétique bien plus faible que celle obtenue après leur éjection de la surface libre de la source. Ce processus collisionnel est appelé la « thermalisation » des atomes évaporés dans l'atmosphère résiduelle lors du transport. L'énergie cinétique des atomes évaporés est dissipée dans l'atmosphère résiduelle de l'enceinte. La

théorie des chocs de la mécanique classique est un bon moyen de définir l'ordre de grandeur de cette dissipation d'énergie dans les deux cas de choc élastique et inélastique. Bien sûr, ce cas est théorique, les dépôts de couches minces ont souvent lieu à des pressions très supérieures à  $10^{-6}$  mbar et le libre parcours moyen est souvent inférieur aux dimensions de l'enceinte de 1 ou 2 ordres de grandeur, donc le taux de collision sera très important et la perte d'énergie des atomes évaporés le sera tout autant. Cette diminution de l'énergie des atomes évaporés va réduire leur mobilité à la surface de condensation, ce qui va produire des matériaux inhomogènes et absorbants si le déficit d'énergie n'est pas compensé.

Nous avons défini le milieu dans lequel le matériau évaporé va se propager, nous allons maintenant présenter la source d'évaporation et son système d'évaporation.

## 2.4 Canon à électrons



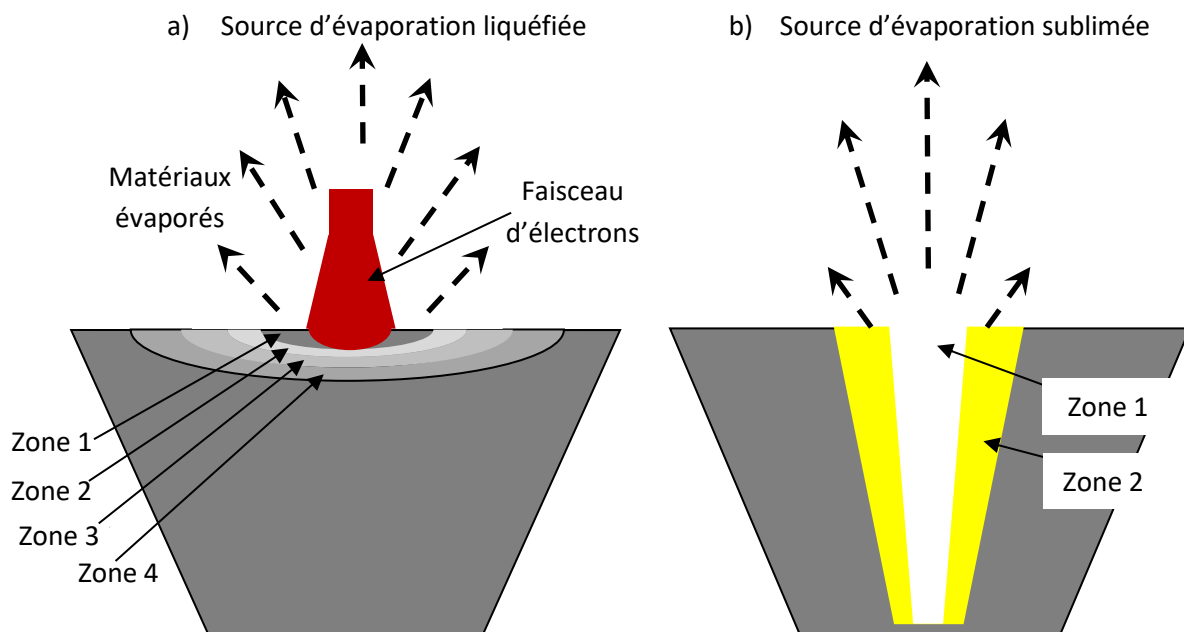
**Figure 49** : Photographie a) d'un canon à électrons avec un schéma b) de la déflexion du faisceau d'électrons à  $270^\circ$  [186] [187].

Le canon à électrons illustré sur la **Figure 49 a)** utilisé lors de l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons est un instrument qui génère un faisceau d'électrons à partir d'un filament de Tungstène chauffé à plus de  $2300^\circ\text{C}$ . Le flux d'électrons, généré par émission thermoélectronique (émission thermoionique, émission électronique), est accéléré grâce à une différence de potentiel de 6 kV à 10 kV selon les types d'instruments. Ces particules accélérées vont ensuite être déviées à  $270^\circ$  par un champ magnétique superposé comme montré sur la **Figure 49 b)**. Un système de contrôle par des potentiels électrostatiques permet de déplacer, concentrer ou dilater le faisceau d'électrons. Les électrons libres présents dans le filament de Tungstène vont pouvoir se déplacer vers la surface libre et si l'apport d'énergie par effet Joule est suffisant, ils pourront s'extraire du métal en suivant la loi de Richardson [188]. L'extraction des électrons du métal nécessite une énergie minimum appelée travail de sortie  $\Delta\Phi$ . Pour faciliter cette sortie de la surface du métal, le travail de sortie  $\Delta\Phi$  est abaissé grâce à l'application d'un champ électrique de plusieurs kV/cm. Les caractéristiques d'un filament de Tungstène comparées à une autre source d'émission électronique sont présentées sur le **Tableau 9**.

**Tableau 9** : Caractéristiques de deux sources d'émission d'électrons [189].

Matériau	Température de fonctionnement ( $^\circ\text{C}$ )	Densité de courant d'émission ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Brillance ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}$ )	Durée de vie (heures)	Travail de sortie $\Delta\Phi$ (eV)
Filament de Tungstène	2300 - 2500	1	$10^5$	10-1000	4,5
Pointe en $\text{LaB}_6$	1600 - 1700	40	$10^6$	> 1000	2,7

Les filaments de Tungstène sont des sources d'émission thermoélectronique privilégiées par les industriels dans les canons à électrons, du fait de leur faible coût vis-à-vis des autres sources. Ils ont une durée de vie relativement grande ainsi que le montre le **Tableau 9** et résistent aux fortes sollicitations mécaniques et thermiques. Enfin ils sont faciles à remplacer en cas de panne. *A contrario* les pointes en Hexaborure de Lanthane  $\text{LaB}_6$  sont plus performantes avec la plus grande émissivité électronique connue, mais elles souffrent d'un coût d'achat bien plus important et de conditions d'entretien et d'utilisation très contraignantes. En effet, elles s'oxydent rapidement, supportent peu les variations de pression brusques et nécessitent une pression de travail de  $10^{-6}$  mbar à  $10^{-7}$  mbar. Pour faire chauffer le filament de Tungstène, on fait passer un courant de quelques dizaines d'ampères à basse tension de 1 V à 5 V. L'effet Joule généré va porter la température du filament à une température comprise entre 2300 °C à 2500 °C comme indiqué dans le **Tableau 9**. La puissance émise par le filament de Tungstène du canon à électrons varie d'autant plus que le courant dans le filament varie. Les paramètres de canon à électrons sont propres à chaque matériau à évaporer. Ces paramètres de faisceau d'électrons sont directement liés au type de transition de phase que le matériau va subir avant d'être transformé en vapeur.



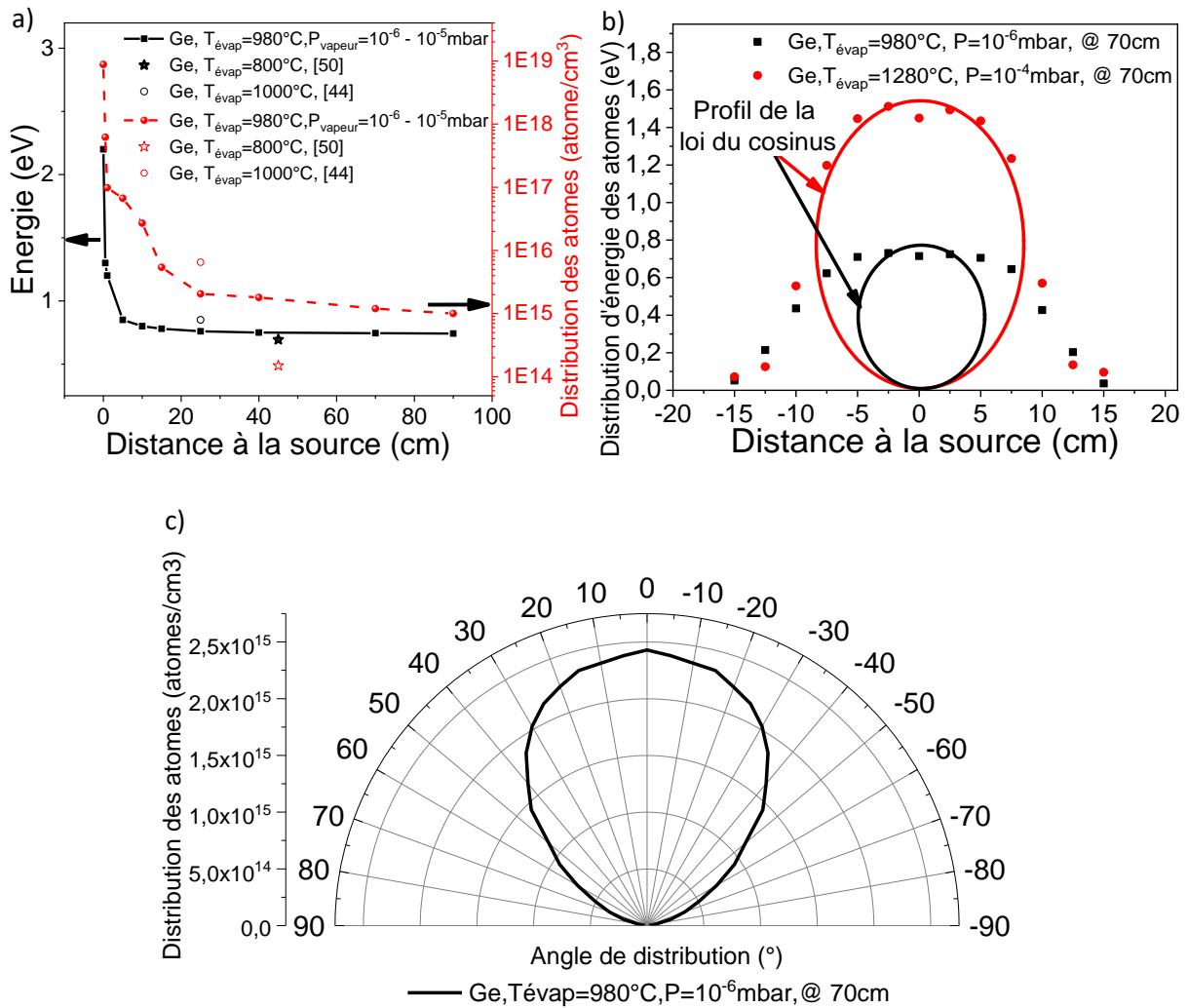
**Figure 50** : Schéma des sources d'évaporation liquéfiée a) et sublimée b).

La **Figure 50** représente schématiquement les deux types de sources d'évaporation par faisceau d'électrons que l'on peut rencontrer communément lors d'une évaporation sous vide par faisceau d'électrons. Les références [190] [191] [192] [193] présentent l'évolution de la compréhension des sources d'évaporation de 1970 à aujourd'hui. La source d'évaporation liquéfiée présentée dans la **Figure 50 a)** va se comporter comme une source à surface d'émission couplée à une source ponctuelle virtuelle. La source d'évaporation sublimée va avoir le comportement d'une source ponctuelle et virtuelle étendue. Pour la source à phase liquide, la *zone 1* est la zone en surchauffe  $T_{zone\ 1} \gg T_{fusion}$ , elle génère le cœur du cône d'évaporation de source ponctuelle et elle représente 75 % à 90 % de la distribution d'atomes évaporés selon le type de matériau chauffé. La *zone 2* est le siège de la détente thermique dans le matériau, cette zone de transition est l'interface liquide entre une zone surchauffée du matériau et une zone refroidie du matériau. La température de cette zone est telle que  $T_{zone\ 1} > T_{zone\ 2}$ , et elle possède une dimension souvent très faible de quelques épaisseurs de peau ce qui

représente quelques micromètres à quelques millimètres. Son existence est la résultante de l'application des lois de la thermodynamique et de la physique des milieux continus aux abords d'une discontinuité thermodynamique. La *zone 3* est la zone de transition de phase solide-liquide ou la température  $T_{zone\ 3} \approx T_{fusion}$ . La *zone 3* est en contact avec la *zone 4* qui est la zone solide refroidie par conduction thermique. La source d'évaporation sublimée quant à elle n'a que deux zones. Pour la source à sublimation illustrée dans la **Figure 50 b)**, la *zone 1* est le siège de la transition de phase solide-vapeur, l'effet de sillon formé par la sublimation va conduire à la création d'une pseudo-source ponctuelle juste au-dessus de la surface d'évaporation. La *zone 2* est en contact direct avec la *zone 1*, elle est la zone de refroidissement du solide. Les différences de dynamique des sources vont influencer directement sur les propagations des vapeurs de matériau et sur les homogénéités physiques et optiques des films minces.

Sur la base des travaux de simulation thermodynamique et d'évaporation de P. Aubreton [194], le calcul de l'énergie des atomes évaporés nécessite d'explicitier plusieurs points importants. Dans un premier temps, il faut réaliser le bilan thermodynamique de la source d'évaporation en définissant l'enthalpie  $H$  et l'enthalpie libre  $G$  de cette source selon les phases en présence. Dans le cas des travaux présentés ici, des phases liquides et des phases gazeuses avec des transitions de phase solide-liquide-gaz sont observées. Le bilan thermodynamique fait intervenir l'entropie, les chaleurs spécifiques des matériaux et les potentiels chimiques des matériaux associés à chacune des phases. Le bilan thermodynamique permet d'estimer la quantité d'atomes émis par la surface libre de la source en fonction de la température de la surface et l'énergie des atomes évaporés. La mise en place d'un modèle thermodynamique aussi complet et complexe est longue. Dans un deuxième temps, il faut calculer les distributions de densité et d'énergie, spatiales et angulaires des atomes évaporés lors de leur propagation de la source à la surface de condensation. En définissant la densité d'atomes d'évaporés, il est possible de déduire les profils de densité et d'énergie en fonction de la géométrie de la source d'évaporation et de la géométrie de l'enceinte. Pour chaque particule émise par la surface d'évaporation, il faut définir le point d'émission sur la source et tracer la distribution spatiale et angulaire de la densité d'atomes évaporés. Enfin, il faut calculer la vitesse des atomes évaporés sans oublier de prendre en compte les collisions éventuelles dans l'atmosphère résiduelle.

Notre source d'évaporation est une surface libre d'environ 4 cm de diamètre qui ne peut être assimilée à une source ponctuelle, hypothèse très souvent utilisée pour résoudre ce type de problème. Pour effectuer cette résolution, l'expression de l'émission de la source fait intervenir des intégrales doubles en coordonnées cylindriques (modèle 2D axisymétrique) couplées à la distribution des vitesses des particules évaporées. Le traitement exhaustif de ce problème n'étant pas le sujet principal de cette thèse, nous avons posé des hypothèses physiques et géométriques fortes. Considérer l'approximation des petits angles solides entre la source et substrat, simplifier l'effet des collisions à un facteur multiplicatif, faire l'approximation sur l'énergie totale interne des atomes évaporés en négligeant les potentiels chimiques faibles, réduire plusieurs termes dans les équations thermodynamiques de l'enthalpie, l'enthalpie libre et de transport, en fonction de leurs valeurs numériques comparées, ne sont que quelques-unes des hypothèses qui ont été posées pour alléger au maximum les calculs des ordres de grandeur de l'énergie des atomes évaporés ainsi que l'émission spatiale et angulaire de ces mêmes atomes évaporés. Nous avons estimé les ordres de grandeur des densités d'atomes évaporés en fonction de la distance à la source, l'énergie des atomes évaporés, les distributions spatiales et angulaires associées.



**Figure 51** : a) Évolution de la distribution d'énergie des atomes évaporés en fonction du diamètre de la source [194] [195] [196], b) Évolution de l'énergie des atomes évaporés en fonction de la distance source-substrat [194], c) Évolution de l'énergie des atomes évaporés en fonction de l'angle d'observation de la source [173] [194] [197] [198] [199].

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.51** a) présente l'estimation de l'énergie et la densité d'atomes d'une source de Germanium évaporée en fonction de la distance à la source obtenu à partir du modèle présenté plus haut [200]. La dissipation de l'énergie et la variation brutale de densité d'atomes évaporés observable sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.51** a) au voisinage de la source sont dues à la formation d'un système dynamique composé d'une couche limite de forte densité de l'ordre de  $10^{19}$  atomes. $\text{cm}^{-2}$  et forte énergie de quelques eV appelée couche de Knudsen. Cette couche est suivie d'une détente adiabatique dans le milieu raréfié au-dessus de la source. Les valeurs d'énergie et de densité des atomes que nous avons obtenues sont en accord avec la littérature. Les **Figures 51** b) et c) présentent les distributions spatiales d'énergie et angulaire de la densité d'atomes évaporés pour une source d'un diamètre de 4 cm. Nous avons évalué le flux d'évaporation  $\frac{dN_e}{A_e dt}$  grâce à la loi d'Hertz-Knudsen [173] [201] [202] :

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = a \times (2\pi m k_b T)^{-1/2} (p^* - p) \quad (6)$$

Où  $N_e$  est la densité d'atomes évaporés,  $dt$  est l'élément de variation de temps,  $a$  est le coefficient d'évaporation qui prend en compte la thermodynamique de la source et les propriétés physiques du matériau,  $m$  la masse de matériau évaporée en kg,  $k_b$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température de la source d'émission en K,  $p^*$  est la pression de vapeur saturante de la source à  $T^{\circ}_{source}$ ,  $p$  est la pression dans l'enceinte d'évaporation en mbar et  $A_e$  est la surface de la source d'évaporation en  $m^2$ .

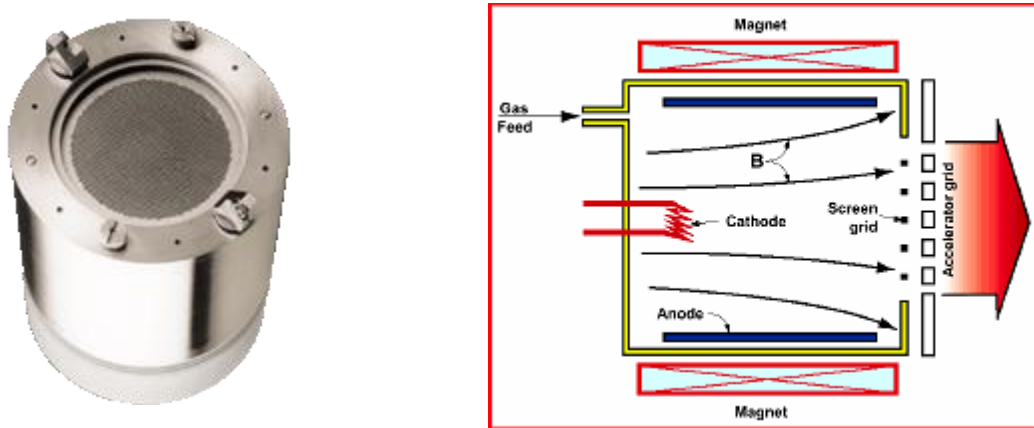
Dans les conditions les plus communes d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique, la pression de vapeur saturante du matériau évaporée est toujours très inférieure à la pression de dépôt, d'une à plusieurs décades. La loi du cosinus de Knudsen et l'étude de la géométrie de dépôt permettent de modéliser les distributions spatiales et angulaires du cône d'évaporation. Ces modèles peuvent être étudiés à l'aide d'outils développés dans la littérature : [203] [204] [205]. Ces références nous ont permis de définir la liste des hypothèses réductrices concernant l'expression de l'évaporation de la source, sur l'expression de la condensation sur le substrat ou sur la fonction géométrique 2D nécessaire au calcul. Les sources d'évaporation par faisceaux d'électrons produisent des vapeurs de matériaux ayant des densités d'énergie comprises entre 0,1 eV et quelques eV par atome. Les calculs d'ordre de grandeur que nous avons réalisés et présentés dans les **Figures 51 a), b), et c)** sont en accord avec la littérature citée dans les Figures pour les distributions d'énergie et angulaire, ainsi que pour les évolutions de la densité et de l'énergie des atomes évaporés le long de la distance source-substrat.

Un premier constat important nous permet de conclure que la quantité d'énergie des atomes évaporés est très faible au regard de l'énergie de liaison métallique ou covalente selon la structure du matériau à condenser, de l'ordre de 1 eV à 5 eV (100 kJ/mol à 500 kJ/mol), qui est nécessaire à la réalisation d'une phase solide amorphe ou cristalline. Dans ces conditions, sans apport d'énergie par d'autres moyens physiques (thermiques, radiatifs, mécaniques, etc.), le film mince aura des caractéristiques physiques, optiques et structurelles très différentes de celles du matériau d'origine. Pour combler ce déficit d'énergie dans le bilan de croissance de la couche mince, nous allons devoir apporter l'énergie manquante par l'utilisation d'une assistance à la croissance comme le chauffage du substrat ou une assistance ionique de compactage lors du dépôt. L'augmentation de la température de la source n'est pas un levier d'apport d'énergie intéressant, car l'effet de la couche de Knudsen au-dessus de la surface de la source et de la détente adiabatique vont réduire fortement son efficacité. De plus ce levier va également augmenter la vitesse de dépôt en proportion. Par conséquent cela augmente la densité des lacunes et des défauts responsables de la baisse des performances optiques et mécaniques de la couche mince. Nous allons maintenant discuter de l'assistance ionique de compactage et du flux d'ions.

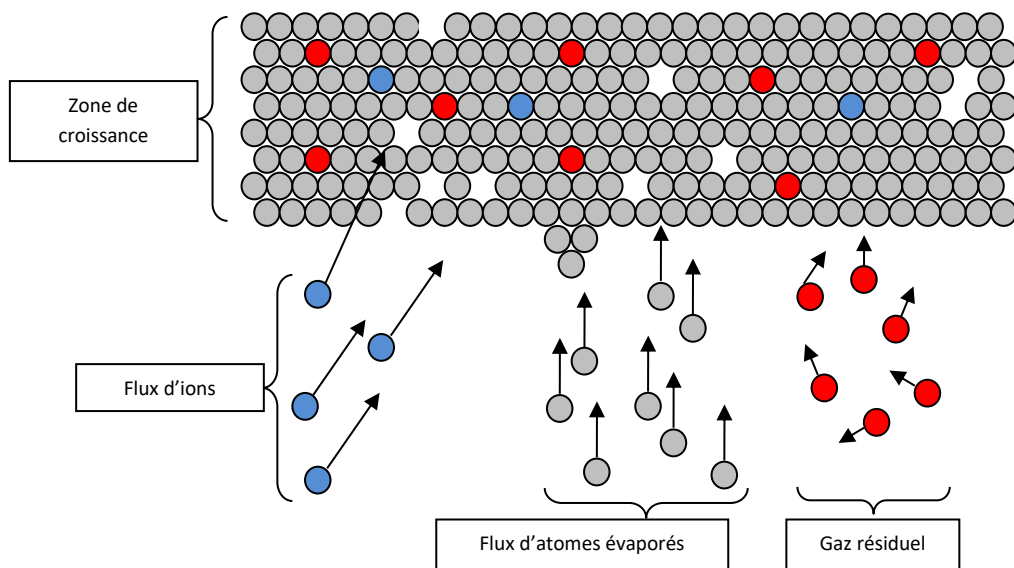
## **2.5 Assistance ionique**

L'évaporation sous vide par faisceau d'électrons est un procédé avantageux des points de vue de la mise en place, des vitesses de dépôt et de la robustesse des procédés, mais cette méthode souffre de plusieurs défauts. En effet, les couches minces déposées ont souvent un mauvais vieillissement et une compacité directement liée à la vitesse de dépôt de telle sorte que plus la vitesse de dépôt est grande, plus la compacité est faible. Les dépôts réalisés grâce à cette méthode sont aussi sujets à la contamination par l'atmosphère résiduelle dans l'enceinte, qui va produire une augmentation des contraintes mécaniques internes et une dégradation des caractéristiques optiques. Pour pallier ces problématiques, une aide à la croissance doit être employée. Nombre de techniques de dépôt de

couches minces utilisent des sources d'ions pour améliorer la qualité des films qu'elles réalisent, elles sont le plus souvent regroupées sous l'appellation « *Ion Assisted Deposition* » (IAD) [206] [207] [207] [208] [209]. Un faisceau d'ions est ajouté au système pour décontaminer, compacter et dans certains cas enrichir la couche mince. Le flux d'ions est généré par un canon à ions.



**Figure 52** : Photographie (à gauche) et représentation schématique (à droite) d'un canon à ions Kaufman à grille [210].



**Figure 53** : Représentation schématique de l'interaction ions – matière.

L'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique utilise un canon à ions [211] [212] [213]. Il existe une grande variété de sources de flux d'ions. Les plus utilisées de nos jours sont des sources d'ions End Hall, Kaufman RF ou bien Kaufman à grille illustrée sur la photographie de la **Figure 52**. Le flux d'ions dépend de plusieurs paramètres que nous allons expliciter. Le flux d'ions provient du plasma présent dans la chambre d'ionisation du canon à ions composée d'une cathode (filament de tungstène chauffé) et d'une anode (cylindre en métal conducteur) présents sur le schéma de la **Figure 52**. Plus la densité de particules ionisées sera importante dans le plasma, plus il sera possible d'extraire une grande quantité d'ions pour former le faisceau. Ensuite ces ions sont accélérés par une grille d'accélération. Cette grille produit deux effets, elle sélectionne les particules à extraire au voisinage de la grille de confinement du plasma et elle augmente l'énergie cinétique des particules. Il est admis que ce type de source d'ions produit un faisceau d'ions avec une distribution en énergie

répartie en deux populations. En effet, on compte une population d'ions très importante de faible énergie comprise entre 50 eV et 100 eV et une faible population d'ions de forte énergie, de l'ordre de quelques centaines d'eV. Cette faible énergie dépend de la tension d'accélération, de la distance d'extraction et de la densité d'ions dans le plasma. Pour observer l'efficacité du flux d'ions comme illustré sur la **Figure 53**, l'énergie  $E_{atome}$  par atome déposé est l'indicateur le plus approprié. Elle rend compte de l'impact énergétique du flux d'ions sur la densification de la couche mince. On peut exprimer en première approximation [214] [215] à l'aide de :

$$E_{atome} \cong E_{ion} \frac{\varphi_{ion}}{\varphi_{atome}} \quad (7)$$

Où  $E_{ion}$  est l'énergie moyenne des ions,  $\varphi_{ion}$  est le flux d'ions et  $\varphi_{atome}$  est le flux d'atomes évaporés.

$$\varphi_{atome} = R\rho \frac{N_{Avogadro}}{M} \quad (8)$$

Où  $R$  (pour Rate) est la vitesse de dépôt en  $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $N_{Avogadro}$  est la constante d'Avogadro,  $\rho$  est la masse volumique du matériau en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $M$  la masse molaire du matériau en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il est plus commode d'exprimer l'énergie par atome déposé en termes de rapport de taux d'arrivée des ions  $R_{ion}$  et des atomes évaporés  $R_{atome}$ .

$$E_{atome} \cong E_{ion} \frac{R_{ion}}{R_{atome}} \cong E_{ion} \frac{J_{ion}}{e \times R_{atome}} \quad (9)$$

Où  $e$  est la charge d'un électron,  $J_{ion}$  est la densité de courant d'ions en  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Enfin les taux d'arrivée de chaque particule s'expriment avec [216] :

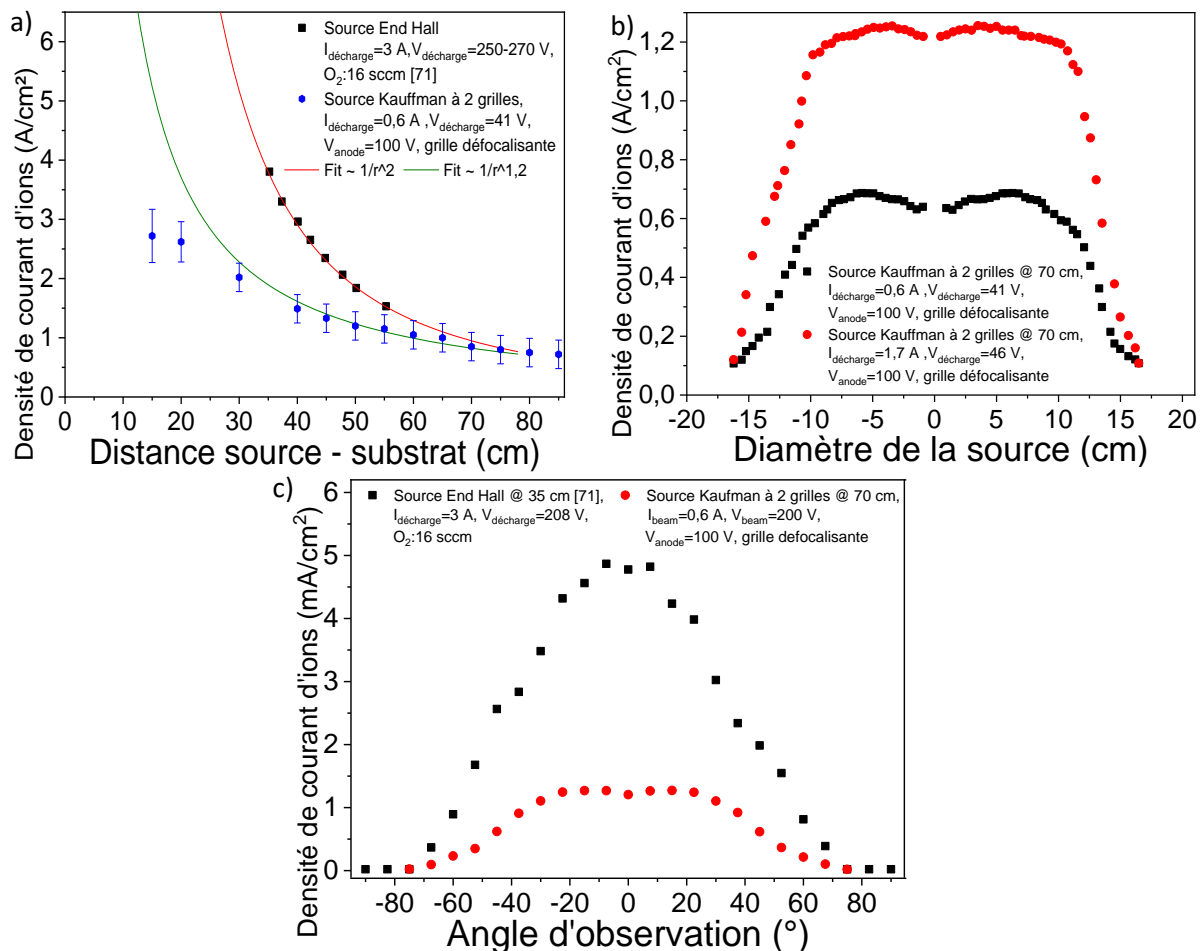
$$R_{ion} \cong \frac{J_{ion}}{1,60210^{-19}} \text{ en } \text{ion} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (10)$$

$$R_{atome} = \frac{R\rho N \cdot 10^{-8}}{1,66M \cdot 10^{-24}} \text{ en } \text{atome} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (11)$$

Où  $J_{ion}$  est la densité de courant d'ions en  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $N$  est le nombre d'atomes de la molécule considéré, 1 pour l'Argon et 2 pour l'Oxygène.

Pour déterminer l'efficacité de l'assistance ionique de compactage (IAD), la densité de courant d'ions  $J_{ion}$  ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) et l'énergie des atomes (eV) doivent être connues.

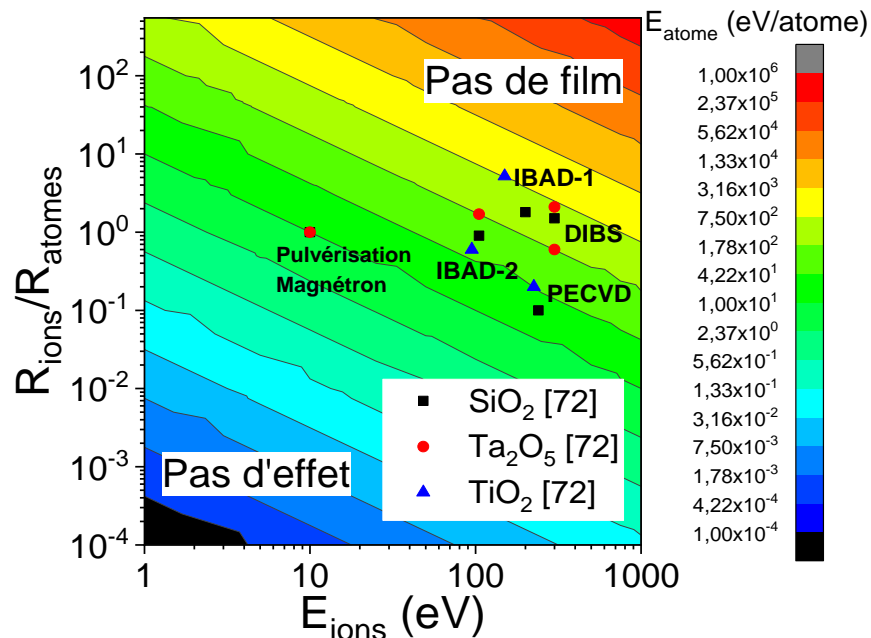




**Figure 54 :** a) Évolution de la densité de courant d'ions en fonction de la distance source-substrat au centre de la source d'ions, b) Évolution de la densité de courant d'ions en fonction du diamètre de la source de flux ionique, c) Évolution de la densité de courant d'ions en fonction de l'angle d'observation de la source ionique [214] [217] [218].

Nous avons estimé la densité de courant en fonction de la distance source-substrat à l'aide de la relation de Child-Langmuir [214] qui permet de calculer la densité de courant d'ions à la surface de la source. La documentation technique du canon à ions contient un catalogue des graphiques de densité de courant d'ions en fonction des divers paramètres (distance source-substrat, tension et courant d'anode, tension et courant de cathode, tension et courant de la grille d'accélération, pression de fonctionnement dans la chambre d'ionisation) de la source Kaufman [212] [219]. La **Figure 54 a)** présente l'évolution de la densité de courant d'ions en fonction de la distance à la source. L'évaluation de la densité de courant d'ions de  $0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $(75 \text{ cm} \pm 5 \text{ cm})$  du substrat est en accord avec les profils obtenus dans la littérature. La **Figure 54 b)** présente l'estimation de la distribution spatiale de densité de courant d'ions en convoluant les résultats de la **Figure 54 a)** avec le cône d'émission de la source d'ions déterminé grâce à la documentation technique de la source [217] [220]. Nous avons ensuite comparé nos résultats à la littérature. Les travaux de V. Marushka [214] sur une source d'émission d'ions End Hall et les nombreuses publications sur les sources Kaufman à grilles nous ont permis de contrôler et d'observer l'accord de nos calculs avec ces références. Une source Kaufman possède une grille de confinement et une grille d'accélération qui vont se comporter comme des filtres de transmission. La densité de courant d'ions totale [221] exploitable est majorée par la transmission de chacune des grilles de la source Kaufman comme montré sur les **Figures 52** représentées par un facteur

de transmission. De plus, nous avons réalisé ces estimations en ayant posé des hypothèses très fortes et simplificatrices. Nous avons négligé la divergence du faisceau chargé, la dissipation d'énergie liée à la formation de flux limite lors du transport, le rapport des ions sur les atomes neutres du flux, etc. Grâce à l'estimation de la densité de courant d'ions comme le présente la **Figure 54 a)** et l'estimation de la densité d'atomes évaporés illustré sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.51 a)**, nous pouvons déterminer l'efficacité de l'assistance de compactage (IAD) comme le montre la **Figure 55**.



**Figure 55** : Évolution de l'énergie par atome déposé en fonction de la variation des taux d'arrivée des ions, des atomes évaporés et de l'énergie des ions  $E_i$  [214] [222].

Acronymes de la **Figure 55** : IBAD, Ion beam assisted deposition ; DIBS, dual ion beam sputtering ; PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition.

La **Figure 55** permet d'évaluer l'efficacité et l'optimisation de l'assistance ionique utilisée comme aide à la croissance. Si l'énergie par atome déposé est trop importante, la couche mince est pulvérisée plus rapidement qu'elle ne croît. À l'inverse, si l'énergie par atome déposé est trop faible, l'assistance à la croissance sera sans effet lors de la croissance de la couche mince. Nous utiliserons cette figure pour présenter les optimisations et améliorations réalisées au cours de ces travaux de thèse dans le Chapitre III.

### Conclusion

Le canon à ions apporte plusieurs améliorations aux dépôts de couches minces. L'énergie des ions fait partie des apports d'énergie à la croissance suggérés au paragraphe 2.4 : p.88, cette énergie est répartie principalement entre de l'énergie cinétique transmise par les collisions avec la surface de croissance et de l'énergie d'activation chimique par l'arrachage d'électrons à la surface de croissance, ce qui va créer un réseau de liaisons pendantes favorables à la chimisorption et à la nucléation des adatoms. Ainsi cet outil d'assistance à la croissance permet d'augmenter la densité et d'améliorer les caractéristiques optiques d'indice de réfraction  $n$  et de coefficient d'extinction  $k$  du film mince.

### 3 Instruments de contrôle de dépôts *in situ*

#### 3.1 Microbalance à quartz

La microbalance à quartz ou « *Quartz Micro Balance* » est un système résonant de mesure de la quantité de matière déposée sur un cristal de quartz comme illustré sur la **Figure 56**. Un courant alternatif circule entre deux électrodes (en Or (Au) ou en Argent (Ag)) et met le quartz en vibration résonante. La balance mesure alors la variation de la fréquence de résonance du quartz. La fréquence d'oscillation  $\Delta f$  diminue lorsque l'épaisseur de matériau qui recouvre le cristal augmente selon l'équation de Günter-Sauerbrey [223] :

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 n}{S\sqrt{\mu\rho}} \Delta m \quad (12)$$

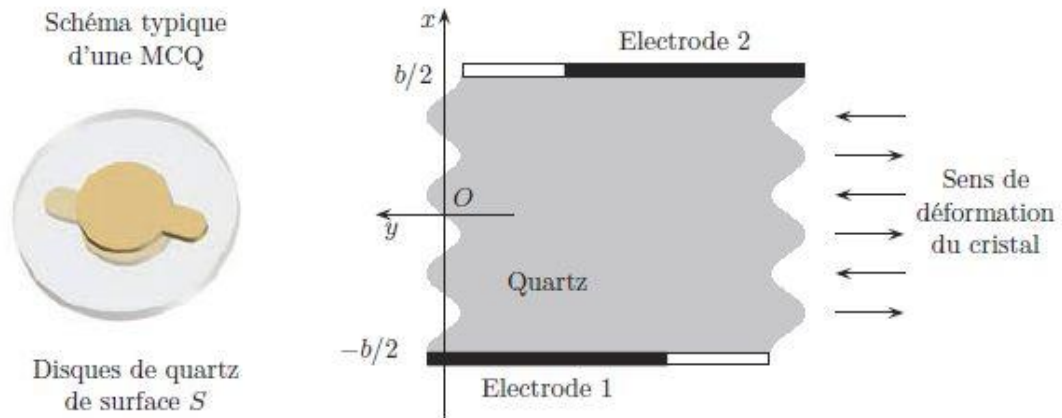
Où  $f_0$  est la fréquence fondamentale égale à 5 MHz ou 6 MHz selon le quartz de support,  $n$  est l'ordre harmonique,  $S$  la surface active du quartz en  $\text{cm}^2$ ,  $\mu$  le module de cisaillement du quartz égal à  $2,947 \cdot 10^{11} \text{ g.s}^{-2}.\text{cm}$ ,  $\rho$  la masse volumique du quartz égale à  $2,648 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\Delta m$  la variation de masse par unité de surface en  $\text{g/cm}^2$ . En connaissant la masse volumique théorique du matériau déposé  $\rho_m$ , l'épaisseur de la couche  $e_{cm}$  lors de la croissance est déduite grâce à :

$$m_{CM} = \rho_m S e_{CM} \text{ d'où } e_{CM} = \frac{m_{CM}}{\rho_m S} \quad (13)$$

Où  $m_{cm}$  est la masse réelle déposée sur le quartz en g,  $\rho_m$  est la densité du matériau déposé en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  $S$  la surface active du quartz en  $\text{cm}^2$  et  $e_{cm}$  l'épaisseur de la couche mince en cm. On asservit alors la vitesse de dépôt grâce à la microbalance à quartz en agissant directement sur la vitesse d'évaporation par la régulation de la puissance du canon à électrons. L'erreur de mesure d'épaisseur d'une microbalance à quartz varie de l'ordre d'un pourcent pour les couches très minces à quelques pourcents pour les couches épaisses. Il est possible avec l'équation (12) de déterminer la sensibilité du capteur est exprimée [224] [225] :

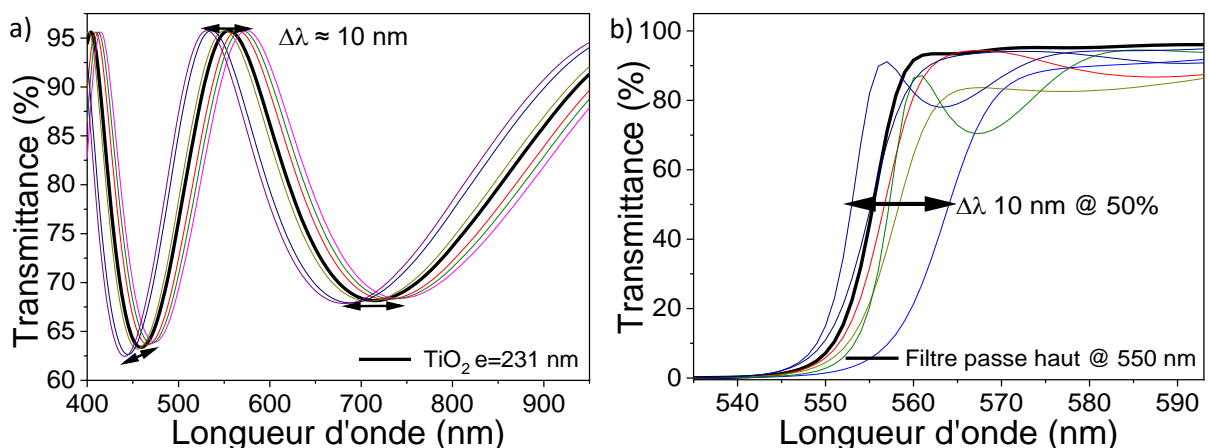
$$\Delta m = -\frac{\Delta f}{C_{QCM}} \quad (14)$$

Où  $\Delta m$  la variation de masse par unité de surface en  $\mu\text{g.cm}^{-2}$ ,  $\Delta f$  la variation de résonance en Hz et  $C_{QCM}$  est la constante de sensibilité de la micro balance [226]. Pour un quartz à la température ambiante, le facteur de sensibilité  $C_{QCM}$  est  $56,6 \text{ Hz.}\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ .



**Figure 56** : Microbalance à quartz **MCQ** classique et le schéma de principe associé [226].

L'erreur de contrôle sur la microbalance à quartz a un impact direct sur la réponse optique des couches minces et des filtres optiques. La **Figure 57** présente l'effet de l'erreur de pesée sur les spectres en transmission de couches minces de  $\text{TiO}_2$  de 231 nm et des filtres optiques passe-bande dans le Visible réalisés en  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composé de 40 couches minces, en considérant une erreur relative de  $\pm 5\%$  sur le contrôle de l'épaisseur déposée.



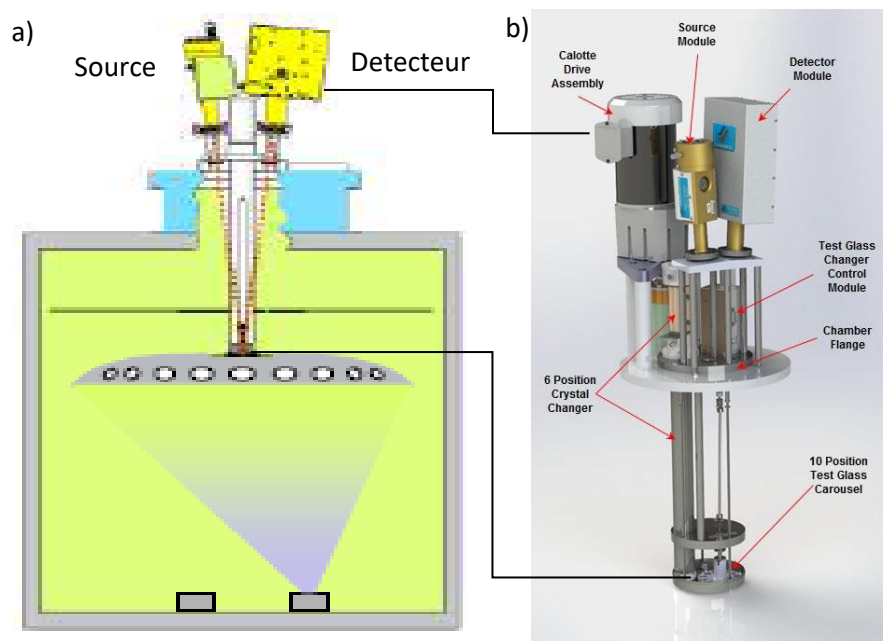
**Figure 57** : Spectres en transmittance  $T$  % de 7 essais en dégradé de couleurs avec des erreurs de  $\pm 5\%$  du contrôle de l'épaisseur par **QMB** sur la réponse spectrale d'une monocouche en noir (a) et d'un filtre optique passe-bande en noir (b) [160] [162].

L'influence de la dérive d'épaisseur déposée sur la réponse spectrale est évidente sur les **Figures 57 a)** et **b)**, des variations de longueurs d'ondes et de seuil de transmission sont en effet alors observables. Enfin, le décalage de quelques dizaines de nanomètres du front du filtre passe-haut visible sur la **Figure 57 b)** met bien en lumière l'impact de l'accumulation des erreurs de contrôle d'épaisseur. Pour remédier à cette dérive, il faut calibrer la microbalance à quartz et appliquer un facteur de compensation à chaque dépôt de couche mince.

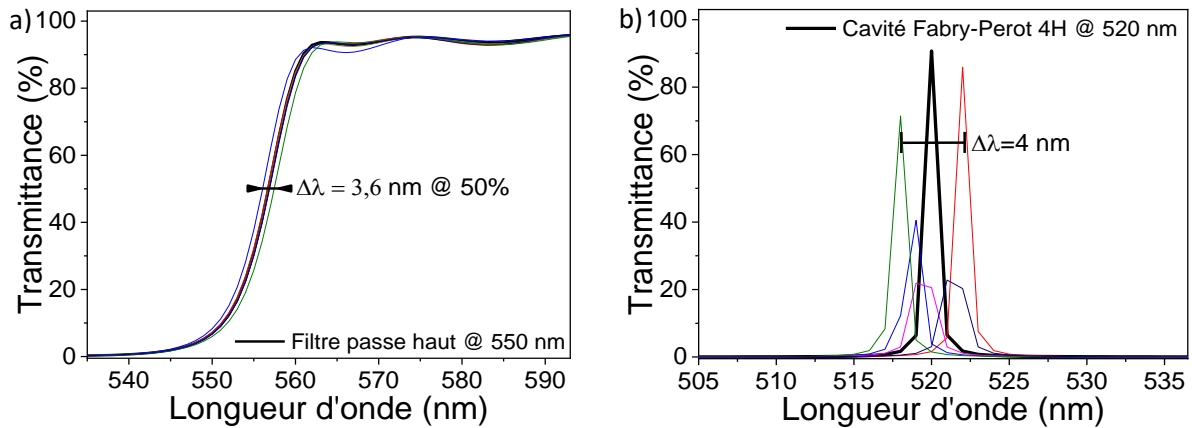
### 3.2 Système de contrôle optique in situ

Contrairement à la microbalance à quartz qui contrôle l'épaisseur physique par une variation de fréquence de résonance, le contrôle optique *in situ* mesure l'épaisseur optique  $ne$  de la couche mince

au cours du dépôt. La **Figure 58 b)** présente un système de contrôle optique de la marque Intellemetrics OMS qui permet de suivre les dépôts de couche mince grâce à la mesure de la réflexion d'un faisceau sur un substrat de référence à une longueur d'onde de contrôle  $\lambda_0$ . Il est appelé système de contrôle optique monochromatique, car pour chaque couche mince que l'on souhaite déposer, il faut sélectionner une longueur d'onde de suivi  $\lambda_0$ . Pour des filtres plus complexes qui contiennent des couches d'épaisseur variant de 15 nm à 300 nm et nécessitant une très faible marge d'erreur avec  $\Delta e/e < 1\%$  et  $\Delta n/n < 1\%$ , le contrôle de dépôt par microbalance à quartz devient insuffisant. Les erreurs de dépôt de l'ordre de quelques pourcents ne sont plus acceptables. Le contrôle optique in situ illustré sur les **Figures 58 a)** et **b)** permet d'améliorer la robustesse et la justesse des réalisations par le phénomène de « compensation de l'épaisseur optique ». La compensation de l'épaisseur optique  $n \cdot e$  est la correction, au cours du dépôt, des légères fluctuations de l'épaisseur optique  $\Delta(n \cdot e) \approx f(\Delta n, \Delta e)$  associées aux variations de la vitesse d'évaporation en  $\text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$ , du cône d'évaporation de flux de matière ou aux variations de contamination lors de la croissance. La répétabilité et la précision des dépôts de filtres optiques sont alors accrues par rapport à la technique de contrôle par microbalance à quartz. Pour contrôler chaque couche mince, l'instrument est doté d'un carrousel rotatif contenant 8 verres borosilicate crown ou verres de BK7 qui servent de substrat de contrôle en réflexion de dépôt. La calibration en réflexion de ces verres témoins est à  $(8,4\% \pm 0,1\%)$  en réflectance soit environ 4% de réflectance par face du verre de BK7. La position du verre témoin de contrôle est au centre de l'axe de rotation du porte-substrat rotatif, il peut être considéré comme étant placé au centre de l'enceinte.



**Figure 58** : a) Représentation schématique de la disposition du système de contrôle optique en réflexion, b) Représentation en 3 dimensions du dispositif présent dans le bâti de dépôt Leybold 1100 [160] [227].

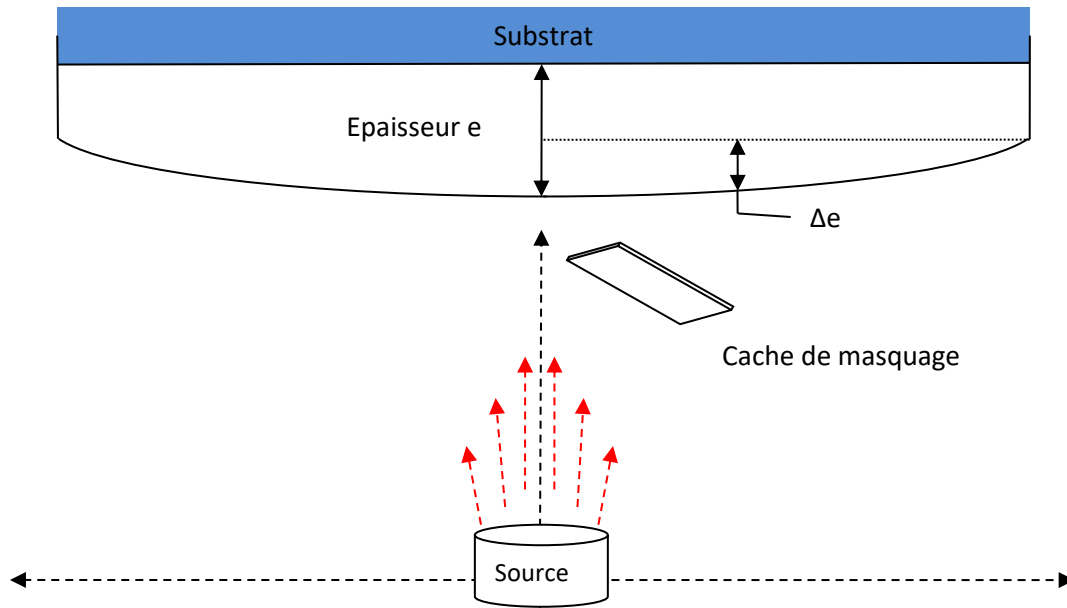


**Figure 59** : Spectres de transmittance avec des erreurs de  $\pm 1\%$  du contrôle de l'épaisseur par contrôle optique *in situ* sur les réponses spectrales d'un filtre passe-bande a) et d'une cavité Fabry-Perot b) [162] [228].

Par comparaison avec le contrôle d'épaisseur par microbalance à quartz, le contrôle optique *in situ* non seulement réduit grandement les erreurs d'épaisseur, mais il amortit aussi les variations d'indice de réfraction. Cette observation n'est pas évidente sur des couches minces d'épaisseur fine, mais elle se voit nettement mieux sur des épaisseurs de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. L'effet sur la réponse spectrale d'un filtre optique complexe est un très bon exemple. En comparant la **Figure 59 a)** et la **Figure 57 b)**, le front du filtre passe-bande est moins décalé dans le cas d'un contrôle optique de dépôt *in situ*. La **Figure 59 b)** montre toutefois que pour certains types de filtres optiques comme les cavités Fabry-Perot, l'erreur typique de 1% d'un système de contrôle optique *in situ* produit des décalages de longueur d'onde néfaste sur la réponse spectrale de la cavité Fabry-Perot. Le même effet existe pour la réalisation des filtres de Notch qui sont considérés comme les filtres inverses des cavités Fabry-Perot. Le système de contrôle optique *in situ* équipe le bâti de dépôt de couches minces pour le domaine **UV-VIS-PIR**.

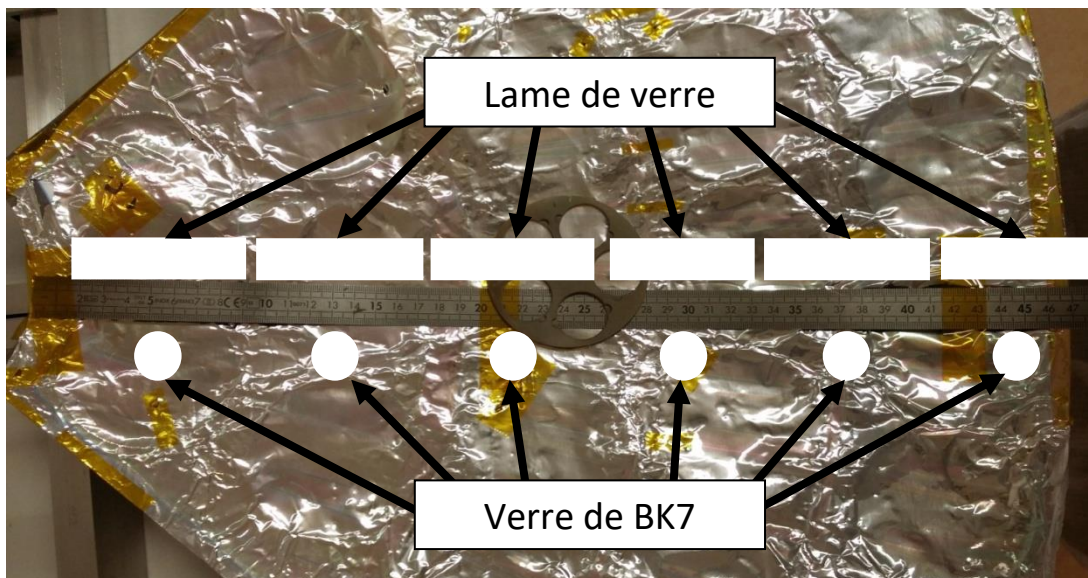
### **3.3 Homogénéité de dépôt**

Une machine d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique est un système dimensionné avec une géométrie et une infrastructure particulière. Les flux de particules, atomes, ions et gaz résiduels, ont des positions repérées dans l'espace. Il est nécessaire d'étudier en amont les homogénéités d'épaisseur et d'indice de réfraction résultant de ces aspects géométriques. Les substrats sont disposés sur un porte-substrat rotatif à quelques dizaines de centimètres des sources. Le porte-substrat rotatif est une calotte hémisphérique centrée sur l'axe de l'enceinte cylindrique du bâti. Les formes spatiales et angulaires du cône d'évaporation présenté sur les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.51 b)** et c) vont produire un film mince d'épaisseur variable le long de la surface du substrat comme illustré sur la **Figure 60**, mais aussi et surtout le long du porte-substrat rotatif. L'uniformité spatiale d'un film mince est très largement étudiée dans la littérature [4] [229] [230] [231].

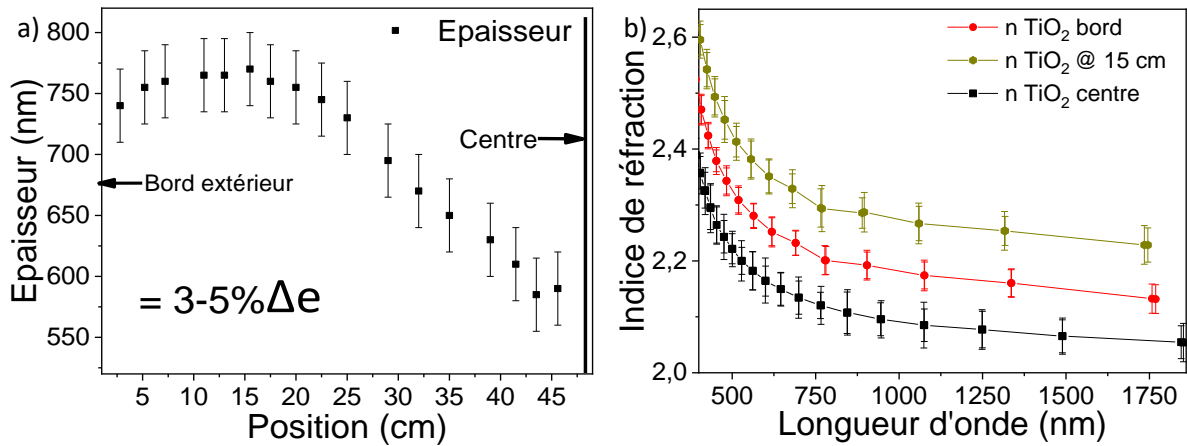


**Figure 60** : Représentation schématique de la variation typique de l'épaisseur du dépôt sur un substrat.

Le porte-substrat rotatif mis en place dans les machines de dépôt permet de réduire la variation d'épaisseur  $\Delta e$  grâce à la fréquence de rotation et à l'angle solide entre la source et le substrat, induit par la forme en calotte sphérique. La dernière solution retenue pour réduire au minimum la variation d'épaisseur est la mise en place d'un masque de dépôt [232] [233] dans le cône d'évaporation comme illustré sur la **Figure 60**. La **Figure 61** présente les dispositions des témoins pour évaluer l'homogénéité d'épaisseur et d'indice de réfraction sur un quartier du porte-substrat rotatif.



**Figure 61** : Photographie de la disposition des verres destinés aux études d'homogénéité d'épaisseur et d'indice de réfraction le long du porte-substrat rotatif.



**Figure 62** : a) Évolution de la dispersion d'épaisseur en fonction de la position sur le porte-substrat, b) Évolution de l'indice de réfraction  $n$  du  $\text{TiO}_2$  en fonction de la position sur un porte-substrat, incertitude  $\Delta n \approx 1\% - 2\%$  estimée avec l'équation 23 §4.2, p.37.

La **Figure 62 a)** présente la dispersion d'épaisseur typique en fonction de la position du substrat dans le bâti de dépôt de couche mince par évaporation sous vide avec une assistance ionique dans la machine de dépôt Leybold 1100 présenté sur la **Figure 40**. Le canon à électrons est très excentré, ce qui explique la position du maximum d'épaisseur déposée à 15 cm du bord du porte-substrat sphérique. Une dispersion d'indice de réfraction sur le substrat et le long du porte-substrat est observable [234]. Aux extrémités du flux d'évaporation, le film condensé sera moins dense. Cette variation de densité va avoir un effet direct sur les caractéristiques optiques du matériau comme montré sur la **Figure 62 b)** [235].

Nous avons vu jusqu'ici toutes les particularités d'une machine d'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique. Le paragraphe suivant présente les surfaces de condensation des couches minces utilisées lors de ces travaux. La réussite, et la reproductibilité des propriétés d'un dépôt sont autant conditionnées par le milieu d'évaporation, les sources présentes dans le milieu, que par la surface de condensation où le film va croître. Les substrats jouent un rôle majeur autant sur le plan du domaine optique présenté sur la **Figure 63** pour lequel le filtre est prévu, que sur les performances optiques et physiques du filtre (propreté, type, taille, position, etc.). Nous pouvons classer les substrats en fonction de leurs domaines de transparence.



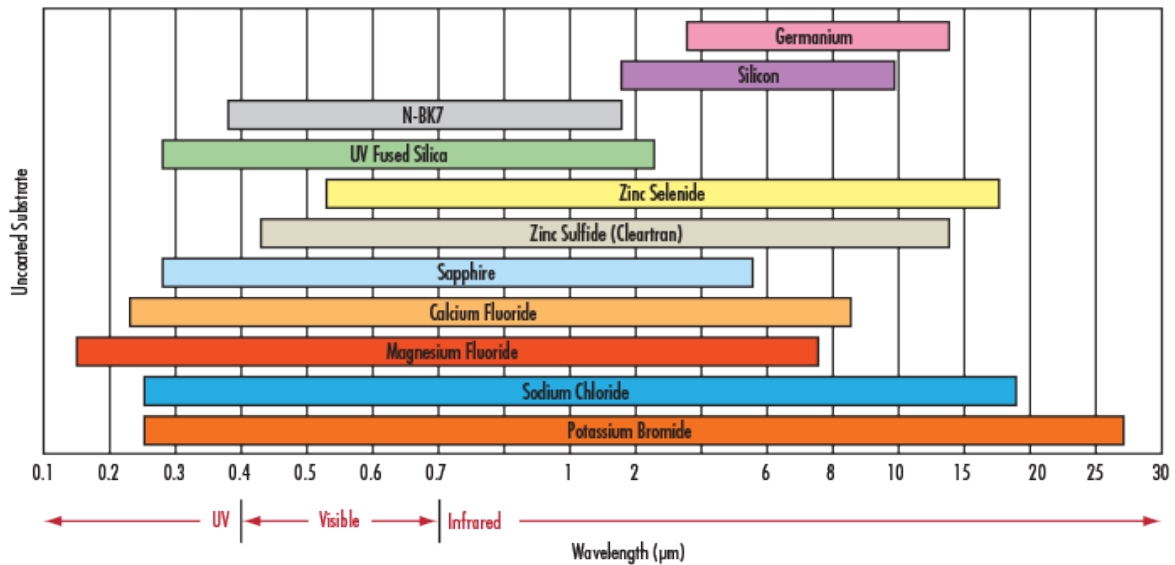


Figure 63 : Diagramme représentant le domaine de transparence de plusieurs matériaux [236].

### 3.4 Substrats utilisés dans les domaines UV-VIS-PIR [0,3 µm – 2 µm]

Plusieurs types de matériaux sont employés dans la gamme de longueur d'onde allant de 0,3 µm à 2 µm comme illustré sur les **Figures 64**. La diversité et la complexité des applications dans les domaines UV-VIS-PIR nécessitent parfois d'étudier les réponses optiques de la fonction voulue sur plusieurs types de substrats différents présentés sur les **Figures 64 a) et b)**.

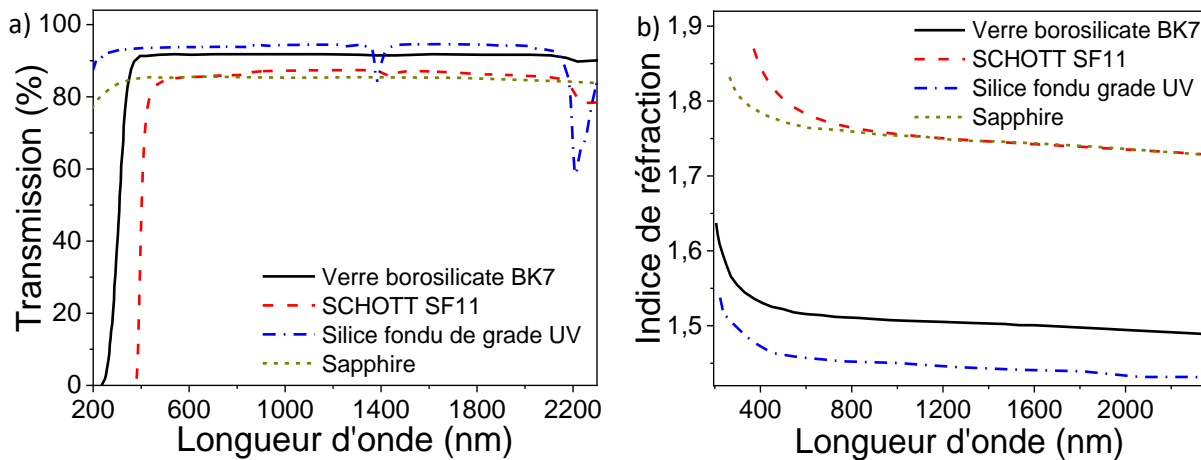


Figure 64 : a) Spectres de transmission de divers verres utilisés comme substrat [23], b) Indice de réfraction des verres utilisés comme substrat [237].

Nous avons fait le choix d'utiliser, pour les dépôts dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge, des substrats de verres de la famille des borosilicates. Les verres de la famille des borosilicates sont, d'après la **Figure 64**, des bons candidats pour caractériser des couches minces dans l'UV-VIS-PIR avec un coût moindre. En particulier, le BK7 est le substrat de verre optique le plus utilisé pour réaliser des applications dans les domaines proche UV, visible et infrarouge. Sa grande homogénéité, sa faible porosité et sa facilité de préparation en font un bon matériau pour l'étude optique sur le domaine de 250 nm à 2000 nm. Le verre de BK7 est toutefois sensible à la température, et n'est pas recommandé lorsque celle-ci peut influencer sur les performances du revêtement en couches

minces ou du filtre optique comme dans le cas des miroirs de précision sous flux laser intense. Les caractéristiques optiques et physiques du verre BK7 sont résumées dans le **Tableau 10** :

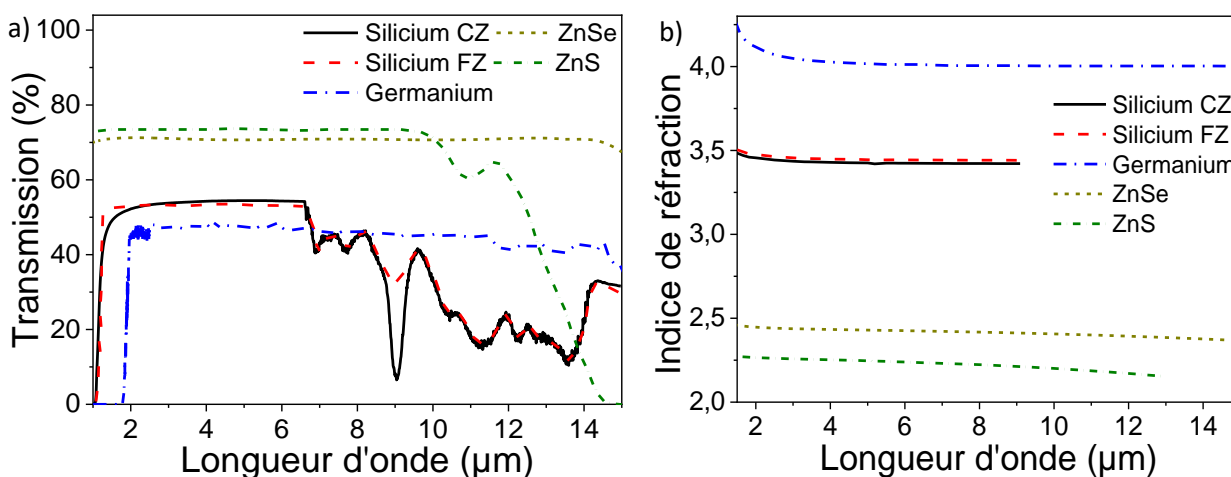
**Tableau 10** : Caractéristiques du verre de borosilicate crown BK7 [238].

	Indice de réfraction n (250-2200 nm)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	Température max d'utilisation (°C)	Perte optique en réflexion (Par face)	Nombre d'Abbe
BK7	1,51 ± 0,02	2,46	8,30	557	4,1 ± 0,05 %	64,20

Nous avons aussi utilisé, à côté des verres du type BK7, des lames de verres borosilicates de laboratoire de dimensions 76 mm par 25 mm pour effectuer l'analyse de l'homogénéité d'épaisseur et d'indice de réfraction le long du porte-substrat rotatif dans chaque machine (cf. *paragraphe 3.3, p.97*).

### 3.5 Substrats utilisés dans le Moyen Infrarouge [2 µm – 15 µm]

Le nombre de matériaux pouvant faire office de substrat ou de matériau de films minces se réduit drastiquement quand on s'intéresse aux revêtements des monocouches et aux filtres optiques dans le moyen infrarouge, comme le montre la **Figure 65**. Les matériaux semi-conducteurs comme le Silicium, le Germanium, le Phosphore d'Indium ou le Nitrure de Gallium sont de bons candidats. Il est aussi commun d'utiliser des matériaux fluorés comme le Fluorure de Baryum (BaF<sub>2</sub>) ou le Fluorure de Calcium (CaF<sub>2</sub>) ou bien encore des matériaux tels que le Sulfure de Zinc (ZnS) ou le Séléniure de Zinc (ZnSe). L'inconvénient de ces matériaux réside dans le fait que certains d'entre eux comme le Tellurure de plomb (PbTe) ou le Fluorure de Thorium (ThF<sub>4</sub>), sont considérés comme **Cancérogènes**, **Mutagènes**, **Radioactif** ou toxique pour la **Reproduction (CMR - directive européenne RoHS)**. D'autres sont sensibles à la contamination de l'atmosphère, hygroscopiques ou sensibles aux chocs thermiques, comme le BaF<sub>2</sub> et le CaF<sub>2</sub>. Enfin, ils peuvent posséder des propriétés physiques parfois peu avantageuses. Ainsi le ZnS et le ZnSe ont une forte dilatation thermique. C'est pourquoi nous nous limiterons, dans le cadre de cette thèse, aux substrats de Germanium et de Silicium.



**Figure 65** : a) Spectres de transmittance de divers matériaux utilisés comme substrat, b) Évolution de l'indice de réfraction des divers verres utilisés comme substrat, les spectres de transmission sont dans les références suivantes: [239] [240] [241] [242] [243] [244] [245].

#### 3.5.1 Silicium

Pour des applications optiques de 1,5 µm à 15 µm (**MIR**) et les mesures au microscope électronique à balayage, nous avons décidé d'utiliser des échantillons de Silicium 15 mm par 15 mm

clivés à partir d'un wafer de Silicium <100> poli des deux faces type « Czochralski » dopé P comme montré sur la **Figure 65**. L'écriture <XXX> fait appel à l'orientation de la structure cristalline du matériau, ici le Silicium qui a est une structure cubique à faces centrées d'orientation préférentielle <100> et cette notation sera employée tout au long de ce manuscrit.

Le Silicium est un matériau de choix pour réaliser des dépôts optiques dans le moyen infrarouge, car il possède un domaine de transparence d'intérêt de 1  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$ . Il existe sur le marché trois catégories de wafer de Silicium qui sont optimisées en transmission dans le domaine du moyen infrarouge. Ce type de wafer est obtenu par la technique de croissance Czochralski qui consiste à faire croître le barreau de Silicium à partir d'un bain fondu de Silicium à 1450 °C et d'un germe qui est plongé puis retiré très lentement (quelques mm/heure). Les caractéristiques du Silicium CZ sont présentées dans le **Tableau 11**. Le procédé s'effectue sous atmosphère inerte d'argon ou d'azote. On trouve aussi le Silicium dit '*Float Zone*', FZ-Si comme illustré sur les **Figures 65 a)** et **b)** et décrit dans le **Tableau 11**. La technique *Float Zone* se combine avec la technique de croissance Czochralski. Une fois le barreau tiré du bain de Silicium par le procédé Czochralski, il est chauffé grâce à une boucle radiofréquence. Le procédé de *Float Zone* va réduire, par migration vers les bords et dégazage, les impuretés (Carbone, Oxygène et Azote) présentes dans le barreau de Silicium. C'est la tension de surface qui maintient l'intégrité du barreau lors du chauffage ce qui limite la taille du wafer de Silicium **FZ** à 150 mm (6 pouces). Et enfin le Silicium **HRFZ** pour *High Resistivity Float Zone* présenté dans le **Tableau 11**. Le Silicium sous forme de wafer est composé d'atomes de Si, d'atomes dopants et de contaminants résiduels d'oxygène, de carbone, ou d'azote. Le dopant peut être par exemple du Bore pour un dopage du type P, du Phosphore ou de l'Antimoine pour un dopage de type N, etc.

**Tableau 11** : Tableau récapitulatif des propriétés des différents wafers de Silicium accessibles dans le commerce : [246] [247] [248] [249].

	Indice de réfraction $n$ (1 $\mu\text{m}$ - 8 $\mu\text{m}$ )	Densité ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Bande interdite $E_g$ (eV)	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Concentration en Oxygène (particle. $\text{cm}^{-3}$ )
Silicium CZ	3,45 $\pm$ 0,03	2,329	1,11	$\sim$ 0,1-1,5 (N ou P)	1017-1018
Silicium FZ	3,44 $\pm$ 0,01	2,329	1,12	1-10 (N ou P)	1016
Silicium HRFZ	3,417 $\pm$ 0,01	2,329	1,12	10-10000 (N ou P)	1015

Le Silicium possède des bandes d'absorption multiphonons réparties sur tout le spectre de 1  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  selon les contaminants et les dopants qu'il possède.

### 3.5.2 Germanium

Le Germanium est à la fois un bon candidat comme substrat et un bon matériau d'indice fort pour réaliser des couches minces et des filtres optiques. Nous avons utilisé des fenêtres de Germanium de 1 mm d'épaisseur et de 25 mm de diamètre, polies sur les deux faces, pour réaliser des films optiques dans le moyen infrarouge. L'indice de réfraction du Germanium massif est connu comme ses caractéristiques en transmission et réflexion présenté sur les **Figures 65 a)** et **b)**. Les caractéristiques optiques et physiques du Germanium sont résumées dans le **Tableau 12**.

**Tableau 12** : Caractéristiques du Germanium [238] [250].

	Indice de réfraction $n$ (1800-15000 nm)	Densité ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Perte optique en réflexion par face	Résistivité massive ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )
Ge	4,00 $\pm$ 0,04	5,323	6	36 %	5-40

Le Germanium possède une bande interdite d'absorption électronique  $E_g$  de 0,62 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 1,85  $\mu\text{m}$ . À la surface des substrats de Germanium, il est courant d'observer une faible couche atomique de  $\text{GeO}_2$  qui correspond à l'oxydation du semi-conducteur. Elle est similaire à la couche d'oxyde  $\text{SiO}_2$  qui se forme à la surface des substrats de Silicium.

### **3.6 Conclusion sur les substrats**

Les connaissances optiques et structurales des substrats sont d'une importance capitale pour la réussite des dépôts dans la fabrication des filtres optiques. Cet aspect important sera présenté tout au long de ce manuscrit, au travers de la méthode de détermination des caractéristiques optiques des couches minces et des filtres optiques, mais aussi au travers de la qualité physique des films réalisés comme ceux cités dans les paragraphes *Chapitre I : §4.3, p.4 et Chapitre II : §5.3, p.109*.

## **4 Préparation des substrats**

Les substrats doivent être préparés et nettoyés afin d'éliminer un maximum des contaminants à leur surface qui pourraient affecter la qualité des couches minces lors du dépôt.

En salle de préparation, les actions suivantes sont effectuées :

- Nettoyage par brossage à l'aide d'un détergent commercial DECON 90 dilué à 0,5 % à la température de 140 °C. Le DECON 90 [251] est un agent de nettoyage tensioactif et décontaminant, pour les applications médicales, industrielles spécialisées et de laboratoire. Il est fourni sous forme liquide concentré, il doit être dilué pour être employé.

- Rinçage avec de l'eau désionisée,
- Séchage sous un jet d'azote,
- Vérification de l'aspect et des défauts de surface à l'œil nu avec une lumière blanche dans un environnement noir (une boîte noire).

Dans le bâti de dépôt, nous effectuons :

- Dégazage lors du pompage primaire à 250 °C,
- Dégazage lors du pompage secondaire à 150 °C pendant 1h,
- Nettoyage ionique (*Ion Beam Pre-Cleaning (IBPC)*) sous gaz neutre ou réactif d'argon ou azote/oxygène pendant 10 minutes avant le dépôt.

## **5 Matériaux utilisés pour réaliser les films minces et les filtres optiques multicouches**

Nous utilisons sept matériaux différents pour nos dépôts présentés dans le **Tableau 13**. Ils sont répartis en deux groupes, les matériaux utilisés pour le domaine **UV-VIS-PIR** [0,3  $\mu\text{m}$  – 2  $\mu\text{m}$ ] et les matériaux utilisés pour le domaine moyen infrarouge [2  $\mu\text{m}$  – 15  $\mu\text{m}$ ] en fonction des domaines spectraux d'applications pour réaliser ces travaux de thèse. Les critères de sélection sont : l'indice de réfraction  $N=n-ik$ , où  $n$  est la partie réelle de l'indice de réfraction et  $k$  la partie imaginaire, le domaine de transparence et la capacité à déposer le matériau.

**Tableau 13** : Tableau des caractéristiques des matériaux utilisés dans ces travaux. En **bleu**, le domaine UV-VIS-PIR [0,3  $\mu\text{m}$  – 2  $\mu\text{m}$ ], en **rouge** le domaine moyen infrarouge [2  $\mu\text{m}$  – 15  $\mu\text{m}$ ]

Matériaux	Domaine	Granularité (mm)	Pureté	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Bande de transparence ( $\mu\text{m}$ )	Marque
SiO <sub>2</sub>	UV-VIS-PIR	1-5	99,99%	2,648	0,18-2,2 (3 $\mu\text{m}$ pour le PIR)	Umicore
TiO <sub>2</sub>	UV-VIS-PIR	1-3	99,9%	4,26	0,4-5	Umicore
Hf métallique	UV-VIS-PIR	1 (Cylindre)	99,99%	13,31	/	Umicore
Germanium	MIR	3-6	99,998%	5,4	1,8-23	CODEX international
ZnS	MIR	Cristaux : 1-3 Pastille 12	99,99%	4,1	0,35-14,5	NEYCO
MgF <sub>2</sub>	MIR	1-4	99,999%	3,18	0,12-8,5	Umicore
BaF <sub>2</sub>	MIR	1-4	99,999%	4,893	0,1-11,5	Umicore

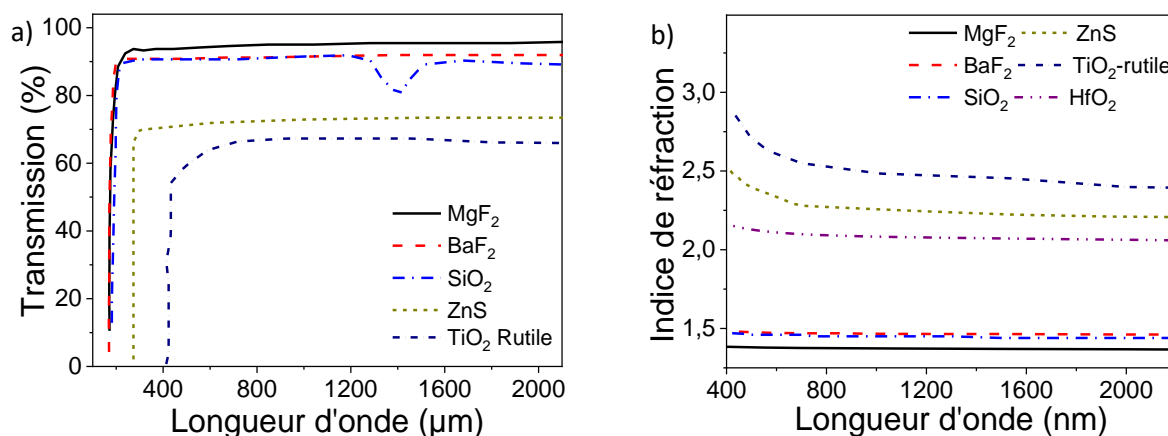
Les fiches techniques standard de ces matériaux [252] [253] permettent de définir des conditions générales de dépôt et des indices de réfraction de référence. La température de la source à la pression de dépôt est une information importante qui sera utile lors des discussions des résultats obtenus au cours de cette thèse. On peut noter quelques remarques des fournisseurs sur chaque matériau [254] :

- Le **Dioxyde de Titane** (TiO<sub>2</sub>) et le **Dioxyde de Silicium** (SiO<sub>2</sub>) sont sous-stœchiométrique en oxyde lorsqu'ils sont évaporés, ils doivent être enrichis par l'ajout d'oxygène soit dans une atmosphère riche en O<sub>2</sub>, soit par le biais d'un flux de compactage ionique.
- Le **Dioxyde d'Hafnium** (HfO<sub>2</sub>) est obtenu par oxydation lors de l'évaporation de l'Hafnium métallique sous flux de compactage ionique d'O<sub>2</sub> et sous atmosphère riche en O<sub>2</sub>.
- Les films de **Germanium** (Ge) homogènes et denses sont obtenus par évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance de compactage ionique.
- Le **Sulfure de Zinc** (ZnS) doit être dégazé avant dépôt pour éviter les oxydations en ZnO et SO<sub>2</sub>. La température du substrat a un effet majeur sur l'adhérence et la qualité optique du matériau. Le flux de compactage ionique a un effet majeur sur la qualité et la stœchiométrie du film. Le film est sous-stœchiométrique en soufre lorsqu'il est évaporé.
- Le **Fluorure de Magnésium** (MgF<sub>2</sub>) est sous stœchiométrique en fluorure lorsqu'il est évaporé. La température du substrat et la vitesse de dépôt ont un effet sur l'adhérence et les caractéristiques optiques des films.
- Le **Fluorure de Baryum** (BaF<sub>2</sub>) est sous-stœchiométrique en fluorure lorsqu'il est évaporé. La vitesse de dépôt a un effet sur l'adhérence, la rugosité et les caractéristiques optiques des films.

Le groupe de matériaux nécessaires aux études menées au cours de ce doctorat est maintenant défini. Dans la suite, ce groupe sera divisé en deux domaines spectraux : le domaine ultra-violet, visible, proche infrarouge (UV-VIS-PIR), entre 0,3 et 2  $\mu\text{m}$ , et le domaine du moyen infrarouge (MIR), entre 2 et 15  $\mu\text{m}$ .

## 5.1 Matériaux de dépôt utilisés dans les domaines UV-VIS-PIR

Nous avons réalisé dans la machine de dépôt *Leybold 1100* présentée sur la **Figure 40** des dépôts de dioxyde de Silicium (SiO<sub>2</sub>), dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>), et dioxyde d'Hafnium (HfO<sub>2</sub>). Les caractéristiques optiques standards de ces matériaux comparés à d'autres matériaux utilisés dans le domaine UV-VIS-PIR, sont présentées dans la suite de cette partie.



**Figure 66** : a) Spectres de transmission des matériaux utilisés, b) Évolution de l'indice de réfraction des divers matériaux utilisés. Les références de chaque spectre de transmission sont les suivantes : [255] [256] [257] [258] [259] [260].

La **Figure 66** présente les réponses spectrales standards des oxydes, des fluorures et du Sulfure de Zinc dans l'UV-VIS-PIR.

### 5.1.1 Dioxyde de Silicium ou *silice*, SiO<sub>2</sub>

Nous avons utilisé au cours de nos travaux des granulés de silice de calibre 1 mm à 5 mm avec une pureté de 99,99 % de la marque Umicore. Le dioxyde de Silicium possède des caractéristiques résumées dans le **Tableau 14**. Nous avons déposé le SiO<sub>2</sub> à la vitesse de dépôt de 0,6 nm.s<sup>-1</sup>. Les pressions initiales étaient comprises entre 10<sup>-7</sup> mbar et 3.10<sup>-6</sup> mbar. Nous avons réalisé les dépôts aux pressions de dépôt comprises entre 2.10<sup>-5</sup> mbar et 4.10<sup>-4</sup> mbar. Pour atteindre ces pressions de dépôt, nous avons introduit un mélange gazeux d'Oxygène et d'Azote en proportion 90 %/10 %.

**Tableau 14** : Tableau de caractéristiques optiques et physiques du dioxyde de Silicium SiO<sub>2</sub>.

	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Indice de réfraction <i>n</i> (à 500nm)	Constante diélectrique <i>κ</i>	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)
SiO <sub>2</sub>	2,2-2,65	1,42-1,59	3,9-4,65	12	72

Lors des dépôts, nous utilisons les sources de SiO<sub>2</sub> qui sont utilisées 2 à 4 fois selon le nombre de couches à déposer ce qui représente 100 nm à 400 nm de matériaux. La température d'évaporation du SiO<sub>2</sub> à 10<sup>-4</sup> mbar est de 1025 °C pour une température de fusion de 1610 °C dans les conditions normales de pression (à pression atmosphérique). La source de SiO<sub>2</sub> émet un rayonnement radiatif faible.

### 5.1.2 Dioxyde de Titane, TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de Titane présenté dans le **Tableau 15** est le matériau d'indice de réfraction haut sélectionné pour réaliser des filtres multicouches dans le VIS-PIR. Le dioxyde de titane utilisé se présente sous la forme de granulés de calibre 1 mm à 4 mm, avec une pureté de 99,9% de la marque Umicore. On dépose le TiO<sub>2</sub> à une vitesse d'évaporation de 0,2 nm.s<sup>-1</sup> à 0,3 nm.s<sup>-1</sup>. Les pressions limites avant les dépôts des couches minces sont comprises entre 10<sup>-7</sup> et 3.10<sup>-6</sup> mbar. Les pressions de dépôt sont comprises entre 10<sup>-4</sup> mbar et 3.10<sup>-4</sup> mbar et sont atteintes à l'aide d'un mélange de gaz de dépôt d'Oxygène et d'Azote en proportion 90 %/10 %. Les paramètres d'IAD sont de 200 mA à 400 mA pour le courant de faisceau et de 600 V à 800 V pour la tension de faisceau. La source de TiO<sub>2</sub> préconditionnée pendant 2 à 4 minutes, avant dépôt, à une pression de 10<sup>-5</sup> à 3.10<sup>-4</sup> mbar.

**Tableau 15** : Tableau de caractéristiques optiques et physiques du dioxyde de Titane TiO<sub>2</sub>.

	Type	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Indice de réfraction $n$ (à 500nm)	Constante diélectrique $\kappa$	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)	T° fusion °C (CNTP)
TiO <sub>2</sub>	Anatase (tétragonal)	3,78	2,488	48	1,353	33,33	1830 à 1855
	Rutile (tétragonal)	4,23	2,609	173	1,492	33,35	
	Brookite (orthorhombique)	4,08 - 4,2	2,583	78	1,394	33,34	

La température d'évaporation du TiO<sub>2</sub> sous cette forme à 10<sup>-4</sup> mbar est de 1300 °C pour une température de fusion de 1830 °C dans les conditions normales de pression. La source émet un fort rayonnement radiatif qui va chauffer toutes les surfaces dans l'enceinte de dépôt. On peut alors observer des variations de température de substrat de 10 °C à 80 °C en fonction du temps de dépôt. Ce phénomène est aussi observable pour les dépôts d'Hafnium et de Germanium.

### 5.1.3 Dioxyde d'Hafnium, HfO<sub>2</sub>

Le dioxyde d'Hafnium présenté dans le **Tableau 16** est un matériau d'indice de réfraction haut sélectionné pour réaliser des filtres multicouches dans l'ultra-violet, le visible et le proche infrarouge. Pour produire des films de HfO<sub>2</sub>, nous utilisons l'Hafnium métallique sous forme de granulés cylindriques de calibre 1 mm, avec une pureté de 99,999 % de la marque Umicore. Il va être oxydé lors du dépôt par l'atmosphère riche en Oxygène et par l'assistance ionique lors du compactage.

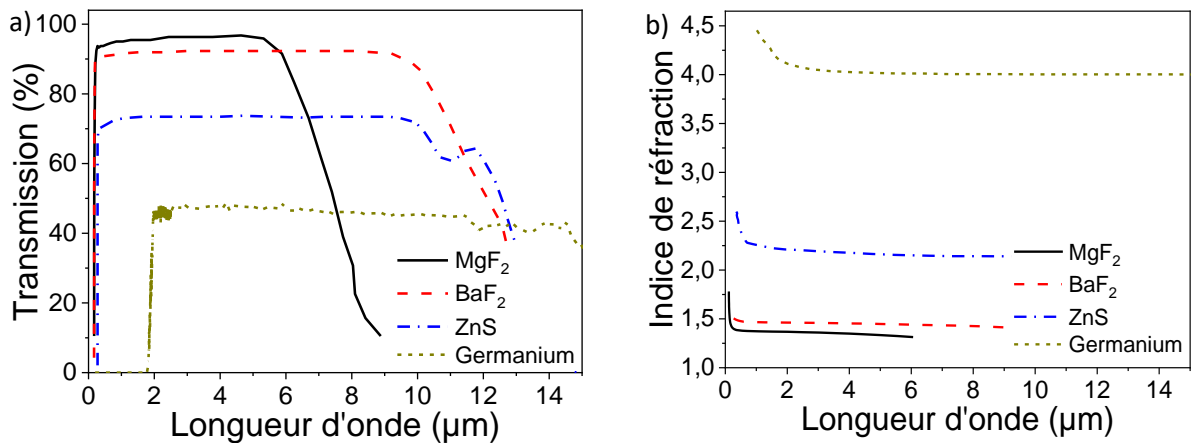
**Tableau 16** : Tableau de caractéristiques optiques et physiques du dioxyde d'Hafnium HfO<sub>2</sub>.

	Type	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Indice de réfraction $n$ (à 600nm)	Constante diélectrique $\kappa$	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)	T° fusion °C (CNTP)
HfO <sub>2</sub>	Monoclinique	9,68	2,10	15 - 20	10-15	130-180	2758

La température d'évaporation de l'Hafnium est de 3090 °C à 10<sup>-4</sup> mbar, de 2250 °C à 10<sup>-6</sup> mbar et de 2190°C à 10<sup>-8</sup> mbar, pour une température de fusion de 2758 °C dans les conditions normales de pression et de température. La source d'Hafnium émet un fort rayonnement radiatif.

## 5.2 Matériaux de dépôt utilisés dans le moyen infrarouge

Nous avons réalisé dans la machine de dépôt *Balzer BAK 760* présentée sur les **Figure 41** a), b) et c) des dépôts de Germanium (Ge), Sulfure de Zinc (ZnS), Fluorure de Magnésium (MgF<sub>2</sub>), et Fluorure de Baryum (BaF<sub>2</sub>) illustrés sur les **Figure 67** a) et b).



**Figure 67** : a) Spectres de transmission des matériaux utilisés dans le domaine moyen infrarouge, b) Évolution de l'indice de réfraction des divers matériaux utilisés. Les références de chaque spectre de transmission sont les suivantes : [255] [256] [257] [258] [259] [260].

### 5.2.1 Germanium

Au cours de ces travaux, nous avons réalisé des films minces de Germanium sur des substrats en Silicium et des lames de verre pour déterminer les caractéristiques optiques et l'épaisseur de chaque couche mince. La source de Germanium est un creuset de 4 cm de diamètre et d'un volume de 25 cm<sup>3</sup> rempli jusqu'à 1 mm du bord. Les vitesses de dépôt utilisées au cours de ces travaux sont comprises entre 0,4 nm.s<sup>-1</sup> et 1,8 nm.s<sup>-1</sup>, les pressions initiales sont comprises entre 2.10<sup>-6</sup> mbar et quelques 10<sup>-7</sup> mbar. Les pressions lors des dépôts sont comprises entre 2.10<sup>-4</sup> mbar et 5.10<sup>-5</sup> mbar. Les températures de substrat qui ont servi à la croissance des couches de Germanium sont fixées à 160 °C. Enfin, nous avons utilisé les paramètres de l'assistance de compactage ionique pour obtenir des densités de courant d'ions comprises entre 0,25 mA.cm<sup>-2</sup> et 1,4 mA.cm<sup>-2</sup> pour des énergies d'ions de 50 eV à 150 eV.

### 5.2.2 Sulfure de Zinc

Au cours de ces travaux, nous avons utilisé dans un premier temps des cristaux de ZnS dont les dimensions de grains vont de 3 à 6 μm, avec une pureté de 99,999 %, et ensuite des pastilles de ZnS enrichies en soufre, avec une pureté de 99,998 % de la marque NEYCO. Le changement de type de source est intervenu après la déduction de la sous-stœchiométrie en Soufre des films de ZnS réalisés avec des cristaux de ZnS. La source de ZnS et la dynamique de source ont évolué au cours de nos travaux. Discutons d'abord de la méthode d'évaporation. Nous avons réalisé les études préliminaires des filtres avec des cristaux de ZnS, nous utilisons alors une méthode de dépôt formant un sillon dans le creuset avec un balayage rapide de la surface par le faisceau d'électrons. Nous ne déposons que 400 nm à 500 nm par creuset soit 1,5 μm de ZnS par dépôt, car nous avons à disposition 3 creusets de ZnS disponibles. Cette méthode étant trop restrictive en épaisseur de ZnS accessible par dépôt, nous avons dû améliorer le procédé en déplaçant le sillon d'évaporation le long du diamètre du creuset. Nous avons alors réduit la vitesse de balayage du faisceau pour maîtriser au mieux la qualité du dépôt. Ainsi nous avons augmenté la quantité de ZnS accessible de 500 nm par creuset à 1,5 μm. Nous avons aussi minimisé l'impact de la dérive due au déplacement des sources par la réduction de la vitesse de balayage longitudinale du faisceau. Les vitesses de dépôt utilisées pour le ZnS sont comprises entre 0,4 nm.s<sup>-1</sup> et 1 nm.s<sup>-1</sup>. Les pressions initiales sont comprises entre 2.10<sup>-6</sup> mbar et quelques 10<sup>-7</sup> mbar. Les pressions lors des dépôts sont comprises entre 5.10<sup>-5</sup> mbar et 2.10<sup>-4</sup> mbar. La température de substrat



qui a servi à la croissance des couches de ZnS est fixée à 150 °C. Enfin, les paramètres IAD utilisés pour réaliser les dépôts consistent en des densités de courant d'ions comprises entre 0,25 mA.cm<sup>-2</sup> et 0,75 mA.cm<sup>-2</sup> pour des énergies d'ions allant de 50 eV à 150 eV. Le fournisseur préconise une température maximale de dépôt de 160 °C et des vitesses de dépôt de 0,1 nm.s<sup>-1</sup> à 10 nm.s<sup>-1</sup>.

### 5.2.3 Fluorure de Magnésium, MgF<sub>2</sub>

Les films de MgF<sub>2</sub> sont produits à partir de cristaux de MgF<sub>2</sub> avec des calibres de grain d'1 mm à 3 mm et une pureté de 99,999% de la marque Umicore. Ce matériau est déjà employé par Kerdry pour des dépôts dans d'autres machines. Nous avons utilisé les conditions de dépôt du matériau ZnS dans un premier temps, mais par la suite nous avons remarqué que seuls les dépôts à chaud (250 °C - 300 °C) permettent la réalisation de films de MgF<sub>2</sub>. Le MgF<sub>2</sub> employé a une structure tétragonale d'orientation <110> et <100>. La source de MgF<sub>2</sub> forme une croûte vitreuse avec un trou de sublimation en son centre. Le MgF<sub>2</sub> se sublime en une vapeur composite de Mg, MgF<sub>x</sub> et F<sub>x</sub>. On observe que si on dépose trop d'énergie une couleur brune-noire va se former dans le creuset. Cela peut être révélateur d'une présence de contamination au soufre pour former du MgS de couleur brun foncé dans la couche de MgF<sub>2</sub> ou une carbonisation chimique. La température d'évaporation du MgF<sub>2</sub> sous cette forme est de 1000 °C à 10<sup>-4</sup> mbar et 950 °C à 10<sup>-6</sup> mbar pour une température de fusion à 1226 °C dans les conditions normales de pression et de température.

### 5.2.4 Fluorure de Baryum, BaF<sub>2</sub>

Les films de BaF<sub>2</sub> sont produits à partir de cristaux de BaF<sub>2</sub> avec des calibres de grains d'1 mm à 3 mm et une pureté de 99,999 % de la marque Umicore. Ce matériau est déjà employé par l'entreprise Kerdry pour des dépôts dans la machine *Balzer BAK 760*. Nous avons utilisé les conditions de dépôt du matériau MgF<sub>2</sub>. La source BaF<sub>2</sub> sous forme de cristaux est de structure cristalline de fluorite cubique. La source de BaF<sub>2</sub> va se comporter comme la source de MgF<sub>2</sub>. Le matériau forme une croûte vitreuse avec un trou de sublimation en son centre. Le BaF<sub>2</sub> va se décomposer en Ba, BaF<sub>x</sub> et F<sub>x</sub> lors de l'évaporation. La température d'évaporation du BaF<sub>2</sub> sous cette forme à 10<sup>-4</sup> mbar est de 700 °C pour une température de fusion à 1368 °C dans les conditions normales de pression et de température. Comme pour le MgF<sub>2</sub>, on remarque une coloration brune de contamination de la source.

## 5.3 Caractérisation des couches minces

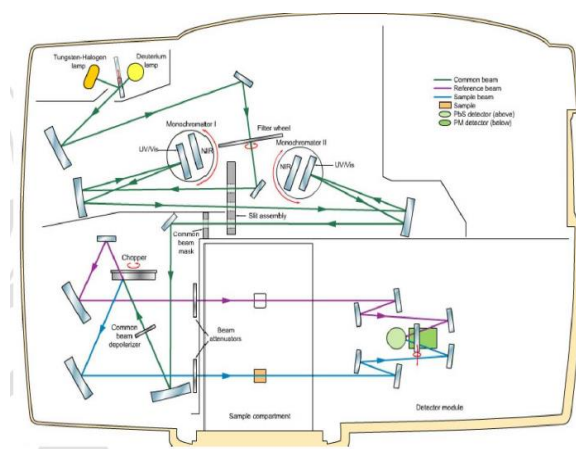
Les informations dont nous avons besoin pour nos études sont les caractéristiques optiques des matériaux et les caractéristiques physiques (épaisseur, rugosité et structure microscopique). Ces informations sont constituées des données d'indice de réfraction complexe  $N = n - ik$  où  $n$  est la partie réelle de l'indice de réfraction et  $k$  la partie imaginaire, de l'épaisseur expérimentale  $e_{exp}$ , de la rugosité de surface  $R_a$  et enfin de la structure du film. Pour simplifier dans la suite de ce manuscrit nous utilisons l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  comme données principales. Les caractéristiques physiques contiennent les données d'épaisseur du matériau en couche mince, de rugosité de surface ou l'interface et la microstructure. En rassemblant ces données, les informations spécifiques et accessibles sur chaque matériau sont définies et fixées. Nous allons présenter dans ce paragraphe les outils de caractérisation des couches minces pour obtenir les données souhaitées. Pour nos travaux, nous avons à disposition des outils de spectrométrie pour étudier les spectres de transmission, de réflexion et d'absorption des couches minces réalisées. Nous avons un profilomètre à

stylet pour mesurer l'épaisseur des couches et la rugosité de surface. Nous avons utilisé un appareil de diffraction des rayons X pour mesurer la structure cristalline et éventuellement la présence de phases de contaminants. Nous avons observé, grâce à des images obtenues par **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**, les structures des couches minces et nous avons effectué une deuxième mesure d'épaisseur expérimentale avec cet instrument.

## 6 Caractérisation optique des couches minces

### 6.1.1 Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge

Dans le domaine spectral **UV-VIS-PIR** de 300 nm à 2200 nm, les réponses optiques en réflectance  $R\%$  et en transmittance  $T\%$  des monocouches et des filtres optiques réalisés sont mesurées par un spectrophotomètre **UV-VIS-PIR** dont le schéma est donné par la **Figure 68**.

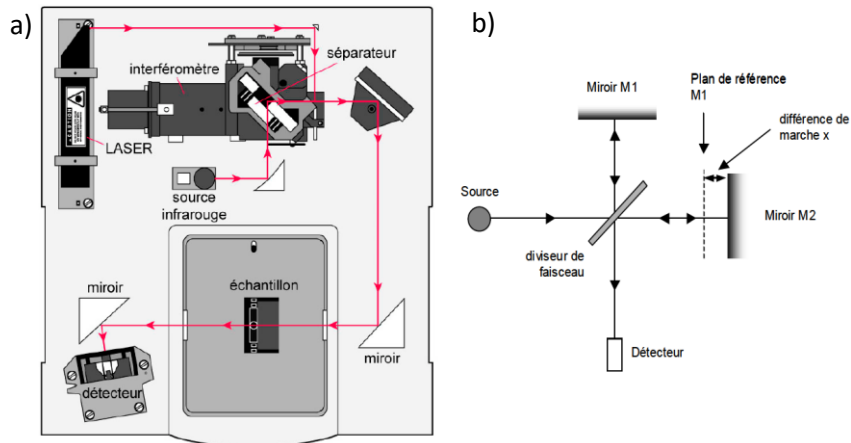


**Figure 68** : Représentation schématique d'un spectrophotomètre Czerny-Turner Perkin Elmer [261].

Cette technique de mesure optique permet, lorsqu'elle est associée à un programme de simulation approprié, de déterminer l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des substrats et des films minces. Les mesures sont réalisées avec un spectrophotomètre *Perkin-Elmer Lambda 900*. Le pilotage de l'instrument et les acquisitions sont gérés par le logiciel *UV Winlab* fourni avec l'appareil par le constructeur.

### 6.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique, également applicable dans le visible, permet de mesurer la transmittance  $T\%$  et de réflectance  $R\%$  des monocouches et des empilements de couches minces réalisés pour nos études dans le domaine du moyen infrarouge. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier illustrée sur les **Figure 69** a) et b) est aussi utilisée pour déterminer les constantes optiques des substrats et des monocouches de chacun des matériaux utilisés pour la bande spectrale de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ .

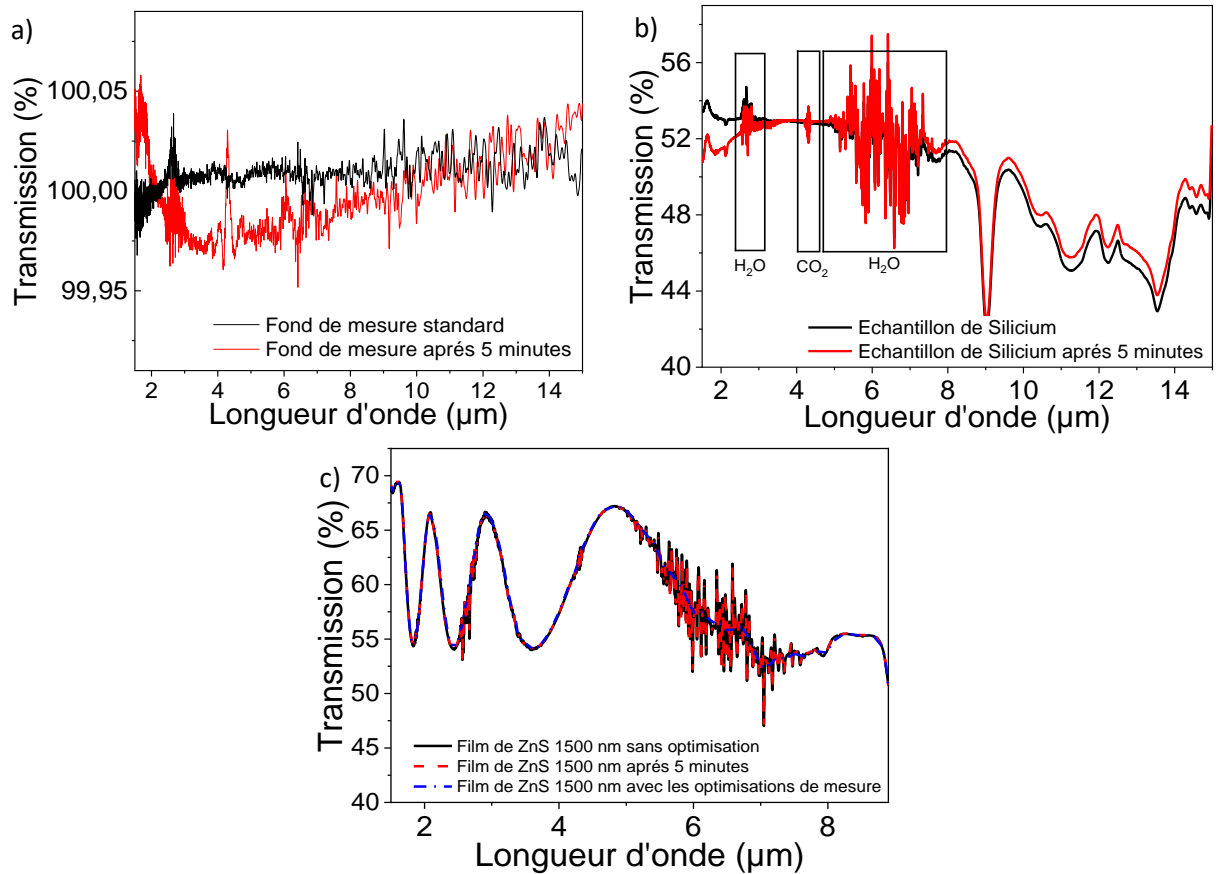


**Figure 69** : a) Représentation schématique d'un dispositif de spectroscopie FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) [262] et b) schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

Cette technique nous servira à déterminer la stabilité des couches en observant la présence ou non de contaminants dans les couches. Les pics d'absorption de l'eau se situent autour de  $2,66 \mu\text{m}$  à  $2,73 \mu\text{m}$  et entre  $5 \mu\text{m}$  et  $8 \mu\text{m}$ . Le spectromètre utilisé au cours de ces travaux est un spectromètre à transformée de Fourier (*Spectrum 100 Series de Perkin Elmer* [263]). La gamme spectrale de mesure utilisée lors de nos travaux s'étend de  $1,5 \mu\text{m}$  à  $15 \mu\text{m}$ . Les monocouches et les empilements de couches minces sont déposés sur des échantillons de Silicium, polis sur les deux faces, présentés au paragraphe 3.5.1. Ce matériau est transparent de  $1 \mu\text{m}$  à  $8 \mu\text{m}$ , ce qui est nécessaire pour les mesures en transmission.

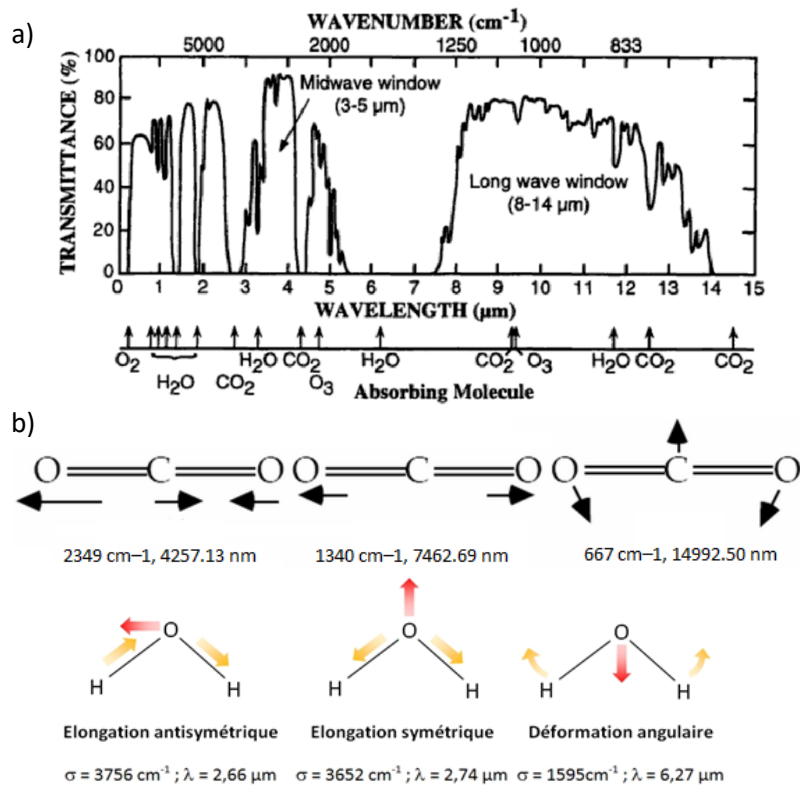
#### **6.1.2.1 Amélioration et optimisation de la procédure de mesure du spectrophotomètre à transformée de Fourier infrarouge FTIR**

Au cours de la première année de travaux de thèse, j'ai procédé à des améliorations et des optimisations du protocole de mesure avec le spectromètre FTIR. J'ai remarqué lors des mesures que les pics d'absorption des gaz présents dans l'air sont présents sur les spectres et que des distorsions des spectres apparaissaient au cours du temps comme montré sur la **Figure 70**.



**Figure 70** : a) Spectre de transmission mettant en valeur la distorsion due à la variation du fond de mesure au cours du temps, b) Spectre de transmission mettant en valeur l'effet de la variation de l'environnement de mesure sur la transmission d'un échantillon de Silicium, c) Spectre de transmission mettant en valeur l'amélioration de la mesure de la transmission.

La **Figure 70 a)** présente la variation de mesure de transmission à vide à deux instants différents. Cette variation est minime et elle est comprise entre  $\pm 0,05\%$  en transmission ce qui est dans la gamme d'incertitude donnée par le constructeur. Nous avons comparé par la suite les mesures de transmission sur la **Figure 70 b)** d'un échantillon de Silicium à 5 minutes d'intervalle. On remarque que les pics d'absorption des contaminants comme H<sub>2</sub>O à 2,66 μm et 5 μm à 8 μm, ainsi que le CO<sub>2</sub> à 4,3 μm apparaissant sur les **Figure 71 a)** et b) sont présents, une distorsion du seuil de mesure est aussi visible. Après une recherche approfondie sur le fonctionnement du calibrage et de la mesure de l'appareil, il apparaît que ces effets de variation de seuil sont dus à une modification de l'environnement de mesure.



**Figure 71** : a) Spectre de transmission des bandes d'absorption de l'atmosphère, b) Schéma de principe des vibrations du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub>O.

Cette fluctuation est entraînée par les déplacements d'air lors de la mise en place des échantillons (mouvement des mains, des modules de mesures, déplacement de l'opérateur, etc.). Pour s'affranchir de ce problème de distorsion, nous avons réalisé un fichier de référence en mesurant la transmission à vide de l'environnement c'est-à-dire sans aucun module dans l'enceinte de mesure, et cela pendant une longue période. Après calibrage de l'appareil, le spectromètre va ainsi pouvoir corriger toutes les distorsions apparentes grâce au fichier de référence. Pour réduire les effets de l'atmosphère que l'on observe sur les **Figure 70 b)** et c), nous avons mis en place un balayage par flux d'Azote lors de la mesure dans le compartiment du FTIR. Le flux d'Azote a pour effet de réduire l'humidité et la concentration de CO<sub>2</sub>. Les pics d'absorption observés sont dus aux vibrations des molécules d'eau et du CO<sub>2</sub> illustrées sur les **Figure 71 a)** et b) sur l'échantillon et dans l'environnement de mesure. La **Figure 70 c)** présente les résultats de l'amélioration et l'optimisation de la mesure des spectres en R% et T% obtenu par FTIR. Nous avons effectué une veille de ces corrections tout au long de la thèse ce qui a permis de valider l'efficacité de ces optimisations dans le procédé de mesure FTIR de l'entreprise. Nous avons estimé les incertitudes relatives  $\Delta R/R$  et  $\Delta T/T$  sur les mesures de réflectance R% et de transmittance T%. Elles ont été estimées à partir de plusieurs mesures étalonnées sur des substrats de Silicium et de Germanium. Elles sont respectivement :  $\Delta R/R = 0,32 \%$  et  $\Delta T/T = 0,22 \%$ . La résolution du spectrophotomètre FTIR étant fixée à  $\Delta\lambda = 2,25 \text{ nm}$ .

## **6.2 Caractérisation de la microstructure et de l'épaisseur des couches minces**

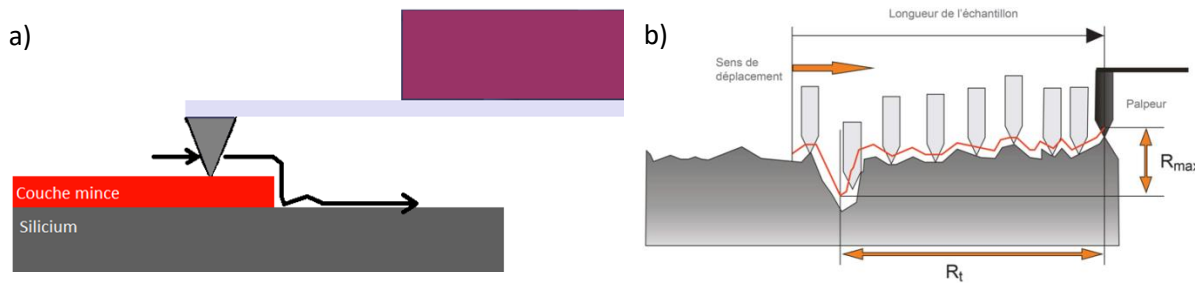
### **6.2.1 Diffraction par rayons X**

La diffraction par rayons X est une technique permettant d'identifier les phases cristallines d'un matériau, de définir l'orientation suivant la direction de croissance, la structure (épitaxie, texturée, amorphe), la taille des cristallites ou les contraintes internes dont la nature évolue en fonction des conditions de dépôt. L'intérêt premier d'utiliser cette technique, pour ces études, est de vérifier le caractère amorphe ou polymorphe des films et de quantifier la présence de contaminants ou de phases non souhaitées. Pour ces analyses par diffraction des rayons X, nous utilisons un diffractomètre *Bruker D2 PHASER* [264] en géométrie *Bragg-Brentano*, montage  $2\theta$ . Cette disposition permet une acquisition rapide des diagrammes avec la radiation  $K\alpha_1$  du Cuivre (1,54056 Å). Ce type de mesure permet d'obtenir rapidement des informations sur les phases en présence dans la couche. Elle permet aussi de distinguer une éventuelle orientation des grains, en fonction de l'intensité relative des pics et de l'absence éventuelle de certains pics de diffraction. Toutes les mesures ont été effectuées avec les mêmes conditions d'enregistrement (10° - 80° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage de 0,3 secondes par pas, à température ambiante), permettant ainsi la comparaison des différents diffractogrammes d'un même matériau évaporé suivant différents paramètres de dépôt. Lors de la lecture des diffractogrammes, les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction ont été mesurées manuellement. La résolution des pics de diffraction de l'appareil est possible pour  $\theta > 0,05^\circ$ . Ces données permettent de comparer rapidement les contraintes et la taille des cristallites entre les différents échantillons étudiés. Les monocouches analysées ont été déposées sur les substrats de Silicium.

Nous avons pu contrôler que nos dépôts de couches minces étaient tous amorphes et nous avons aussi pu identifier les pics caractéristiques des substrats.

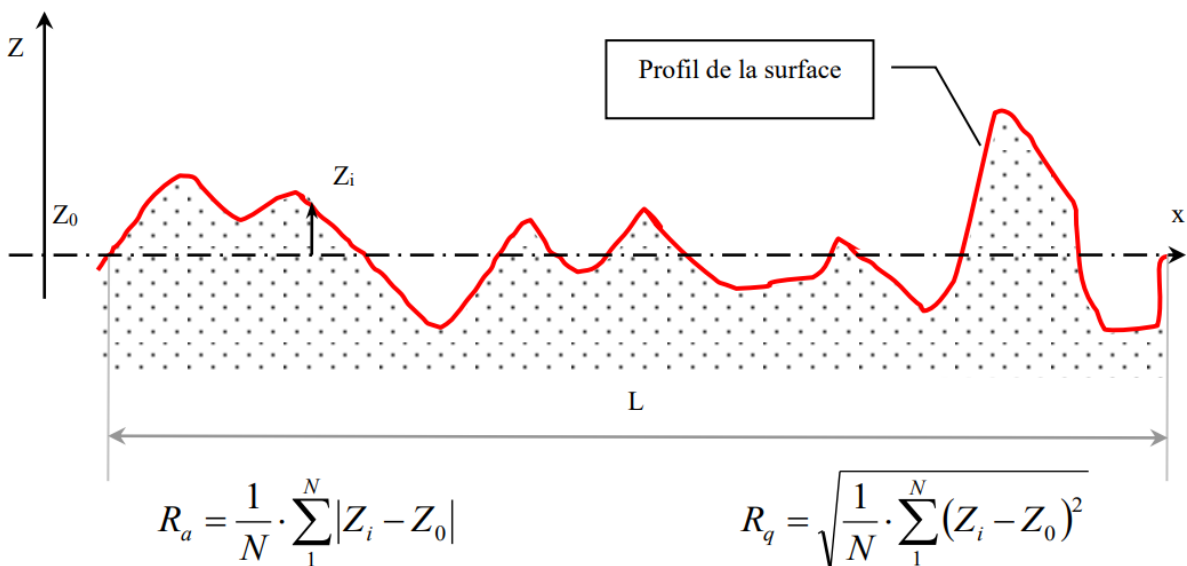
### **6.2.2 Profilomètre à pointe : DEKTAK 150**

Le DEKTAK 150 [265] sert à mesurer des profils de surface (rugosité ou épaisseur de marche) par la mesure de la variation relative de hauteur d'une pointe (stylet) en contact avec la surface d'un échantillon, tout en déplaçant cet échantillon d'une certaine distance selon un axe x ou y. La pointe (stylet) a une sensibilité verticale de 1,2  $\mu\text{m}$  ce qui représente le rayon de courbure de la pointe du stylet. La reproductibilité indiquée par le constructeur est de 0,6 nm à 1 sigma [265] sur saut de marche de 0,1  $\mu\text{m}$  et une résolution verticale de 0,1 nm pour la plage de 6,55  $\mu\text{m}$ . Ces résolutions sont optimales et les mesures d'épaisseur ne sont pas aussi sensibles. Nous effectuons des mesures de différences de marche entre le substrat et la couche mince. Cette hauteur nécessite une approche comparative, car descendre la marche et monter la marche sont deux mesures à première vue identiques, ce qui est incorrect en l'état actuel des choses. En effet, malgré la faible masse du stylet et la taille des objets à mesurer, quand le stylet descend la marche, illustré sur la **Figure 72 a**) il peut y avoir des effets de rebond qui vont entacher la mesure d'un biais d'épaisseur de marche comme montré sur la **Figure 72 b**). Et dans l'autre sens quand on monte la marche, il peut y avoir un effet d'élan de montée qui va se répercuter sur la mesure d'épaisseur. Il est donc nécessaire d'effectuer plusieurs fois la mesure d'épaisseur dans les deux sens pour réduire statistiquement ces erreurs de mesure. Chaque estimation d'épaisseur est issue de 2 à 4 mesures de chaque type pour définir la valeur de l'épaisseur et l'incertitude grâce à l'écart quadratique moyen (RMS).



**Figure 72 :** a) Schéma de principe du balayage de la pointe avec rebond, b) Représentation schématique du balayage du stylet sur une surface rugueuse.  $R_{max}$  est la différence de rugosité maximale et  $R_t$  est la longueur de rugosité différentielle.

Les marches d'épaisseur sont réalisées sur les substrats en utilisant un masque (scotch Kapton) sur le substrat qui va produire une différence de hauteur après retrait.



**Figure 73 :** Profil géométrique d'une surface de couche mince.

La **Figure 73** présente le profil géométrique d'une surface de couche mince condensée sur un substrat.  $R_a$  est la rugosité moyenne arithmétique et  $R_q$  la rugosité moyenne quadratique. Ces deux indicateurs de texture d'une surface peuvent nous renseigner sur l'aspect structurel d'une couche mince. En effet, une couche mince à structure colonnaire [266] aura une rugosité de surface prononcée (succession de dômes colonnaires ou de vallées) qui peut induire des valeurs de  $R_a$  de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à une centaine de nanomètres dans les cas de colonnes à large diamètre.

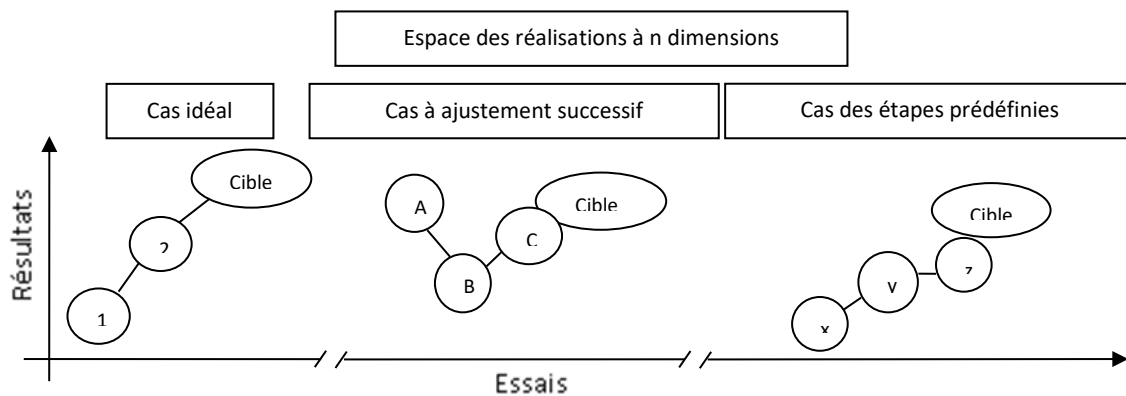
### 6.2.3 Microscopie électronique à Balayage

Les caractérisations de l'état de surface, de la microstructure, de la densité des couches et des filtres multicouches ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). L'utilité de cette technique est de comprendre l'influence des différents paramètres de dépôts sur la microstructure. Ces études ont permis de visualiser, par exemple, l'effet de l'assistance ionique sur des monocouches de Ge et de ZnS. Ces caractérisations ont été réalisées avec un microscope à effet de champ HITACHI S2500 et un microscope électronique à balayage HITACHI SU3500. Le MEB S2500 est équipé d'une grande chambre de mesure sous un vide poussé, d'un détecteur d'électrons secondaires et

rétrodiffusés. Le microscope électronique à balayage a une résolution de 2,5 nm et une magnitude 20K à 500K, mais l'ancienneté du système ne permet pas d'atteindre les caractéristiques données par le constructeur, nous nous sommes limités à une magnitude 50K. Le microscope HITACHI SU3500 est un instrument plus récent. Il possède une résolution de 3 nm à 10 nm en fonction du type de source d'électrons utilisés (électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés).

## 7 Conception de filtres optiques avec le Logiciel Essential Macleod©

Il existe deux méthodes pour concevoir un filtre optique multicouches [267]. La méthode de l'ajustement ou « *refine* » [268] et la méthode de la synthèse ou « *synthesis* ». La méthode de l'ajustement demande de débiter par un empilement de base ou filtre fondamental pour ajuster la réponse spectrale à une spécification donnée. La méthode de la synthèse débute par la génération d'un empilement quelconque qui va être ajusté en insérant des couches minces supplémentaires appelées « *needles* » (aiguilles) [269] pour tendre vers et être ajusté à la spécification donnée itération après itération. Par exemple, un antireflet pourra être conçu soit avec la formule analytique comme nous l'avons vu au *Chapitre 1 : §3.4, p.30* soit par génération d'un empilement quelconque qui sera ajusté ensuite à la spécification souhaitée. La simulation d'un filtre optique peut se faire en une ou deux étapes ou bien en nécessiter un plus grand nombre.



**Figure 74** : Schéma de principe de la fabrication d'un filtre optique.

La **Figure 74** présente les divers cas de fabrication d'un filtre optique. Le cas idéal n'est que purement théorique et est très rarement atteint lors de la première réalisation d'un filtre optique. Chaque étape de contrôle relie exactement l'empilement expérimental à l'empilement théorique conçu en amont. Ensuite, il existe deux méthodes de fabrication de filtre optique. La première voie est la réalisation par ajustements successifs, lors de la réalisation d'un filtre optique, on ajuste l'empilement de couches minces à chaque étape de dépôt pour compenser les dérives de fabrication de la même façon que la méthode essai-erreur. Pour contrôler ces étapes de conception, des simulations sont réalisées avec le logiciel Essential Macleod©. Ce cas de réalisation est chronophage et coûteux dans son déploiement, mais il permet d'obtenir une meilleure réponse spectrale du filtre optique final. La deuxième façon de faire est une succession d'étapes de dépôt d'empilement prédéfinies sans réajustement du filtre optique entre chaque dépôt. Cette méthode est la moins coûteuse et la moins chronophage, car on vérifie chaque dépôt et on visualise les dérives à chaque étape sans les corriger. En résumé, le cas idéal est l'objectif de réalisation. La méthode à ajustement



successif est coûteuse et chronophage, mais elle permet la réussite de la fabrication dans 80% des cas. Enfin, la méthode à étapes prédéfinies est peu coûteuse et peu chronophage, mais elle souffre d'un défaut de fabrication dans 40% à 60% des cas. Pour que ces étapes de contrôle soient efficaces et peu chronophages, il faut disposer d'informations sur les matériaux et les substrats dans les bases de données du logiciel Essential Macleod®.

## 7.1 Définition du substrat

Pour extraire les constantes optiques d'un substrat, on utilise les équations suivantes établies à partir des formules de Stokes et de Fresnel :

$$n_{\text{sub}} = \left[ \frac{1+r}{1-r} \right] \left\{ 1 - \left( \frac{1-r}{1+r} \right)^2 (1 + k_{\text{sub}}^2) \right\} \quad (15)$$

$$k_{\text{sub}} = -\frac{\lambda}{4\pi e_{\text{sub}}} \ln \left( \frac{R_{\text{sub}} - r}{r T_{\text{sub}}} \right) \quad (16)$$

$$r = \frac{(T_{\text{sub}}^2 + 2) - (R_{\text{sub}}^2 - 1)^2}{2(2 - R_{\text{sub}})} - \sqrt{\left( \frac{(T_{\text{sub}}^2 + 2) - (R_{\text{sub}}^2 - 1)^2}{2(2 - R_{\text{sub}})} \right)^2 - \frac{R_{\text{sub}}}{2 - R_{\text{sub}}}} \quad (17)$$

Où  $n_{\text{sub}}$  est l'indice de réfraction du substrat,  $k_{\text{sub}}$  est le coefficient d'extinction du substrat,  $e_{\text{sub}}$  est l'épaisseur du substrat,  $R_{\text{sub}}\%$  est la réflectance du substrat,  $T_{\text{sub}}\%$  est la transmittance du substrat.

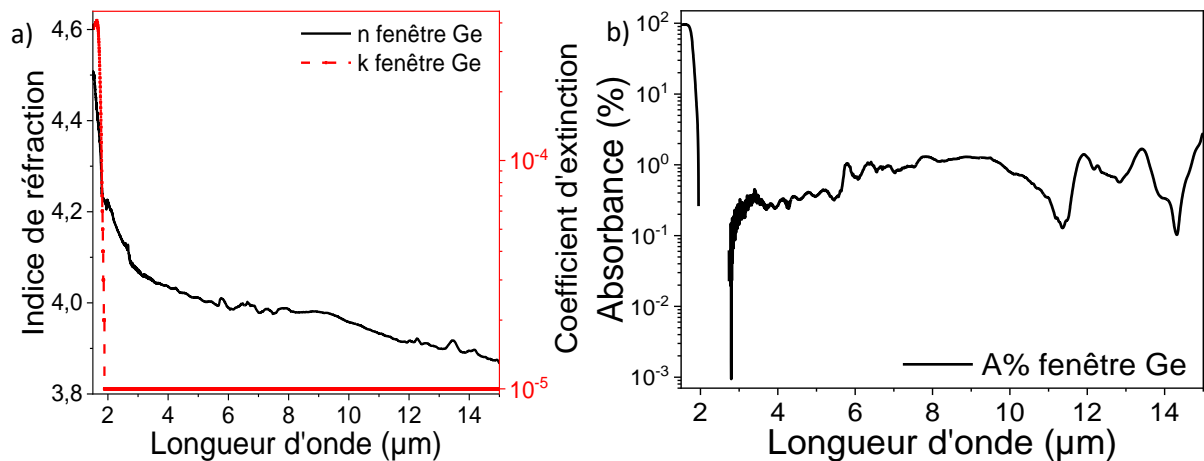
Dans le cas du domaine spectral de transparence du substrat qui est de 400 nm à 1200 nm pour le BK7 (cf. II. 3.4, p.101), de 1 µm à 5,5 µm pour le Silicium (cf. II. 3.5.1, p.102) et de 2 µm à 14 µm pour le Germanium (cf. II. 3.5.1, p.103), on a :

$$R_{\text{sub}} + T_{\text{sub}} = 1 \quad (18)$$

$$n_{\text{sub}} = \frac{\sqrt{1 + T_{\text{sub}}} + \sqrt{R_{\text{sub}}}}{\sqrt{1 + T_{\text{sub}}} - \sqrt{R_{\text{sub}}}} \quad (19)$$

Les équations (15-19) [270] permettent d'estimer les constantes optiques du substrat à partir des mesures de transmittance et de réflectance à une épaisseur  $e_{\text{sub}}$  donnée.

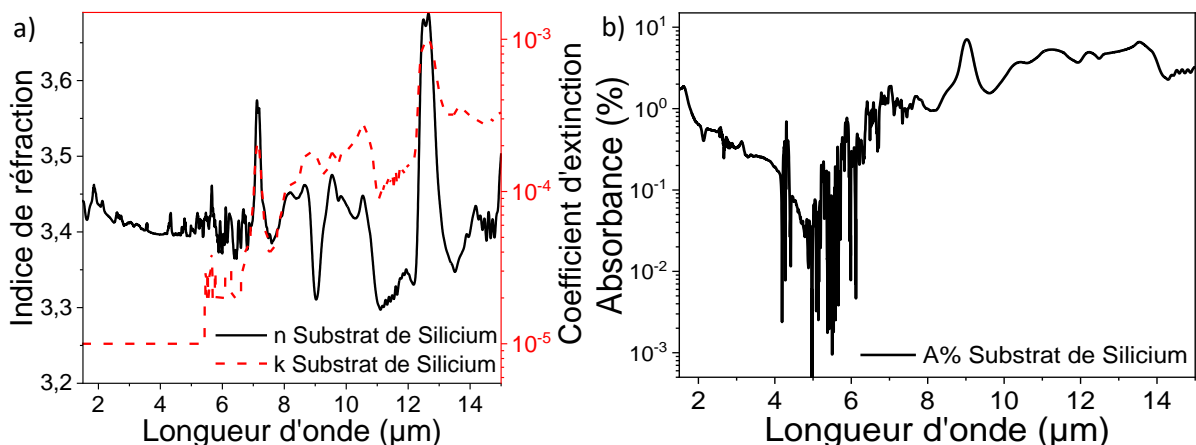
Le logiciel Essential Macleod® est pourvu d'un algorithme [271] qui permet de caractériser un substrat grâce à l'épaisseur et aux spectres optiques ( $T\%$  et  $R\%$ ) de ce dernier. L'exemple d'un substrat de Germanium est donné sur les **Figure 75** a) et b).



**Figure 75** : a) Caractéristiques optiques d'une fenêtre de Germanium, à deux faces polies, de 1 mm d'épaisseur déterminées avec le logiciel Essential Macleod®, b) Absorbance calculée avec  $A = 1 - R - T$  en %.

On remarque que le substrat possède un indice de réfraction  $n$  de  $(3,97 \pm 0,05)$  de 2,5 μm à 15 μm ce qui est en accord avec celui du Germanium massif standard [272].

La moyenne et l'écart quadratique moyen ont été utilisés pour estimer l'indice de réfraction  $n$  et l'incertitude  $\Delta n$ . L'absorption est très faible, car le coefficient d'extinction est très bas. Pour les substrats de Silicium, les caractéristiques optiques sont présentées dans les **Figure 76** a) et b).



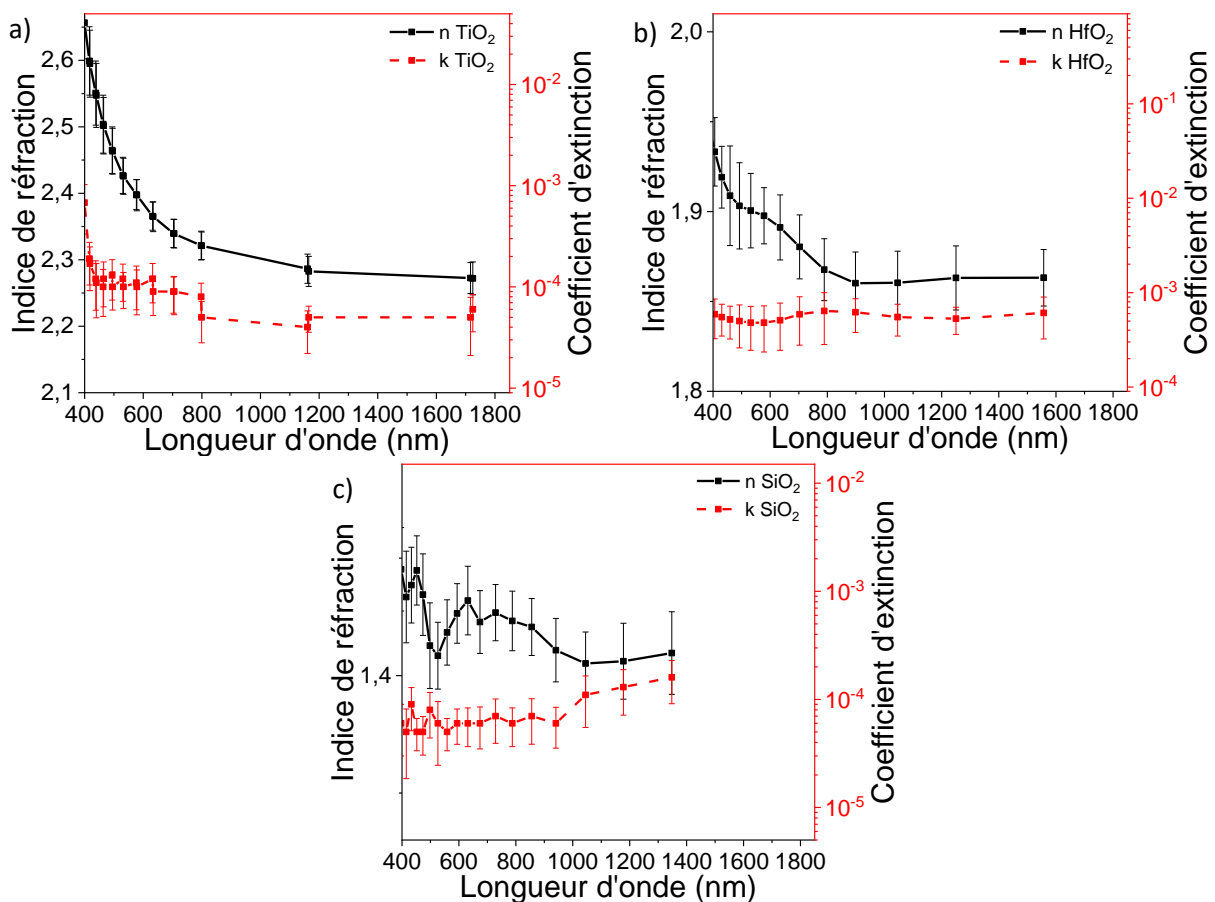
**Figure 76** : a) Caractéristiques optiques du substrat de Silicium, poli des deux faces, de 675 μm d'épaisseur et d'une surface de 2,25 cm<sup>2</sup> déterminées avec le logiciel Essential Macleod®, b) Absorbance calculée avec  $A = 1 - R - T$  en %.

Les **Figure 76** a) et b) présentent les caractéristiques optiques des substrats de Silicium utilisés dans ces travaux de thèse. On remarque que les dispersions d'indice de réfraction et de coefficient d'extinction présentent de fortes fluctuations après 6 μm qui sont dues à la zone d'absorption multiphonon du wafer de Silicium.

## **7.2 Extraction de l'indice de réfraction grâce aux spectres en transmission/réflexion**

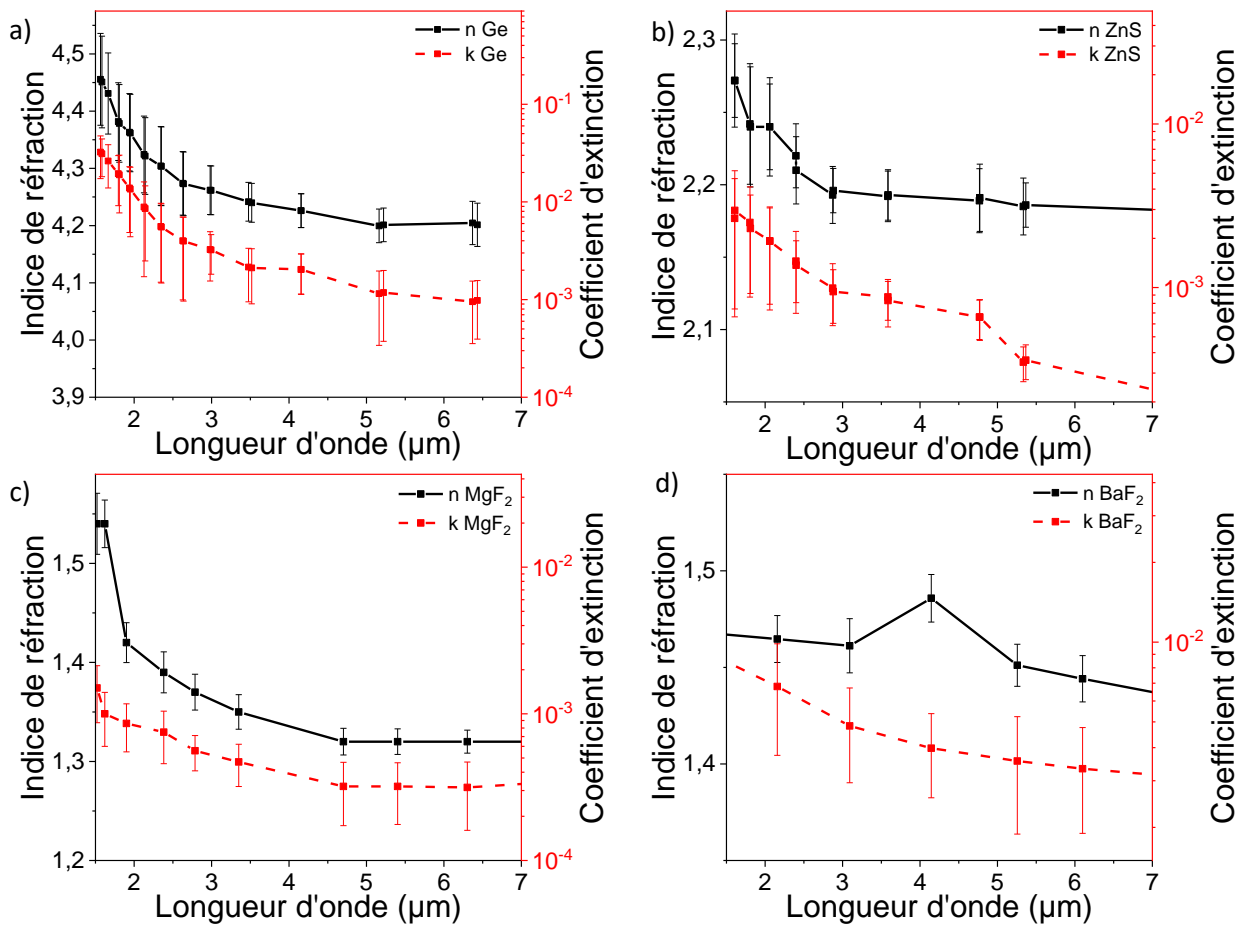
Le logiciel Essential Macleod® peut, grâce à la méthode de l'enveloppe présentée au *Chapitre 1 §4.2*, extraire les caractéristiques optiques d'un matériau à partir des spectres de transmission et de réflexion et ainsi estimer l'indice de réfraction d'un substrat ou d'une couche déposée du matériau.

Une sélection d'options permet de prendre en compte les cas particuliers comme un matériau inhomogène, ou faire corrélérer les extrema entre eux ou encore n'utiliser que le spectre en réflectance. Le logiciel Essential Macleod© exprime l'indice de réfraction inhomogène moyen grâce à un algorithme d'optimisation de *Levenberg-Marquardt*. Le modèle d'indice de réfraction inhomogène est construit sur la théorie des milieux effectifs de Bruggeman (**EMA**) ou la méthode de Maxwell Garnett, mais il ne rend pas compte de la forme du profil d'inhomogénéité d'indice de réfraction  $n$  le long de l'épaisseur ou même en volume. L'utilisateur du logiciel Essential Macleod© doit analyser judicieusement les résultats extraits des spectres optiques. Le logiciel peut dès lors définir les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  du matériau et définir l'erreur sur les points expérimentaux ou lors de la conception de filtres optiques avec le matériau caractérisé. Nous allons présenter les résultats d'extraction de caractéristiques optiques pour les matériaux dans les deux domaines d'étude de ces travaux de thèse. Les incertitudes  $\Delta n$  et  $\Delta k$  sont estimées avec les équations (45) et (45) du Chapitre I : § 4.3, p.44.



**Figure 77** : Évolution de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  pour a) le TiO<sub>2</sub>, b) le HfO<sub>2</sub> et c) le SiO<sub>2</sub> utilisés dans le domaine UV-VIS-PIR extrait par le logiciel Essential Macleod©.

Les **Figure 77** a), b) et c) présentent les caractéristiques optiques des oxydes avant les travaux réalisés dans cette thèse. Les incertitudes relative  $\Delta n/n$  évoluent entre 0,9 % et 1,8 % et les incertitudes relatives  $\Delta k/k$  évoluent entre 30 % et 55 %. Le TiO<sub>2</sub> possède un indice de réfraction nettement en dessous de 2,4, valeur standard donnée par la littérature (cf. II. § 4.1.2, p.106). Le HfO<sub>2</sub> possède un indice de réfraction nettement en dessous de 2, valeur standard donnée par la littérature (cf. II. § 4.1.3, p.107). Le SiO<sub>2</sub> possède un indice de réfraction similaire à la valeur donnée par la littérature (cf. II. § 4.1.1, p.105).



**Figure 78** : Évolution de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  dans le domaine moyen infrarouge extrait par le logiciel Essential Macleod® pour le Germanium a), le ZnS b), le MgF<sub>2</sub> c) et le BaF<sub>2</sub> d).

Les **Figure 78** présentent les caractéristiques optiques du Germanium, du ZnS et des fluorures avant les travaux réalisés dans cette thèse. Les incertitudes relatives  $\Delta n/n$  évoluent entre 0,9 % et 2,2 % et les incertitudes relatives  $\Delta k/k$  évoluent entre 32 % et 59 %. Les caractéristiques optiques des matériaux sont similaires aux standards donnés par la littérature (cf. II. § 4.2, p.108). Nous avons présenté dans ce paragraphe les données optiques initiales que nous utiliserons pour débiter l'étude, la conception et la réalisation des filtres optiques.

## 8 Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons défini le cadre expérimental des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse. Nous avons détaillé le procédé de dépôt des couches minces et des filtres optiques réalisés dans cette thèse. L'évaporation sous vide par faisceaux d'électrons avec assistance ionique est utilisée pour étudier des filtres optiques simples ou complexes composés d'un empilement de quelques couches minces à des dizaines. Nous avons développé la compréhension du procédé de dépôt en abordant les points suivants :

- Une description détaillée d'une machine de dépôt pour illustrer les discussions de résultats.

- L'énergie moyenne des atomes évaporés  $E_{\text{atomes évaporés}}$  et le déficit d'énergie dans le bilan de croissance d'une couche mince associée. L'énergie des atomes évaporés est estimée à  $(0,75 \text{ eV} \pm 0,22 \text{ eV})$  à leur arrivée sur la surface de croissance en accord avec la littérature. Nous avons présenté les distributions spatiales et angulaires de l'évaporation sous vide par faisceaux d'électrons avec assistance ionique.
- La nécessité d'un flux d'ions dans le bilan d'énergie de croissance de couches minces et l'efficacité de l'assistance ionique qui donne l'énergie par atome déposé. Cette caractéristique a montré l'importance de l'assistance ionique dans le bilan de croissance du film mince. Nous avons présenté les distributions spatiales et angulaires de l'assistance ionique.
- La compréhension de l'environnement de dépôt structurel au travers de la description d'une machine de dépôt et la composition de l'atmosphère dans l'enceinte de dépôt associée. L'analyse de gaz résiduel et la dynamique moléculaire dans l'enceinte sous vide permettent d'estimer la perte par absorption possible des films minces.

Nous avons ensuite listé les substrats de croissance des couches minces et réalisé la sélection des matériaux constituant les empilements des filtres optiques. Cette liste croisée couvre une large gamme de réalisation de filtres optiques multicouches de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $15 \mu\text{m}$ .

Nous avons présenté le détail des moyens de caractérisation des couches minces pour déterminer l'indice de réfraction  $n$ , le coefficient d'extinction  $k$ , l'épaisseur physique  $e$  et la structure physique des films minces. Les caractéristiques optiques sont déterminées par spectrophotométrie, l'épaisseur physique est déterminée grâce à la mesure au profilomètre à stylet et à la microscopie électronique à balayage. Enfin, l'observation de la structure des couches minces est faite grâce à la microscopie électronique à balayage et à la diffraction des rayons X.

Nous avons enfin explicité le fonctionnement du logiciel Essential Macleod© et la procédure de conception et rétro-conception des filtres optiques. Le logiciel Essential Macleod© est un puissant assistant dans la conception et la réalisation de filtres optiques, mais il faut l'utiliser avec beaucoup de discernement car sa subtilité d'emploi est proportionnelle à son efficacité.



# Chapitre III : Étude des matériaux en monocouche.

Chapitre III : Étude des matériaux en monocouche. ....	124
1 Introduction.....	125
2 Procédure de dépôt et tests préliminaires.....	126
2.1 Hauteur de source et répétabilité des dépôts .....	126
2.2 Méthode de dépôt de couche mince de ZnS.....	131
2.3 Étude des couches minces à base de Fluorures $MgF_2$ et de $BaF_2$ . ....	135
2.4 Conclusion sur l'amélioration des procédures de dépôt et le déploiement des matériaux .	142
3 Études des conditions de dépôt du Germanium .....	142
3.1 Étude préliminaire des constantes optiques des couches minces de Germanium.....	142
3.2 Étude préliminaire des couches minces de Germanium .....	144
3.2.1 Introduction .....	144
3.2.2 Criblage des effets de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt sur l'indice de réfraction du Germanium .....	144
3.2.3 Conclusion sur le plan criblage .....	152
3.3 Plan d'étude et d'optimisation des caractéristiques optiques en fonction des conditions de dépôt de couches minces de Germanium .....	154
3.3.1 Introduction à la méthode des plans d'expériences .....	154
3.3.2 Réalisation d'un plan d'expériences pour étudier et optimiser les conditions de dépôt en fonction des caractéristiques optiques des couches minces de Germanium pour une épaisseur donnée	155
3.3.3 Essai de validation du plan d'expériences .....	177
4 Conclusion de l'étude des matériaux en couche mince .....	180
Chapitre IV : Filtres optiques multicouches et réalisation.....	184
1 Introduction.....	184
2 Conception d'un filtre optique assistée par le logiciel Essential Macleod©.....	185
2.1 Spécification ou cible.....	188
2.2 Étapes de la conception d'un filtre optique .....	188
2.3 Étude de la robustesse de la réalisation du dépôt par le logiciel Essential Macleod© .....	192
3 Filtres optiques multicouches .....	196
3.1 Filtres optiques, un empilement de couches minces .....	196

3.2	Filtres optiques à faible nombre de couches minces.....	196
3.2.1	Réalisation de filtres optiques dans les domaines des longueurs d'onde infrarouge courtes ( <b>SWIR</b> ) et moyennes ( <b>MWIR</b> ) de 1 $\mu\text{m}$ à 8 $\mu\text{m}$ .....	196
3.2.2	Empilements de couches minces avec les couples ZnS/MgF <sub>2</sub> ou ZnS/BaF <sub>2</sub> .....	198
3.2.3	Réalisation de filtres optiques dans le domaine des longueurs d'onde infrarouges longues ( <b>LWIR</b> ) de 8 $\mu\text{m}$ à 15 $\mu\text{m}$ .....	202
3.3	Filtres optiques à nombre de couches minces intermédiaires .....	206
3.4	Filtres optiques à grand nombre de couches minces .....	210
4	Conclusion .....	213

## **1 Introduction**

### ***La couche mince : le matériau élémentaire d'un filtre optique multicouche***

Dans le Chapitre précédent, nous avons présenté les conditions expérimentales de réalisation des filtres optiques dans le contexte de l'entreprise Kerdry. Pour répondre à la problématique de fabrication des filtres optiques multicouches à grand nombre de couches minces sur la bande spectrale 0,2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ , il faut répondre à un certain nombre d'objectifs que la problématique soulève.

La problématique présentée dans ce manuscrit est directement liée à la production de couches minces fiables, robustes, répétables et reproductibles. Ces qualités intrinsèques des couches minces portent principalement, à l'échelle de l'entreprise Kerdry, sur les caractéristiques optiques et mécaniques. Nous avons explicité, dans le *Chapitre I*, la nécessité d'utiliser un couple de matériaux avec un contraste d'indices de réfraction  $\delta n$  important et des coefficients d'extinction  $k$  faibles. La troisième caractéristique fondamentale d'une couche mince est l'épaisseur physique. On distingue deux épaisseurs : l'épaisseur physique d'une couche mince et l'épaisseur totale déposée de matériau dans le filtre optique multicouche. Dans les Chapitres I et II, nous avons montré que la réponse spectrale d'un filtre optique dépend de l'épaisseur physique de la couche mince et de l'indice complexe du matériau qui la constitue. L'activité interférentielle des couches minces sur la réponse spectrale du filtre optique dépend de l'épaisseur optique  $n(\lambda)e_{cm} = m\lambda/4$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde d'activité ou de centrage de la couche mince quart d'onde et  $m$  un indice entier. L'épaisseur physique déposée est une source d'erreur et d'incertitudes lors du dépôt de couche mince et de la mesure. Nous avons pu définir qu'une couche mince active dans le spectre visible sera moins épaisse qu'une couche mince active dans le moyen infrarouge au prorata de sa valeur de l'indice optique et de la longueur d'onde  $\lambda$ . Pour parfaire la simulation avec le logiciel Essential Macleod©, il nous faut étudier les constantes optiques ainsi que l'épaisseur physique des matériaux sélectionnés pour le MIR avant de simuler et réaliser des filtres optiques multicouches. Une fois l'étude des matériaux réalisée, il nous faut optimiser les conditions de dépôt pour obtenir le matériau le plus performant (optiquement et mécaniquement) possible.

Nous définissons maintenant les divers points principaux suivants :



- Une couche mince est définie par un jeu de caractéristiques optiques avec l'indice de réfraction  $n(\lambda)$ , le coefficient d'extinction  $k(\lambda)$  et l'épaisseur physique  $e$ .
- Il faut s'assurer de la répétabilité, de la reproductibilité, mais aussi de la fiabilité<sup>1</sup>, la justesse<sup>1</sup>, et la robustesse<sup>1</sup> des valeurs des constantes optiques.
- Il faut vérifier la conservation des caractéristiques optiques des matériaux lors de la mise en empilement multicouches. Il est intéressant de distinguer ici l'épaisseur d'une couche mince et l'épaisseur totale du matériau dans l'empilement que nous avons évoquée dans le paragraphe précédent.
- Les paramètres de réalisation d'une couche mince regroupent l'état du substrat, les conditions de dépôt, et les traitements post-dépôt. Il faut les étudier et ensuite les optimiser pour réaliser les objectifs de la thèse.

Les caractéristiques  $n$ ,  $k$ , et  $e$  dépendent des paramètres de dépôts. Nous les avons évoqués dans le tableau de **Ritter** (cf. *Chapitre I : Tableau 4, p.54*). Ce tableau permet de montrer les effets des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques et physiques. Ainsi, il nous est déjà possible de créer une hiérarchie des paramètres de dépôt et ils sont directement liés aux caractéristiques optiques et mécaniques. Nous allons dans un premier temps présenter des améliorations des procédures de dépôts des matériaux d'intérêt et présenter les résultats de ces améliorations.

<sup>1</sup> *Guide Universel de la Métrologie –NF EN ISO/CEI 17025 – ISO 572, guide EA-4/16 : Répétabilité, reproductibilité et fidélité*

## **2 Procédure de dépôt et tests préliminaires**

Pour réaliser des filtres optiques à grand nombre de couches minces dans le moyen infrarouge, nous avons sélectionné le couple de matériaux Germanium/ZnS et les fluorures MgF<sub>2</sub> et BaF<sub>2</sub>. Ces quatre matériaux possèdent une large transparence de 1  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Les combinaisons de couples de matériaux permettent d'avoir un contraste d'indice de réfraction important pour maximiser les seuils de réflexion, de transmission et avoir des largeurs de bande passante  $\Delta\lambda$  les plus grands possibles.

### **2.1 Hauteur de source et répétabilité des dépôts**

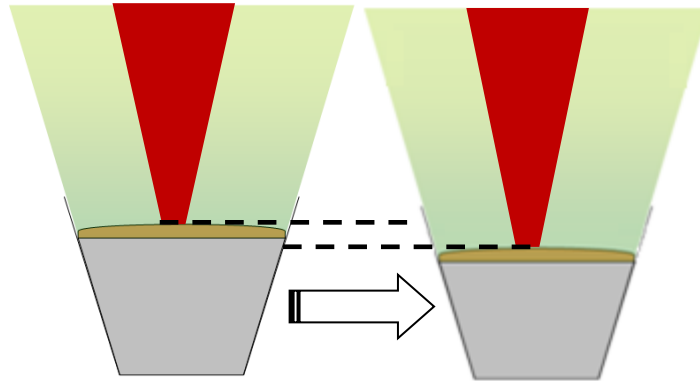
En préambule, nous allons étudier l'impact de la variation de hauteur de source d'évaporation pour le Germanium. Le Germanium, en grains d'un calibre de 3 mm à 5 mm, est disposé dans un creuset en cuivre. Le faisceau d'électrons chauffe le matériau à l'emplacement du cercle rouge sur la **Figure 79**. La fusion du matériau au cours de la préparation de source permet d'amener la surface du germanium fondu au niveau du bord du creuset de la source comme présentée sur la **Figure 80**.



Différence de hauteur entre la surface de la source et le bord du creuset.

**Figure 79** : Photographie du creuset de Germanium, la position du faisceau d'évaporation électronique est marquée à l'aide du cercle rouge.

L'évaporation du Germanium va entraîner une diminution de la hauteur de matériau dans le creuset. La variation de hauteur de source présentée dans la **Figure 80**, pendant le dépôt et au cours des multiples dépôts, est un facteur de dérive que nous avons observé lors de l'étude des monocouches et des multicouches.



**Figure 80** : Schéma de variation de la hauteur de la source au cours des dépôts.

La variation de hauteur de source présentée sur la **Figure 80** a un effet sur la lecture de l'épaisseur physique de la microbalance à quartz. La microbalance à quartz est disposée en périphérie du cône d'évaporation, comme nous le montrions, dans le Chapitre II, à l'aide de la **Figure 39**, p.73. La variation de hauteur de source va faire varier cette limite de flux d'évaporation ce qui va impliquer une dérive entre l'épaisseur consignée dans l'automate de la machine et l'épaisseur physique déposée sur le substrat. Le point intéressant de cette dérive est qu'elle agira toujours de la même manière sur le dépôt. Elle est donc relativement simple à réduire en appliquant une correction sur la consigne d'épaisseur.



**Figure 81** : Photographie du creuset de ZnS après un dépôt avec la trace du balayage du faisceau d'électrons et représentation schématique des autres traces réalisables.

Le Sulfure de Zinc est disposé, dans un creuset en molybdène, en pastille d'un diamètre de 4 mm et d'une épaisseur de 3 mm concassé et compacté comme le montre la **Figure 81**. Le faisceau d'électrons chauffe le matériau à évaporer en réalisant un balayage longitudinal ce qui va produire une

trace en forme de sillon qui descend jusqu'au fond du creuset. Ce sillon permet d'avoir accès à 450 nm de matériaux ZnS déposé sur le substrat.

Nous effectuons nos dépôts de couches minces de Germanium et de Sulfure de Zinc sur des substrats de Silicium de 1,5 cm par 1,5 cm disposés sur la même circonférence.

Pour caractériser l'effet de la variation de hauteur de source et la répétabilité des dépôts successifs, nous avons d'abord effectué trois dépôts de couches minces de Germanium et de ZnS respectivement d'épaisseurs théoriques 640 nm et de 970 nm. Les variations de hauteur de source de Germanium mesurées avec un pied à coulisse en plusieurs points varient de 0 dit « hauteur max » jusqu'à une baisse de (7,5 mm ± 0,1 mm). L'incertitude sur cette mesure est estimée à partir de l'écart type de 5 à 7 points de mesures. Nous avons ensuite extrait l'indice de réfraction des couches minces réalisées avec la méthode des enveloppes de Swanepoel (cf. *Chapitre I : §4.2, p.42*) et obtenu les résultats présentés sur les graphiques des **Figure 82**. Les équations 31 à 36 (cf. *Chapitre I : §4.3, p.44*) permettent d'estimer les incertitudes des constantes optiques  $\Delta n$  et  $\Delta k$ .

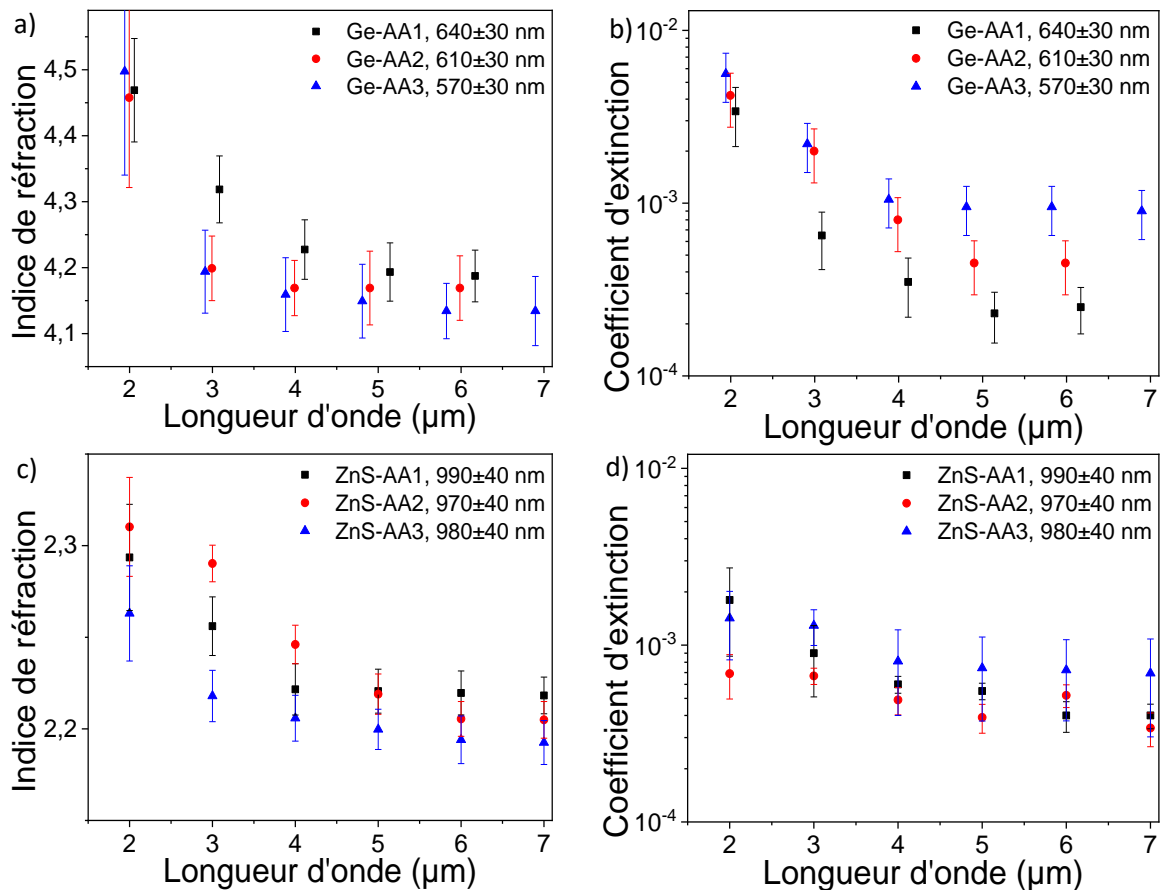
**Tableau 17** : Récapitulatif des dépôts en fonction de la différence de hauteur de source.

Dépôt	Différence de hauteur (mm)	Épaisseur consigne de la couche mince (nm)	Épaisseur expérimentale de la couche mince (nm)	Facteur géométrique <sup>1</sup>
Ge-AA1	2 ± 0,1	620,5	640 ± 30	0,969
Ge-AA2	4,5 ± 0,1	620,5	630 ± 30	0,985
Ge-AA3	7,5 ± 0,1	620,5	590 ± 30	1,051
ZnS-AA1	/	1252	990 ± 40	1,264
ZnS-AA2	/	1252	970 ± 40	1,290
ZnS-AA3	/	1252	980 ± 40	1,277

<sup>1</sup> Le facteur géométrique est défini p.128

**Tableau 17** : La nomenclature AAx est l'index des essais réalisés

Le **Tableau 17** présente les six dépôts de couches minces effectués pour améliorer les procédés d'évaporation pour le Germanium et le ZnS. La différence de hauteur correspond à celle présentée dans la **Figure 80**. Le **Tableau 17** montre que les dépôts de Germanium ne sont pas indépendants les uns des autres dans tous les cas. Au-delà d'une certaine épaisseur totale de Germanium utilisée, il faut ajuster les consignes d'épaisseur des couches minces pour maîtriser la dérive de ce paramètre avec la diminution de la hauteur de source. Les dépôts de ZnS sont fiables et répétables, mais nous sommes limités à une épaisseur de 1,2 µm par essai, cette épaisseur de ZnS est répartie sur 3 creusets en molybdène de matériau. Pour procéder à la mise en empilement des couches minces, 1,2 µm d'épaisseur de ZnS par dépôt est fortement limitant. Nous devons avoir accès à plus de matériau.



**Figure 82** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) des 3 dépôts de Germanium AA1, AA2 et AA3, évolution de l'indice de réfraction c) et du coefficient d'extinction d) des dépôts de ZnS AA1, AA2 et AA3 en fonction de la longueur d'onde.

Les **Figure 82** a), b), c) et d) représentent les constantes optiques des 6 couches minces qui ont permis d'étudier les méthodes de dépôts. Les **Figure 82** a) et b) présentent les 3 couches minces de Germanium pour évaluer l'impact de la variation de hauteur de source et les **Figure 82** c) et d) présentent les 3 couches minces de ZnS pour évaluer la répétabilité d'un dépôt de ZnS, sillon par sillon, lors de la réalisation d'une monocouche épaisse.

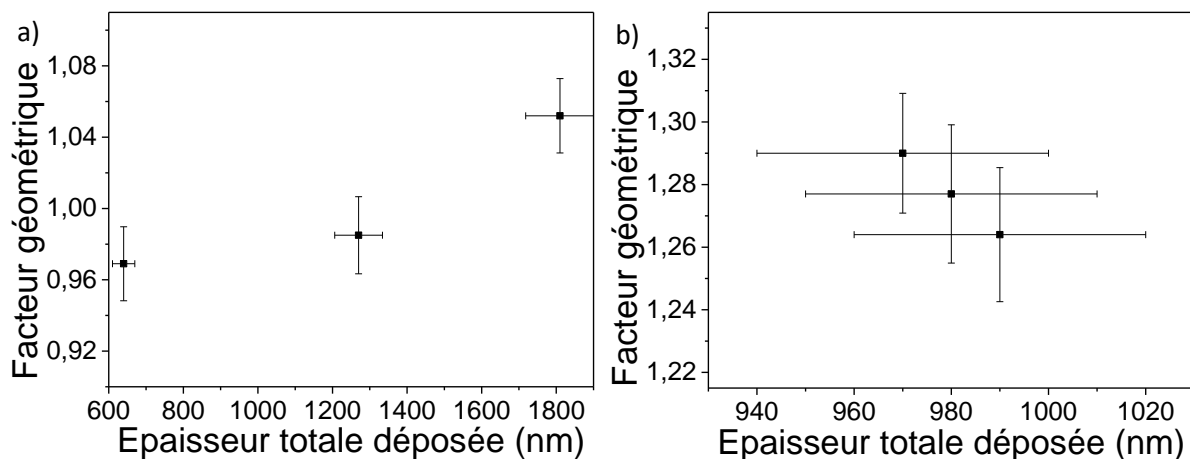
Ainsi, on constate que les variations de hauteur de source de Germanium n'ont pas d'effet notable sur l'indice de réfraction du Germanium en monocouche comme présentés sur les **Figure 82** a) et b) ce qui nous permet d'affirmer que les paramètres de dépôt sont robustes vis-à-vis de l'homogénéité de l'indice de réfraction le long de l'épaisseur de la couche mince. On observe cependant une variation de l'épaisseur réelle déposée sur le substrat comme présenté dans le **Tableau 17** : Ge-AA1 à AA3. Les épaisseurs de Germanium déposées vont être réduites avec la diminution de la hauteur de source d'évaporation alors que les épaisseurs de ZnS ne varient quasiment pas. La dérive entre l'épaisseur consigne et l'épaisseur réelle est due à la variation du facteur géométrique, elle est déjà connue pour d'autres matériaux comme l'Aluminium, le Cuivre ou le Titane. Le facteur géométrique prend en compte plusieurs éléments comme la position du substrat vis-à-vis de la source, la rotation du porte-substrat ou encore la position du contrôleur d'épaisseur vis-à-vis de la source d'évaporation. Ces erreurs sur les dépôts des couches minces de Germanium induisent une majoration systématique de l'épaisseur physique déposée par le système.

Avant toute interprétation, il faut discuter des dépôts de couches minces de ZnS. Le matériau ZnS ne forme pas de surface liquide, il se sublime directement à environ 950 °C à très basse pression. Cette particularité fait que l'on trace un sillon, une tranchée de la taille du faisceau d'électrons, sur toute la hauteur du creuset en Molybdène au lieu de produire une surface libre liquide. Les dépôts de tests de ZnS traitent alors de la répétabilité d'un dépôt à l'autre en fonction des 3 creusets accessibles, mais aussi du nombre de sillons accessibles dans un même creuset. On observe sur les **Figure 82 c), d)** et **Figure 83 b)** que les dépôts de ZnS sont répétables entre chaque creuset, ce qui réduit les sources d'erreur de  $\Delta e$  et implicitement de  $\Delta n$ .

Le facteur géométrique  $F$  est une fonction composée telle que :

$$F = F(\text{rpm}, D_{\text{source-substrat}}, D_{\text{source-contrôleur}}, \dots) \propto \frac{e_{\text{consigne}}}{e_{\text{expérimentale}}} \quad (51)$$

Où la fonction  $F$  dépend de diverses variables comme la vitesse de rotation du porte-substrat, ou bien les distances fondamentales entre le substrat, la source et le contrôleur de dépôts ( $D_{\text{source-substrat}}$ ,  $D_{\text{source-contrôleur de dépôts}}$ ,  $D_{\text{substrat-contrôleur de dépôts}}$ ), etc. Nous calculons une valeur approchée de ce facteur géométrique en réalisant le rapport de l'épaisseur de dépôt sur la microbalance à quartz, qui est aussi l'épaisseur consigne, sur l'épaisseur déposée.



**Figure 83** : a) Variation du facteur géométrique pour 3 dépôts successifs de Germanium en fonction de l'épaisseur physique totale, b) Variation du facteur géométrique pour 3 dépôts de ZnS indépendants en fonction de l'épaisseur physique totale.

La **Figure 83 a)** présente l'évolution du facteur géométrique en fonction de l'épaisseur physique totale de Germanium déposée. Elle montre qu'il faut prendre en compte l'erreur induite par la dérive du facteur géométrique lors de la réalisation des couches minces épaisses à partir de 1,2  $\mu\text{m}$ . Il faudra étendre cette observation à la production des filtres optiques multicouches ayant une épaisseur de Germanium cumulée supérieure à 1,2  $\mu\text{m}$  que nous présenterons au Chapitre IV dans le paragraphe 3 sur les filtres optiques multicouches. En effet, un écart de 0,04 du facteur géométrique induit, pour une épaisseur de consigne de 600 nm, un écart de 24 nm sur l'épaisseur déposée. Une telle dérive va avoir peu d'effet sur une seule couche mince, mais sera de plus en plus importante pour un empilement multicouche.

Nous avons appliqué l'ajustement de l'épaisseur de consigne en fonction de l'épaisseur totale de Germanium nécessaire à l'empilement de couches minces.

La **Figure 83 b)** présente l'évolution du facteur géométrique en fonction de l'épaisseur physique totale de ZnS déposée. À l'inverse du Germanium, le ZnS présente un comportement plus stable au niveau des écarts entre les épaisseurs consignées et les épaisseurs déposées. Si l'on réalisait les dépôts de Germanium dans 3 creusets différents, on observerait le même comportement stable que celui du ZnS. Dans ce cas seul restent les sources d'incertitude d'indice de réfraction pour le ZnS.

Nous allons maintenant présenter les améliorations apportées à la méthode de dépôt du ZnS pour atteindre les épaisseurs physiques nécessaires à la réalisation des filtres optiques multicouches présentés dans le *Chapitre IV*.

## **2.2 Méthode de dépôt de couche mince de ZnS**

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons été confrontés à une limitation technique lors du dépôt du ZnS. Le ZnS a un indice de réfraction de 2,2 contre 4,2 pour le Germanium, c'est-à-dire que pour une longueur d'onde donnée  $\lambda_0$ , comme par exemple à 3500 nm, la loi de la couche mince quart d'onde nous impose de déposer une couche mince de ZnS plus épaisse que celle de Germanium :

$$\text{➤ } e_{ZnS} = \lambda_0 / (4 n_{ZnS}) > e_{Ge} = \lambda_0 / (4 n_{Ge}) \text{ soit } e_{ZnS} = 397,7 \text{ nm} > e_{Ge} = 208,7 \text{ nm.}$$

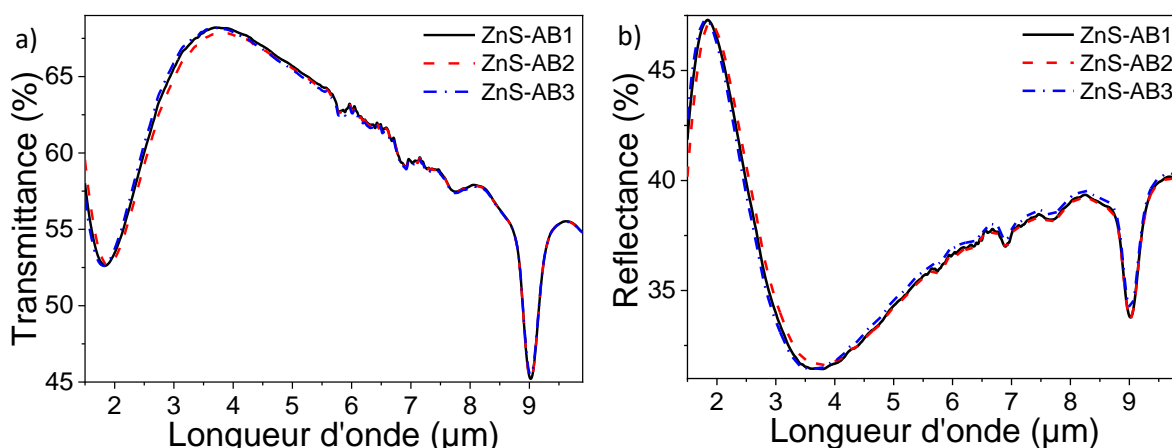
Pour réaliser un empilement de couches minces antireflet ou miroir, nous allons devoir déposer environ deux fois plus de ZnS que de Germanium. Par exemple, un miroir à 10,6  $\mu\text{m}$  qui sera constitué de couche mince quart d'onde à la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  de 10,6  $\mu\text{m}$ , nécessitera un empilement de Ge/ZnS tel que  $e_{Ge} = 631 \text{ nm}$  et  $e_{ZnS} = 1204 \text{ nm}$ . Ce motif doit être répété au minimum 3 fois pour atteindre plus de 96 % de réflectance. Ce miroir de Bragg à 10,6  $\mu\text{m}$  composé de 6 couches minces possède une épaisseur totale de 1,89  $\mu\text{m}$  de Germanium et une épaisseur totale de 3,6  $\mu\text{m}$  de ZnS.

La méthode précédente d'exploitation du ZnS ne permet pas de déposer une épaisseur supérieure à 1,2  $\mu\text{m}$  par dépôt en exploitant les 3 creusets disponibles dans l'enceinte. Nous ne réalisons qu'une seule trace ou sillon dans le creuset de ZnS comme présenté dans la **Figure 81**. La réalisation du miroir à 10,6  $\mu\text{m}$  de l'exemple précédent obligerait donc à recharger 3 fois les creusets et donc revenir à la pression atmosphérique à chaque recharge. Dans un premier temps, nous avons donc dû trouver une manière d'accéder à plus de matière disponible par creuset tout en conservant la répétabilité et la reproductibilité pour les monocouches de ZnS. Nous avons décidé d'utiliser une méthode de balayage qui permet de se déplacer sur 3 sillons par creuset et ainsi d'avoir accès à 1,2  $\mu\text{m}$  par creuset. Cette nouvelle méthode de dépôt nous a permis d'avoir accès à 3,6  $\mu\text{m}$  de ZnS par dépôt soit 3 fois plus, ce qui a réduit de manière drastique le nombre d'étapes de dépôt pour des monocouches et des empilements de couches minces avec des épaisseurs de ZnS cumulées supérieures à 1,2  $\mu\text{m}$ . Nous avons étudié les dérives d'épaisseur et d'indice de réfraction en fonction de cette nouvelle méthode. Nous avons réalisé des dépôts successifs de ZnS en fonction des sillons et l'empilement des dépôts les uns après les autres. Les dépôts sont résumés dans le **Tableau 18**.

**Tableau 18** : Résumé des dépôts pour tester la méthode de balayage du ZnS.

Dépôt	Épaisseur expérimentale	Commentaire
ZnS-AB1	410 ±20	Dépôt du creuset de ZnS 1, sillon 1
ZnS-AB2	415 ±20	Dépôt du creuset de ZnS 1, sillon 2
ZnS-AB3	405 ±20	Dépôt du creuset de ZnS 1, sillon 3
ZnS-AB4	825 ±35	Superposition de ZnS-AB1 et ZnS-AB2
ZnS-AB5	1220 ±40	Superposition de ZnS-AB1, ZnS-AB2 et ZnS-AB3
ZnS-AB6	835 ±30	Dépôt en 1 seule fois, creuset de ZnS 2, sillon 1 et 2
ZnS-AB7	1250 ±35	Dépôt en 1 seule fois, creuset de ZnS 3, sillon 1, 2 et 3

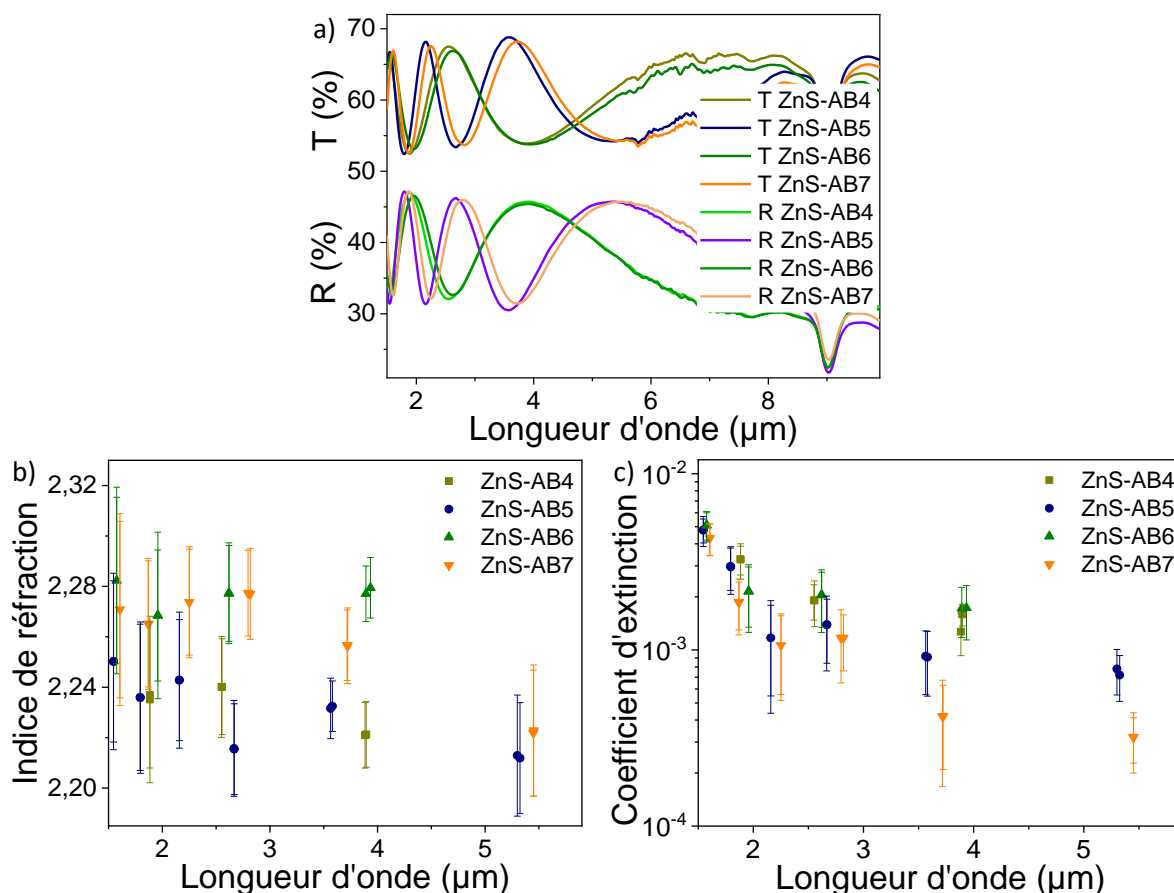
Dans le **Tableau 18**, nous avons utilisé le balayage à trois sillons du creuset de ZnS illustré dans la **Figure 81** et deux procédures de dépôt. La première procédure est la réalisation des dépôts de couches minces AB1, AB2 et AB3 les unes après les autres avec l'ouverture de la machine de dépôt pour effectuer la caractérisation des constantes optiques et le rechargement des creusets. Lors de cette procédure, nous avons aussi observé la superposition des dépôts AB1-AB2 (AB4) et AB1-AB2-AB3 (AB5). La deuxième procédure comprend les dépôts AB6 et AB7 où l'épaisseur atteinte a été réalisée en un seul essai c'est-à-dire par l'exploitation de deux ou trois sillons dans un creuset en un seul dépôt. Le **Tableau 18** montre que, pour la reproductibilité des épaisseurs physiques, la nouvelle méthode de dépôt du ZnS par exploitation de 3 sillons par creuset est correcte.



**Figure 84** : Spectres de transmittance  $T\%$  a) et de réflectance  $R\%$  b) des monocouches de ZnS AB1, AB2 et AB3 d'un même creuset sur des substrats de silicium polis des deux faces.

Les **Figure 84** a) et b) présentent les spectres en réflectance et en transmittance des 3 premiers dépôts de test AB1, AB2 et AB3. On remarque que les spectres expérimentaux sont identiques, on ne peut pas voir de différences notables entre les monocouches de ZnS AB1, AB2 et AB3 réalisées sillon par sillon d'un même creuset. Trop peu de franges d'interférence sont observables, seulement deux, pour être sûr des indices de réfraction estimés par la méthode des enveloppes de Swanepoel (cf. *Chapitre I : §4.2, p.37*). Comme nous l'avons indiqué dans le Chapitre II, il faut au minimum 4 franges d'interférence pour avoir une estimation exploitable de l'indice de réfraction. On conclut alors que les spectres expérimentaux en transmittance et en réflectance sont similaires dans leurs formes avec 2 franges d'interférences bien distinctes et avec un très faible écart d'amplitude entre les valeurs de  $R\%$  et de  $T\%$  pour les trois monocouches de même épaisseur. Pour les dépôts de ZnS inférieurs à 400 nm,

on ne pourra faire que des comparaisons visuelles des spectres en réflectance et en transmittance. Nous allons maintenant présenter les dépôts AB4, AB5, AB6, et AB7.



**Figure 85 :** a) Spectres de réflectance  $R\%$  et de transmittance  $T\%$  pour les essais superposés AB4, AB5 ou réalisés en un seul dépôt AB6 et AB7, évolution de l'indice de réfraction b) et du coefficient d'extinction c) en fonction de la longueur d'onde des dépôts de ZnS AB4 à AB7.

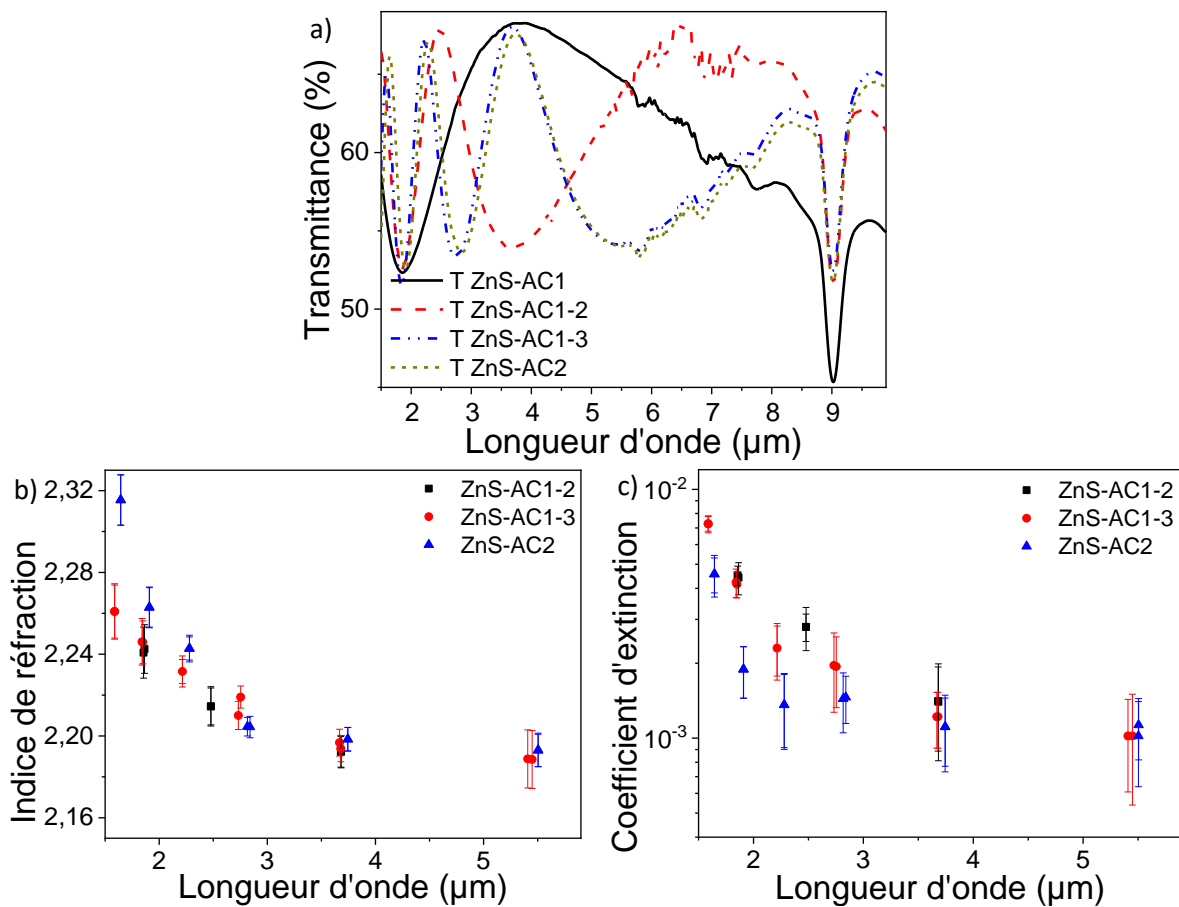
La **Figure 85 a)** présente les spectres en réflexion et en transmission et les **Figure 85 b)** et **c)** les caractéristiques optiques des 4 derniers dépôts de ZnS AB4, AB5, AB6 et AB7. Les dépôts AB4 et AB5 sont des dépôts de couches minces qui suivent la procédure suivante : on dépose la première épaisseur, on ouvre l'enceinte pour caractériser l'épaisseur, ensuite on effectue un nouveau dépôt d'épaisseur par-dessus celle déjà caractérisée. Les dépôts AB6 et AB7 suivent une procédure différente : on effectue les dépôts d'épaisseur en un seul processus, c'est-à-dire sans ouverture du bâti et en exploitant les 3 sillons possibles par creuset de ZnS. On peut remarquer sur les **Figure 85** que les dépôts de monocouche de ZnS ayant des épaisseurs similaires (AB4-AB6, AB5-AB7), et une procédure de dépôt différente n'ont pas les mêmes constantes optiques. L'écart d'indice de réfraction est d'environ 0,06 ce qui correspond à un écart relatif de 2,65 %. On peut observer directement sur les spectres expérimentaux en  $R\%$  et  $T\%$  un tel écart d'indice de réfraction avec des variations de hauteur des seuils des franges d'interférences en  $R\%$  et  $T\%$  respectivement de 1,5 % et 2,1 %, mais aussi un déplacement de leurs positions en longueur d'onde vers les hautes longueurs d'onde de l'ordre de 100 nm.

Pour minimiser l'effet des étapes de dépôt, nous avons réfléchi à l'origine de cet effet. Quand un dépôt de couches minces est arrêté, on rompt la dynamique de croissance de la couche mince. La croissance d'une couche mince nécessite une grande quantité d'énergie répartie en plusieurs points comme l'énergie des atomes collés à la surface de croissance, l'énergie de la surface, ou bien l'énergie



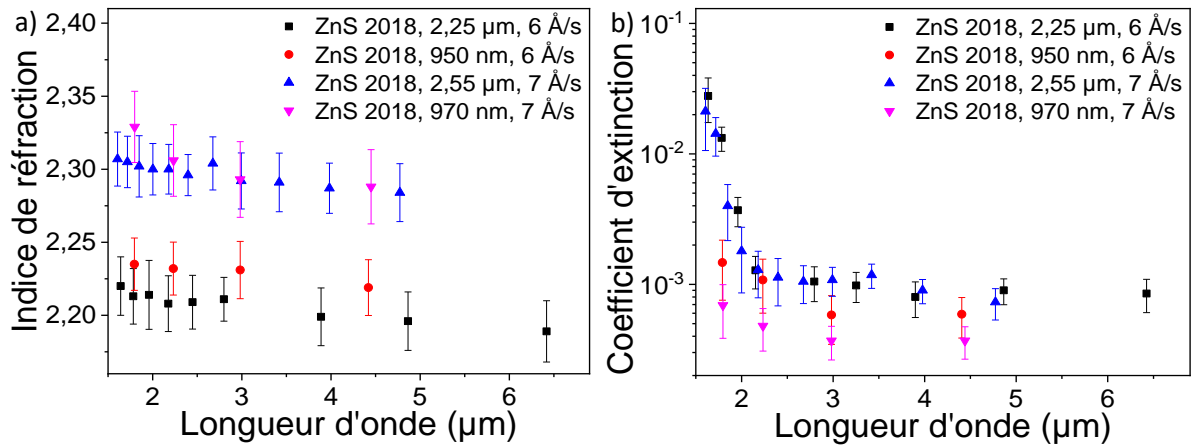
des faisceaux de particules d'aide à la croissance. Cette énergie totale est dissipée une fois le système remis à l'air. Lors de la reprise du dépôt, si nous souhaitons redémarrer le dépôt au point où il a été arrêté, il faut que l'énergie totale du système soit, au minimum, au plus proche du niveau d'énergie du dépôt antérieur. Nous avons alors besoin d'un apport de l'énergie en amont du dépôt sous forme soit d'un pré étuvage de l'enceinte ou de la préparation de la surface de croissance avec un flux d'ions de 10 minutes.

Nous avons effectué deux tests de dépôt pour vérifier l'efficacité de la préparation de la surface de croissance avec un flux d'ions de 10 minutes. Nous avons effectué un dépôt en 1,2  $\mu\text{m}$  de ZnS en 3 étapes de dépôt (AC 1-3) avec à chaque étape (AC1, AC1-2) un bombardement ionique de préparation du substrat avant l'évaporation. Pour comparer, nous avons réalisé le même dépôt de 1,2  $\mu\text{m}$  de ZnS cette fois-ci, en une seule étape (AC2) avec un seul bombardement ionique de préparation du substrat présenté sur les **Figure 86** a), b) et c).



**Figure 86** : a) Spectres de transmittance des dépôts de ZnS AC1, AC1-2, AC1-3 et AC2 d'un même creuset les uns après les autres ou successivement, évolution de l'indice de réfraction b) et du coefficient d'extinction c) en fonction de la longueur d'onde des dépôts de ZnS.

La **Figure 86** a) présente les spectres en transmission et les **Figure 86** b) et c) les caractéristiques optiques des quatre dépôts de ZnS AC1, AC1-2, AC1-3 et AC2. Les **Figure 86** montrent l'effet de l'apport d'énergie du bombardement ionique en amont du dépôt, on remarque que l'énergie est un facteur très influent sur les résultats de nos expériences. Ces expériences montrent que les préparations en amont du dépôt ne sont pas négligeables vis-à-vis des épaisseurs physiques que nous réalisons. Nous avons intégré ces observations au procédé de réalisation des monocouches et des filtres optiques multicouches.



**Figure 87** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) en fonction de la longueur d'onde des couches minces épaisses de ZnS durant la veille d'indice.

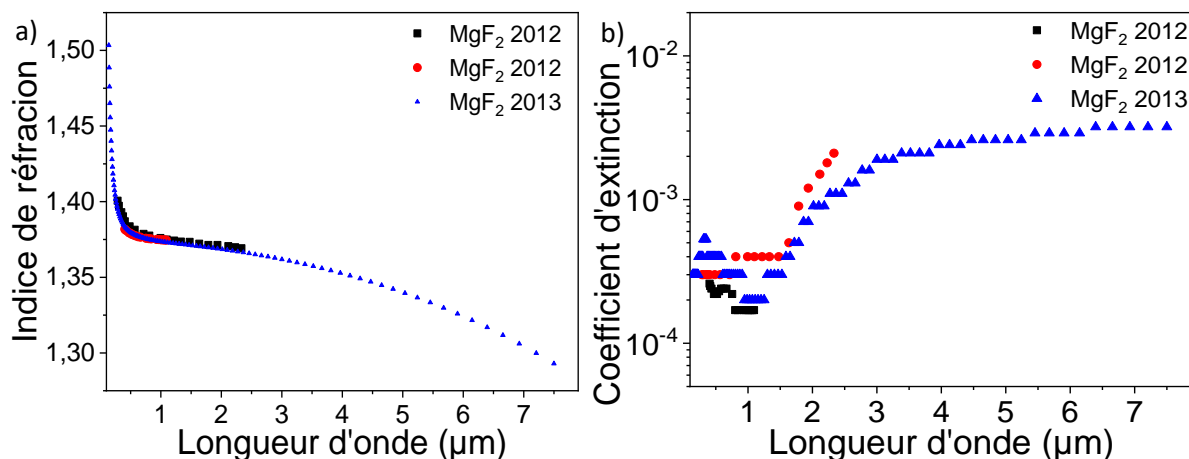
Nous avons testé les conditions de dépôt du ZnS et observé dans la **Figure 87 a)** un écart relatif d'indice de réfraction d'environ 1,5 % sur 9 mois en comparaison avec l'écart d'indice de réfraction relatif de 7 % au début de ces travaux. Comme pour le Germanium, nous avons aussi augmenté la vitesse de dépôt pour réduire le temps de dépôt de 12 % et réduire les coûts de réalisation.

En conclusion, la nouvelle procédure de dépôt du ZnS qui exploite un balayage à 3 sillons par creuset nous permet de réaliser une épaisseur totale de 3,6 μm de ZnS par dépôt. De plus, le ZnS ainsi déposé possède des caractéristiques optiques fiables<sup>1</sup>, justes<sup>1</sup>, répétables<sup>1</sup> et reproductibles<sup>1</sup>. Nous avons aussi pu mettre en avant l'importance de l'énergie de croissance de la couche mince, point qui sera à nouveau mis en évidence dans la suite du Chapitre.

### 2.3 Étude des couches minces à base de Fluorures MgF<sub>2</sub> et de BaF<sub>2</sub>.

Pour rester compétitive dans le domaine du Moyen Infrarouge, l'entreprise Kerdry doit étudier la possibilité d'utiliser d'autres matériaux de bas indice de réfraction comme le MgF<sub>2</sub> et le BaF<sub>2</sub> dont l'indice de réfraction est inférieur à 1,50. Avant de présenter l'étude, discutons du matériau MgF<sub>2</sub>. Ce matériau est déjà utilisé dans l'entreprise Kerdry pour réaliser des dépôts dans le visible dans une autre machine de dépôt de couches minces. Ce fait nous permet d'avoir, en amont de cette étude, des conditions de dépôt et des résultats que nous allons observer. Le MgF<sub>2</sub> est déposé à faible vitesse de dépôt environ 0,3 nm.s<sup>-1</sup> et à une température importante du substrat supérieure à 250 °C. On est dans un cas où l'énergie des atomes évaporés est très faible et il y a de fortes quantités d'énergies libres disponibles à la surface de croissance du fait du chauffage du substrat. Dans de telles conditions, l'indice de réfraction du matériau MgF<sub>2</sub> de la base de données de l'entreprise Kerdry est proche du MgF<sub>2</sub> tiré de la bibliographie présentée sur les **Figure 88 a)** et b).

<sup>1</sup> Guide Universel de la Métrologie –NF EN ISO/CEI 17025 – ISO 572, guide EA-4/16 : Répétabilité, reproductibilité et fidélité épaisses



**Figure 88** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) en fonction de la longueur d'onde des couches minces de MgF<sub>2</sub> standard déposées à Kerdry.

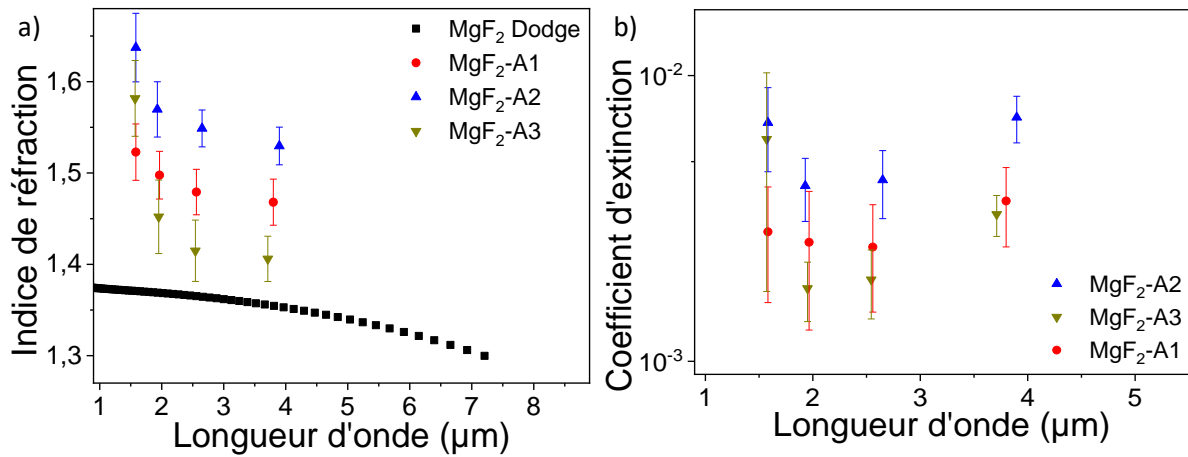
Les **Figure 88** a) et b) présentent les indices de réfraction et coefficients d'extinction des matériaux MgF<sub>2</sub> disponibles dans la base de données de l'entreprise Kerdry. Ces caractéristiques optiques sont déjà présentes dans l'entreprise avant le début de ces travaux de thèse et sont communément utilisées pour réaliser des dépôts de production. Le MgF<sub>2</sub> de 2013 est très similaire aux deux autres matériaux. Cette similarité vient du fait que les matériaux sont réalisés de manière à être le plus proche possible de celui présent dans la base de données *Refractive Index* [273]. Un premier indice de réfraction a été déterminé par *M.J. Dodge* [274] en 1984 ensuite complété par *L. V. Rodríguez de Marcos & al* en 2017 [275]. La plus grande partie des caractéristiques optiques du MgF<sub>2</sub> est présentée dans les domaines de longueur d'onde de l'UV-VIS-PIR de 0,2  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ . Nous souhaitons au travers d'une étude de monocouche étendre la connaissance des caractéristiques optiques du MgF<sub>2</sub> au-delà de 2  $\mu\text{m}$ .

Nous avons réalisé cette étude en trois étapes. La première fut de trouver une méthode de balayage du creuset MgF<sub>2</sub> stable et répétable. Nous avons observé au cours de ces essais que le matériau MgF<sub>2</sub> forme une surface liquide localisée sur le sillon d'évaporation. La fusion du MgF<sub>2</sub> à très basse pression se fait autour de 950 °C à 1000 °C et ensuite il s'évapore. Nous avons réutilisé les conditions de dépôt déjà disponibles dans l'entreprise pour ce matériau c'est-à-dire, une vitesse de dépôt de 3  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et une pression de dépôt  $10^{-6}$  mbar sans le concours de l'assistance ionique de compactage. Nous présentons le récapitulatif de ces dépôts dans le **Tableau 19** et l'extraction des caractéristiques optiques de ses premiers essais dans les **Figure 89**.

**Tableau 19** : Récapitulatif des dépôts de MgF<sub>2</sub> lors de la mise en place de la méthode de dépôt.

Dépôt	Épaisseur de consigne (nm)	Épaisseur exp. (nm)	Facteur géométrique
MgF <sub>2</sub> -A1	1210	1390 $\pm$ 40	0,8705
MgF <sub>2</sub> -A2	1210	1420 $\pm$ 30	0,8521
MgF <sub>2</sub> -A3	1210	1390 $\pm$ 30	0,8705

Le dépôt A1 a été effectué sans balayage du creuset de MgF<sub>2</sub>, un seul point d'évaporation au centre du creuset était visible comme pour l'évaporation du Germanium illustré sur la **Figure 80**. Le dépôt A2 a été effectué sans balayage du creuset de MgF<sub>2</sub> avec un point d'évaporation plus proche du bord du creuset. Enfin, le dépôt A3 a été effectué avec balayage du creuset de MgF<sub>2</sub> comme pour les dépôts de ZnS comme illustré sur la **Figure 81**.



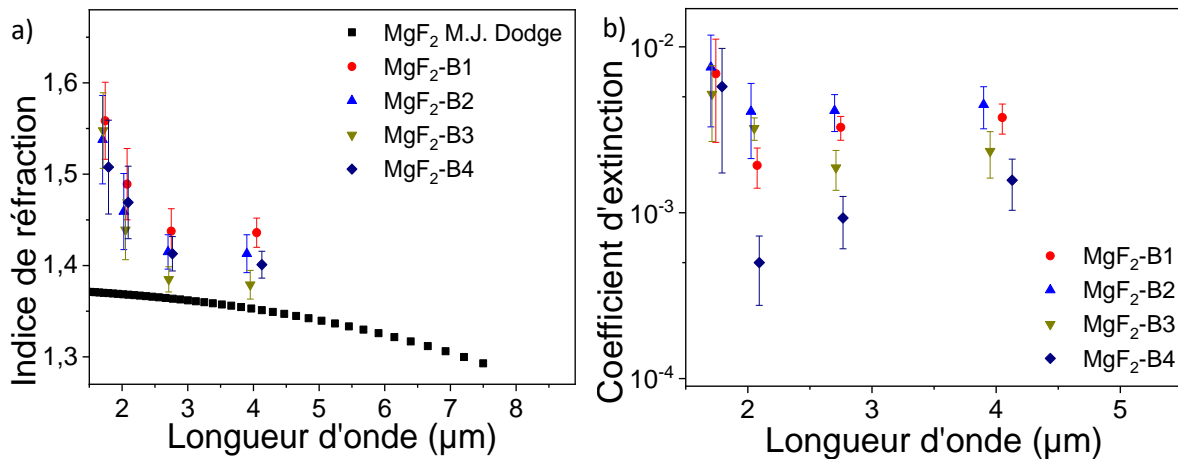
**Figure 89** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) en fonction de la longueur d'onde des couches minces de MgF<sub>2</sub> dans le MIR.

Les **Figure 89** a) et b) présentent les caractéristiques optiques des dépôts de MgF<sub>2</sub>. On observe que les dépôts sans balayage sont absorbants. Les deux premiers dépôts A1 et A2 se sont décollés environ 1h après le dépôt ce qui dénote une mauvaise adhérence du matériau sur un substrat de Silicium. Ces deux dépôts ont été réalisés avec une source d'évaporation de MgF<sub>2</sub> fixe, c'est-à-dire sans balayage vertical ou horizontal dans le creuset. Nous avons réalisé le dépôt A3 avec la méthode de balayage du ZnS. Le dépôt A3 a tenu une journée avant de se décoller complètement. Nous avons observé dans les creusets de MgF<sub>2</sub> des auréoles brunes et noires sur les bordures des sillons d'évaporation. Nous n'avons pas pu identifier les raisons de cette coloration. Nos hypothèses sont que les contaminants présents dans le vide résiduel réagissent avec le MgF<sub>2</sub> provoquant cette couleur brune-noire. Des mesures de compositions chimiques doivent être effectuées pour éclaircir cette hypothèse. La méthode de dépôt de l'échantillon A3 a été retenue pour réaliser la suite de l'étude. Il nous faut à présent étudier l'adhérence du dépôt de MgF<sub>2</sub>.

Dans un premier temps, nous avons testé l'effet de la température du substrat sur l'indice de réfraction et la tenue du dépôt de MgF<sub>2</sub>. Nous avons réalisé quatre dépôts à faible vitesse, très basse pression sans assistance ionique de compactage (IAD), ils sont résumés dans le **Tableau 20**.

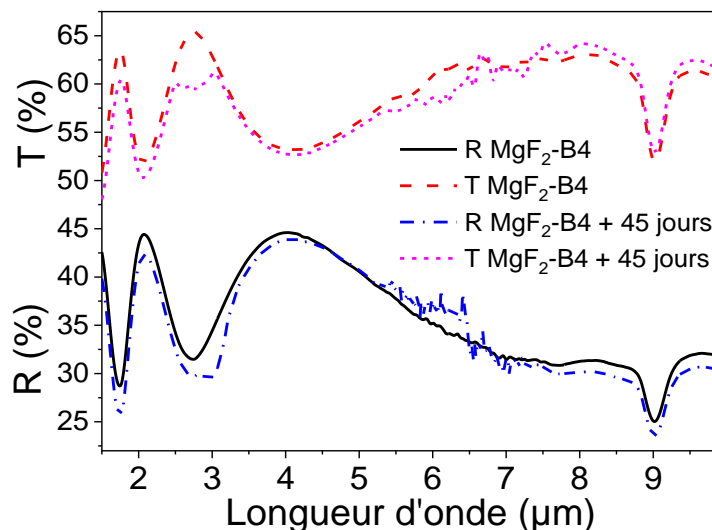
**Tableau 20** : Récapitulatif des dépôts de MgF<sub>2</sub> lors de l'étude de l'effet de la température du substrat.

Dépôt	Vitesse de dépôt (Å.s <sup>-1</sup> )	Température du substrat (°C)	Pression de dépôt (10 <sup>-4</sup> mbar)	Pression limite (10 <sup>-6</sup> mbar)	IAD (mA.cm <sup>-2</sup> )	Épaisseur exp. (nm)	Épaisseur Macleod (nm)
MgF <sub>2</sub> -B1	3	150	0,05	0,5	/	1430 ± 40	1427 ± 8
MgF <sub>2</sub> -B2	3	200	0,05	0,5	/	1410 ± 30	1398 ± 7
MgF <sub>2</sub> -B3	3	250	0,05	0,5	/	1420 ± 40	1412 ± 9
MgF <sub>2</sub> -B4	3	290	0,05	0,5	/	1450 ± 30	1441 ± 10



**Figure 90** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) en fonction de la longueur d'onde des couches minces de  $MgF_2$  dans le MIR.

Les **Figure 90** a) et b) présentent les caractéristiques optiques des dépôts de  $MgF_2$  du **Tableau 20**. Nous avons extrait les indices de réfraction des dépôts et nous les avons comparés dans les **Figure 90** a) et b). L'augmentation de la température du substrat diminue l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  ce qui est en accord avec la littérature sur le matériau  $MgF_2$ . Mais les dépôts B1, B2 et B3 n'ont pas tenu mécaniquement dans le temps. Le dépôt B1 s'est fissuré puis effrité environ 24 heures après dépôt. Le dépôt B2 a tenu 12 heures de plus que le dépôt B1. Enfin le dépôt B3 s'est complètement décollé au bout de 3 jours. Le dépôt B4 présenté sur la **Figure 91**, qui correspond à une température du substrat de 290 °C, a tenu mécaniquement, mais il est devenu blanchâtre après 45 jours de conservation à l'air, entouré d'un papier de soie, dans une boîte à échantillons.



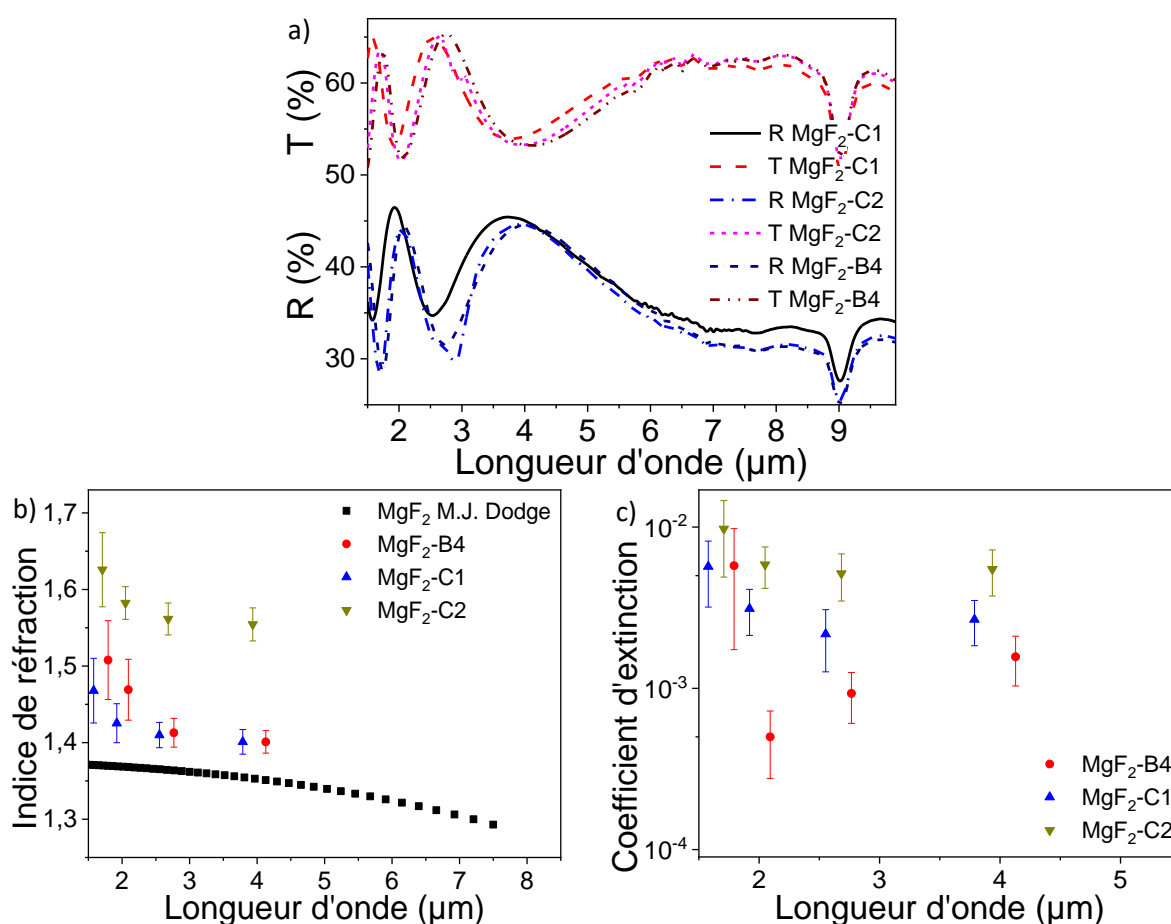
**Figure 91** : Spectres en transmission et en réflexion du dépôt B4 de  $MgF_2$  dans le MIR.

La **Figure 91** présente les réponses spectrales  $R\%$  et  $T\%$  du dépôt B4, ils présentent des franges d'absorption importantes entre 2,8  $\mu m$  et 3  $\mu m$  et dans la gamme de 5  $\mu m$  à 8  $\mu m$ , elles correspondent aux franges vibrationnelles et rotationnelles des liaisons O-H de l'eau adsorbée par le matériau. Malgré l'augmentation de la température du substrat qui permet la tenue mécanique, la couche est poreuse et de composition lacunaire. À l'œil nu, nous avons pu constater que le matériau  $MgF_2$  est fortement rugueux donc prompt à l'adsorption en surface et à la diffusion des contaminants dans les pores.

Nous avons ensuite utilisé l'assistance ionique de compactage (IAD) pour réduire ces effets d'adsorption et de porosité. Nous avons réalisé quatre nouveaux dépôts en augmentant la température de substrat, mais aussi en variant l'efficacité de l'assistance ionique. Ces deux paramètres sont des leviers agissant sur l'énergie totale du système de croissance de la couche mince, nous allons donc pouvoir observer comment ils influent l'un et l'autre sur les caractéristiques optiques. Nous avons résumé les dépôts réalisés dans le **Tableau 21** et les résultats sur la **Figure 92**.

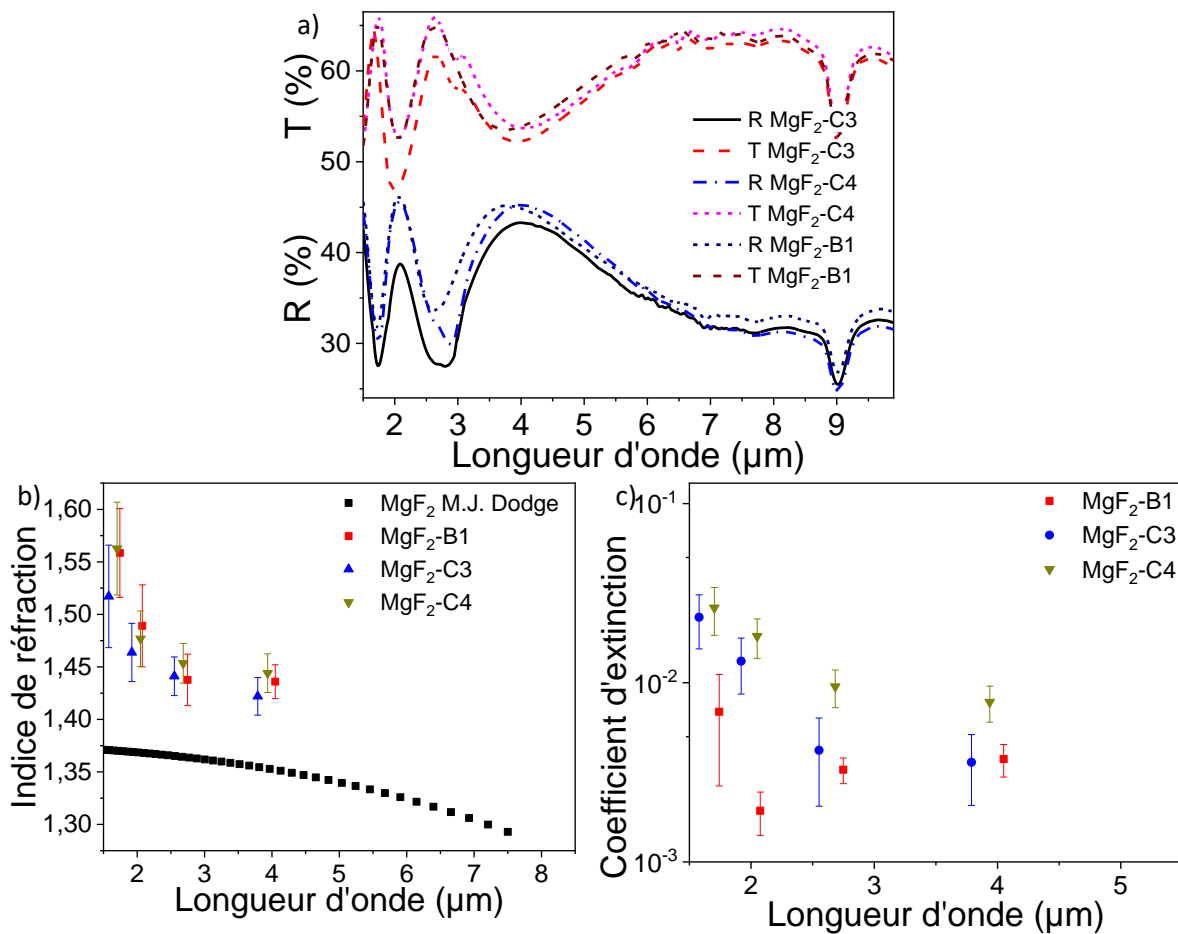
**Tableau 21** : Récapitulatif des dépôts de  $MgF_2$  lors de l'étude de l'effet de la température du substrat couplé à l'effet de l'IAD.

Dépôt	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Température du substrat ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pression de dépôt ( $10^{-4}$ mbar)	Vide limite ( $10^{-6}$ mbar)	IAD ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Épaisseur exp. (nm)	Épaisseur Macleod (nm)
MgF <sub>2</sub> -B1	3	150	0,05	0,5	/	1430 ±40	1427 ±8
MgF <sub>2</sub> -B4	3	290	0,05	0,5	/	1450 ±30	1441 ±10
MgF <sub>2</sub> -C1	3	290	0,5	0,5	0,45	1410 ±30	1445 ±8
MgF <sub>2</sub> -C2	3	290	0,5	0,5	0,65	1375 ±40	1396 ±7
MgF <sub>2</sub> -C3	3	150	0,5	0,5	0,45	1430 ±40	1406 ±9
MgF <sub>2</sub> -C4	3	150	0,5	0,5	0,65	1400 ±40	1399 ±10



**Figure 92** : a) Spectres de transmittance et de réflectance des dépôts de couche mince de  $MgF_2$  dans le MIR, évolution de l'indice de réfraction b) et du coefficient d'extinction c) en fonction de la longueur d'onde des couches minces de  $MgF_2$  dans le MIR.

La **Figure 92** a) présente les spectres expérimentaux des deux premiers dépôts C1 et C2. Les **Figure 92** b) et c) présentent les constantes optiques des essais C1 et C2 de dépôt de couches minces de  $MgF_2$ . La couche C2 présente une absorption aux longueurs d'onde de  $2,8 \mu m$  à  $3 \mu m$  et dans la gamme de  $5 \mu m$  à  $8 \mu m$  alors que la couche C1 en est exempte. On peut supposer que ceci est dû à un apport d'énergie trop important de l'assistance ionique ajoutée au chauffage du substrat lors de la croissance de la couche mince ce qui va produire plus de désorption des atomes à condenser, des dislocations et des défauts dans la microstructure, que d'amélioration de la croissance. Nous allons à présent étudier les dépôts de  $MgF_2$  réalisés à une faible température du substrat et avec une variation de l'efficacité de l'assistance ionique de compactage des dépôts C3 et C4.



**Figure 93** : a) Spectres en transmission et en réflexion des dépôts de  $MgF_2$  dans le MIR, évolution de l'indice de réfraction b) et du coefficient d'extinction c) en fonction de la longueur d'onde des couches minces de  $MgF_2$  dans le MIR.

La **Figure 93** a) présente les spectres expérimentaux des deux dépôts C3 et C4. Les **Figure 93** b) et c) présentent les constantes optiques des couches minces C3 et C4. Sur la **Figure 93** a), les franges d'absorptions aux longueurs d'onde de  $2,8 \mu m$  à  $3 \mu m$  et dans le domaine de  $5 \mu m$  à  $8 \mu m$  sont toujours présentes. Le cas de la température du substrat de  $150 \text{ }^\circ C$  et de l'efficacité de l'assistance ionique de compactage la plus faible présente les constantes optiques les plus proches du  $MgF_2$  de *M.J. Dodge* [274].

Le dépôt C1 a tenu mécaniquement, mais il est devenu blanchâtre au bout de 75 jours. Le dépôt C2 a tenu mécaniquement, mais il est devenu blanchâtre au bout de 15 jours. Ces deux premiers dépôts

montrent que l'assistance ionique de compactage doit être étudiée de manière plus approfondie et précise. Il est nécessaire de trouver un compromis entre l'utilisation de l'IAD et l'optimisation des autres paramètres de dépôt pour compenser au maximum la perte d'énergie due à la diminution de la température du substrat dans le bilan de croissance de la couche mince de  $\text{MgF}_2$ .

Un jeu de paramètres de dépôt optimisé doit exister et doit permettre de déposer une couche mince de  $\text{MgF}_2$  avec une bonne tenue mécanique et qui ne blanchirait pas dans le temps. Le dépôt C3 a commencé à se décoller partiellement au bout de trois jours, de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon. Le dépôt C4 s'est décollé au bout d'un jour et demi, et il a blanchi en même temps. Les dépôts C3 et C4 montrent qu'à basse température l'assistance ionique a un effet important qui confirme le besoin d'explorer le système des conditions de dépôt. En conclusion, pour exploiter le  $\text{MgF}_2$  pour réaliser des filtres optiques multicouches dans le MIR, la mise en place d'une étude du dépôt de couches minces de  $\text{MgF}_2$  par un plan d'expériences est à envisager. Succinctement, la première étape doit être un plan de criblage à 2 niveaux des paramètres importants (vitesse de dépôt, température du substrat, pression, etc.) du dépôt de  $\text{MgF}_2$  et la mise en place d'un plan d'optimisation des paramètres de dépôts identifiés comme significatifs au cours du criblage.

En conclusion, le déploiement du matériau  $\text{MgF}_2$  dans le domaine spectral de  $2\ \mu\text{m}$  à  $15\ \mu\text{m}$  avec des épaisseurs importantes ( $e_{cm} > 1\ \mu\text{m}$ ), nous a démontré que les méthodes d'étude standards essai-erreur et/ou la méthode d'analyse d'un facteur après les autres (méthode d'étude uni-variante) ne permettent pas de maîtriser au mieux ce matériau. La température du substrat a un effet très important sur la qualité et la capacité à déployer le  $\text{MgF}_2$ . La température en général (du substrat ou de recuit) a de très bons effets sur la croissance des couches minces  $\text{MgF}_2$  et sur les propriétés optiques et mécaniques. Les conditions industrielles de production ne nous permettant pas de chauffer systématiquement les substrats de dépôts à forte température, il faut trouver d'autres leviers d'apport d'énergie lors de la croissance de la couche mince de  $\text{MgF}_2$ . Un autre point important à discuter est l'amélioration des constantes optiques avec l'augmentation de la température du substrat lors du dépôt. Dans le *Chapitre I : §6, p.68*, nous avons présenté le **Tableau 7** de décomposition des matériaux lors de l'évaporation. Ce tableau indique que l'évaporation de  $\text{MgF}_2$  serait sans dissociation donc, l'amélioration des constantes optiques du matériau  $\text{MgF}_2$  ne peut pas venir d'une amélioration de la stœchiométrie du matériau ( $\frac{F}{Mg} \approx (1,97 \pm 0,02), [276]$ ), mais de l'amélioration de la densité du  $\text{MgF}_2$  (réduction des lacunes, des défauts et des joins de grains). Les résultats des séries de dépôts A, B et C de  $\text{MgF}_2$  sont en accord avec cette affirmation, car nous avons observé une amélioration de la tenue mécanique, un paramètre directement lié à l'amélioration de la densité du matériau. L'assistance ionique de compactage (IAD) a permis d'améliorer la tenue mécanique et elle a aussi réduit l'effet de blanchiment des couches minces  $\text{MgF}_2$ .

Lors de notre étude du  $\text{BaF}_2$ , nous sommes arrivés à des conclusions analogues à celles obtenues pour le  $\text{MgF}_2$ . En conséquence, nous ne présenterons pas les résultats dans ce Chapitre. Nous avons observé une amélioration de la tenue mécanique et de l'indice de réfraction avec l'utilisation de l'assistance ionique avec un effet négatif à la limite de l'IAD à  $0,65\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nous avons remarqué une amélioration de la tenue mécanique et des constantes optiques avec la température du substrat. Enfin, nous avons croisé les effets de la température du substrat et ceux de l'assistance de compactage ionique. Les constantes optiques du matériau sont médiocres avec une température du substrat importante et une assistance ionique efficace malgré une bonne tenue mécanique. À l'inverse, lorsque la température du substrat est plus faible et l'assistance de compactage moins efficace, le matériau



possède de meilleures constantes optiques, mais la tenue mécanique est moins bonne. Les résultats des dépôts de fluorures montrent que ces matériaux sont plus subtils à réaliser en couches minces. Ils ne peuvent être étudiés avec des méthodes standards simples comme la méthode essai-erreur ou la méthode d'analyse d'un facteur après les autres.

## **2.4 Conclusion sur l'amélioration des procédures de dépôt et le déploiement des matériaux**

Nous avons amélioré les procédures de dépôt des matériaux principaux, Germanium et ZnS, et nous avons étudié le déploiement de matériaux du type fluorure. L'amélioration des procédures de dépôts a permis d'augmenter la fiabilité et la justesse des réalisations des monocouches de Germanium en compensant la dérive d'épaisseur liée à la variation de hauteur de source. Ainsi lors de la mise en multicouches, les couches minces de Germanium auront la correction d'épaisseur de dépôt sans pour autant modifier les constantes optiques. Pour les monocouches de ZnS, nous pouvons améliorer la technique de dépôts et utiliser 3,6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de ZnS soit 1,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur par creuset.

Le déploiement des matériaux  $\text{MgF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  nous a démontré que les méthodes d'étude standards essai-erreur et un facteur après les autres ne permettent pas de maîtriser au mieux ces matériaux. Les deux matériaux du type fluorure se sont fissurés et décollés lors de nos essais. Nous avons remarqué que le chauffage du substrat avait un effet important sur l'adhérence et nous n'avons pas, à ce jour, trouvé un autre levier d'apport d'énergie aussi efficace que celui-ci pour obtenir des matériaux mécaniquement corrects et ayant des constantes optiques exploitables pour l'entreprise Kerdry. De plus amples investigations sont nécessaires comme utiliser un matériau composite avec une structure type Y-Ba-fluorure comme le IR-F625 [277] ou IR-F900 du fournisseur Umicore [278], ou bien encapsuler les couches minces de  $\text{MgF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  avec des couches très fines de quelques nanomètres de Germanium ou de ZnS. La méthode de l'enrobage des couches minces permettra aussi d'améliorer la tenue mécanique et la robustesse au vieillissement des couches minces de  $\text{MgF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ .

## **3 Études des conditions de dépôt du Germanium**

### **3.1 Étude préliminaire des constantes optiques des couches minces de Germanium**

Dans cette première partie, nous allons présenter l'étude des caractéristiques optiques du Germanium. Matériau d'indice de réfraction haut avec  $n_{moyen}$  de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  égal à  $(4 \pm 0,2)$ , utilisé dans le moyen infrarouge de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Il est le candidat idéal pour réaliser des filtres optiques multicouches dans ce domaine spectral. Nous avons pu définir une gamme de conditions de dépôt spécifiques à notre procédé de réalisation de couches minces grâce aux informations présentées dans le *Chapitre I : §5.4, p.61* sur le Germanium en général, le *Chapitre II : §5.2.1, p.108* avec le Germanium déployé dans l'entreprise et la revue bibliographique succincte présentée dans le **Tableau 22**.

**Tableau 22** : Revue succincte de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction du Germanium dans la littérature.

Références	Procédé	T <sub>substrat</sub> (°C)	Pression avant dépôt (mbar)	Pression de dépôt (mbar)	Vitesse de dépôt (Å.s <sup>-1</sup> )	IAD (μA.cm <sup>-2</sup> )	Domaine spectral (μm)	Matériau	Indice de réfraction n @4 μm	Coefficient d'extinction k @4 μm
[279]	IAD	180-260	2,6 10 <sup>-4</sup>	/	/	12-45	2-14	Ge	4,2 ±0,2	/
[280]	EB & thermal PVD	30-370	2 10 <sup>-4</sup>	/	5 – 15	/	2-5	Ge	4,2 ±0,2	k < 0,02
[281]	EB-PVD	200-500	1,3 10 <sup>-8</sup>	< 10 <sup>-7</sup>	2	/	/	Ge amorphe	/	/
[282]	EB-PVD	200	1 10 <sup>-5</sup>	1 10 <sup>-4</sup>	5	/	8-12	Ge	4	k<0,001
[283]	IAD	200	/	2 10 <sup>-6</sup>	4	/	3,6-4,9	Ge	4	/
[284]	EB-PVD	200	/	2 10 <sup>-6</sup>	4	/	3-5	Ge	4	/
[285]	EB-PVD	/	/	1 10 <sup>-6</sup>	3	/	0,8-2,2	Ge amorphe Ge cristallin	4,80 à 4,20	0,03

Abréviation du **Tableau 22** : IAD, Ion Assisted Deposition ; PVD, Physical Vapor Deposition ; EB-PVD : Electron Beam – Physical Vapor Deposition.

Avant de mettre en place les études des conditions de dépôt du Germanium, on peut réaliser la table récapitulative des étendues de variation des paramètres de dépôts à partir du **Tableau 22**. Le **Tableau 23** résume les étendues de variation des conditions de dépôt et des constantes optiques que nous sommes susceptibles d'observer lors de nos travaux avec notre méthode de dépôt, l'évaporation sous vide par faisceaux d'électrons avec assistance ionique de compactage.

**Tableau 23** : Table récapitulative de l'étendue des paramètres de dépôt du Germanium dans le cadre de cette thèse.

Matériau	T <sub>substrat</sub> (°C)	Pression avant dépôt (mbar)	Pression de dépôt (mbar)	Vitesse de dépôt (Å.s <sup>-1</sup> )	IAD (μA.cm <sup>-2</sup> )	Indice de réfraction n	Coefficient d'extinction k
Ge	100-500	10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-4</sup>	2 - 15	12 - 45	4-4,2	0,001 – 0,03

Nous n'avons pas pris en compte les méthodes de pulvérisation cathodique ou magnétron dans le **Tableau 22**, car dans le *Chapitre 1* : §6, p.63 sur les méthodes de dépôt de couches minces, nous avons pu observer que cette méthode possède une efficacité de croissance des couches minces plus importante que l'évaporation sous vide par effet Joule, par canon à électrons (PVD,EB-PVD) ou l'évaporation sous vide avec assistance ionique (IAD) et nous n'avons pas pu explorer cette technique pour le dépôt de Germanium lors de ces travaux de thèse.

Pour déterminer le comportement du Germanium en couche mince, il faut réaliser plusieurs expériences de criblage dans les étendues des conditions de dépôt présentes dans le **Tableau 23**. Plusieurs contraintes sont imposées par l'entreprise Kerdry. La première contrainte est la limitation du nombre d'essais pour déterminer et optimiser le comportement du Germanium en couche mince. En

effet, les contraintes de production des machines de dépôts imposent d'aménager de manière optimale une campagne d'essai. La deuxième se situe au niveau de la température du substrat, qui est soit à température ambiante, soit à la température de 150°C pour éviter de dégrader les pièces des clients.

Pour simuler la réponse spectrale des couches minces, nous avons besoin des constantes optiques des matériaux  $n$  et  $k$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'épaisseur physique. Nous avons réalisé dans un premier temps une étude préliminaire des caractéristiques optiques  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  du Germanium en fonction de l'épaisseur physique  $e$  (nm) et de la vitesse de dépôt  $R$  ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour une monocouche. Dans le *Chapitre I : §5.4, p.61* les références bibliographiques nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse de dépôt sur les caractéristiques optiques et mécaniques des couches minces de Germanium [127-145]. L'assistance ionique va réduire la proportion de microstructure colonnaire par rapport à la microstructure dense lors de la croissance. Dans le même ordre d'effet, le recuit après dépôt et la température de dépôt vont modifier les fractions partielles de microstructure des monocouches de Germanium pour tendre vers la structure cristalline cubique face centrée du Germanium massif. La vitesse de dépôt va modifier plusieurs caractéristiques des monocouches de Germanium. Elle va augmenter la résistivité électrique, augmenter les constantes optiques ou encore réduire la tenue mécanique. Nous allons étudier l'impact de la vitesse de dépôt et l'épaisseur physique sur les constantes optiques dans la première partie de ce Chapitre.

## 3.2 Étude préliminaire des couches minces de Germanium

### 3.2.1 Introduction

Au travers de cette étude, nous souhaitons observer le comportement des constantes optiques  $n$  et  $k$  en fonction de l'épaisseur physique  $e$  et de la vitesse de dépôt  $R$  pour des monocouches de Germanium déposées sur un substrat de Silicium poli des deux faces. Ces deux paramètres sont liés par la durée de dépôt. Nous avons mis en place des essais de criblage qui doivent nous permettre d'obtenir l'indice de réfraction le plus haut possible avec le coefficient d'extinction  $k$  le plus faible possible quelle que soit l'épaisseur de la couche mince.

### 3.2.2 Criblage des effets de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt sur l'indice de réfraction du Germanium

Nous avons criblé trois niveaux d'épaisseur et trois niveaux de vitesse de dépôt ; ils sont résumés dans le **Tableau 24**. Nous avons réalisé plusieurs fois un même dépôt de couche mince de Germanium à des temps différents (intervalle de l'ordre du mois entre les différents dépôts) pour consolider la fiabilité et la robustesse de nos observations.

**Tableau 24** : Résumé des facteurs de criblage, des catégories et des plages de valeurs des paramètres.

Catégorie	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Catégorie	Épaisseur physique (nm)
Faible	1 – 4	Faible	$e_{cm} < 500$
Moyen	7 – 10	Intermédiaire	$500 < e_{cm} < 1000$
Forte	12 - 15	Épaisse	$e_{cm} > 1000$

Le **Tableau 24** fait état des expériences à réaliser. Pour mener le criblage, nous réalisons 16 essais dans un ordre quelconque. Pour chaque essai, nous mesurons deux spectres optiques  $R\%$  et  $T\%$ ,

l'épaisseur à l'aide d'un profilomètre à stilet  $e_{DEKTA}$ , l'épaisseur par cliché MEB  $e_{MEB}$ , et une valeur d'épaisseur simulée par le logiciel Essential Macleod©  $e_{Mac}$ . Les spectres de transmittance  $T\%$  et réflectance  $R\%$  expérimentaux nous permettent d'obtenir pour chaque échantillon les constantes optiques  $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$ , et l'épaisseur estimée  $e_{Mac}$  grâce à la méthode des enveloppes de Swanepoel présentée dans le *Chapitre I : §4.2, p.42*.

### 3.2.2.1 Incertitudes de mesures de transmission et de réflexion, des constantes optiques et de l'épaisseur physique

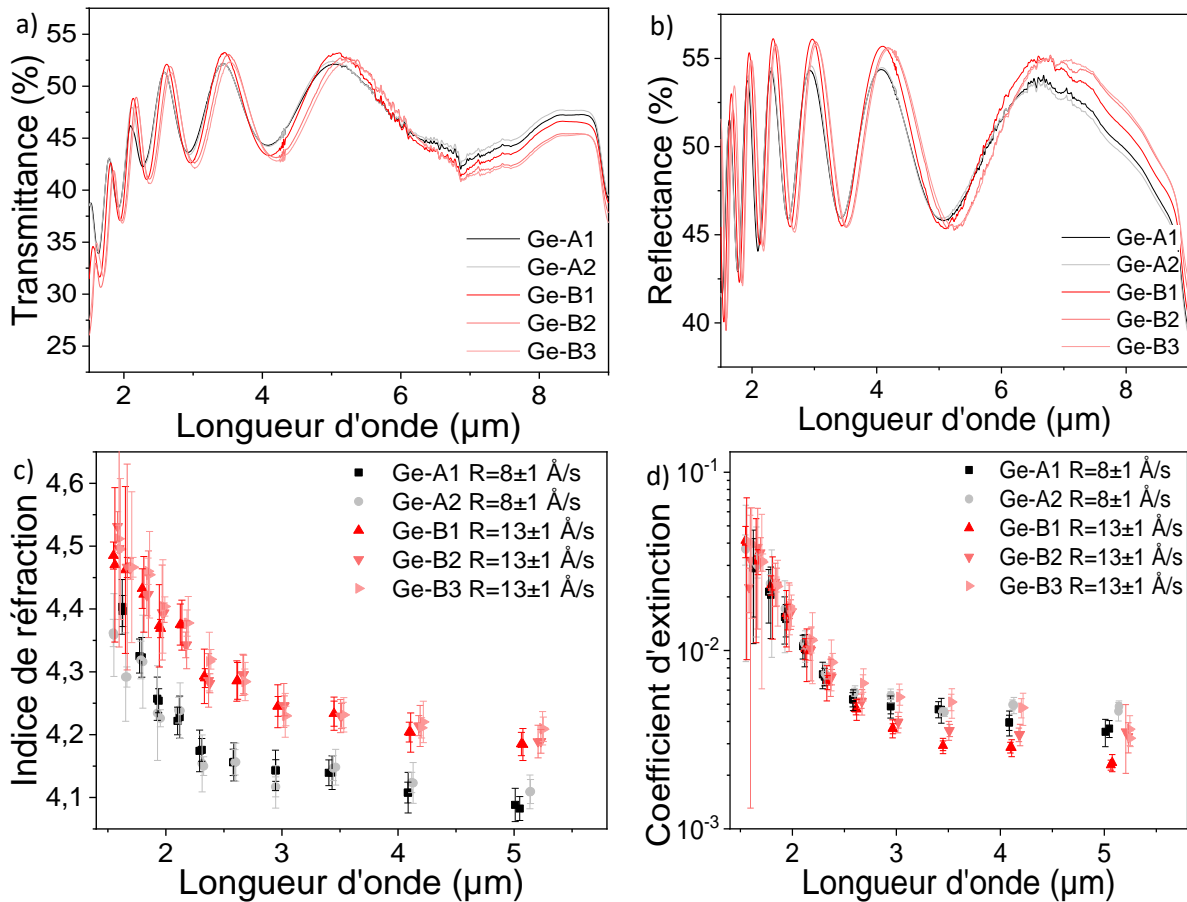
L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction sont extraits des spectres de réflectance  $R\%$  et de transmittance  $T\%$ . Il est nécessaire de connaître les incertitudes relatives sur les mesures de réflectance  $R\%$  et de transmittance  $T\%$  qui sont respectivement  $\Delta R = 0,32\%$  et  $\Delta T = 0,22\%$  rappelées dans le **Tableau 1, p.46**. Ensuite, on définit l'incertitude sur la détermination des positions des franges d'interférences optiques  $\lambda$  qui est égale au pas de mesure du spectrophotomètre FTIR à  $\Delta\lambda = 2,25\text{ nm}$ , présenté dans le *Chapitre II : §6.1.2, p110*. Cette valeur est définie par l'opérateur. L'incertitude sur la mesure d'épaisseur des couches minces est déterminée grâce à l'écart type des incertitudes du profilomètre à stilet  $\Delta e_{DEKTA}$ , du cliché MEB  $\Delta e_{MEB}$  et  $\Delta e_{Mac}$  à partir du logiciel Essential Macleod© et de la méthode des enveloppes de Swanepoel. Grâce aux références [286] [287] [288] [289], les incertitudes sur l'indice de réfraction  $\Delta n$ , le coefficient d'extinction  $\Delta k$  et l'épaisseur simulée  $\Delta e$  sont estimées à partir de la méthode de l'enveloppe de Swanepoel.

### 3.2.2.2 Constantes optiques du Germanium en fonction de la vitesse de dépôt pour des épaisseurs $e$ supérieures à $1\text{ }\mu\text{m}$ : les monocouches épaisses

Dans un premier temps, nous avons réalisé des monocouches de Germanium d'épaisseur supérieure à  $1\text{ }\mu\text{m}$  aux vitesses de dépôt de  $8\text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $13\text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous n'avons pas pu expérimenter des vitesses de dépôt plus faibles de l'ordre  $2\text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $4\text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  à cause de la durée trop longue et des contraintes de production de l'entreprise. Le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** résume les conditions de dépôt des premiers essais sur des monocouches épaisses, l'incertitude expérimentale  $\Delta e$  est de  $3\%$  à  $4\%$ .

**Tableau 25** : Table des essais des couches minces épaisses.

Essai	$T_{\text{substrat}}\text{ (}^\circ\text{C)}$	Pression avant dépôt (mbar)	Pression de dépôt ( $10^{-4}$ mbar)	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )	IAD ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Épaisseur théorique (nm)	Épaisseur physique (nm)
Ge-A1	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$8 \pm 1$	45	1200	$1240 \pm 50$
Ge-A2	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$8 \pm 1$	45	1200	$1260 \pm 50$
Ge-B1	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$13 \pm 1$	45	1200	$1220 \pm 40$
Ge-B2	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$13 \pm 1$	45	1200	$1240 \pm 40$
Ge-B3	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$13 \pm 1$	45	1200	$1250 \pm 50$



**Figure 94** : Spectres de transmittance  $T\%$  a) et de réflectance  $R\%$  b) des couches minces de Germanium en fonction de la vitesse de dépôt pour des épaisseurs  $e > 1 \mu\text{m}$ . Évolution de l'indice de réfraction c) et du coefficient d'extinction d) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour des monocouches de Germanium épaisses  $e > 1 \mu\text{m}$ .

Les **Figure 94** a) et b) présentent les spectres expérimentaux des dépôts de la série A et B. Les **Figure 94** c) et d) présentent les constantes optiques extraites des spectres expérimentaux des séries A et B et les incertitudes déduites des équations (31-36) du *Chapitre I : §4.3, p.44*. Les spectres de transmittance et de réflectance sont observés de  $2 \mu\text{m}$  à  $9 \mu\text{m}$  pour comparer les superpositions des extrema  $T_{\min}$ ,  $T_{\max}$ ,  $R_{\min}$  et  $R_{\max}$  c'est-à-dire les franges d'interférences produites par l'empilement {monocouche + substrat}. Entre  $5,5 \mu\text{m}$  et  $6,5 \mu\text{m}$  ainsi qu'à  $9 \mu\text{m}$ , des franges d'absorption dues à la présence d'oxygène, avec une concentration d'environ  $10^{18} \text{atomes.cm}^{-3}$  (données fournisseurs), sont présentes dans le substrat de silicium. Le pic d'absorption à  $9 \mu\text{m}$  est suivi par la zone d'absorption multiphonon du substrat de silicium dans l'infrarouge [290]. Les extrema des deux séries A et B de Germanium ne sont pas superposés. Nous avons vérifié que ces écarts, de  $0,7 \%$  à  $1,3 \%$  selon les zones spectrales, sont bien supérieurs aux incertitudes, de  $0,15 \%$  à  $0,30 \%$  selon la zone de transparence ou proche des bandes électroniques ou multiphonon, de mesures des spectres  $\Delta T$  et  $\Delta R$ .

Pour les monocouches épaisses ( $e > 1 \mu\text{m}$ ), l'effet de la vitesse de dépôt est clairement visible sur l'indice de réfraction  $n$  avec une nette distinction des deux séries A et B. Pour le coefficient d'extinction  $k$ , les valeurs sont regroupées et on ne peut pas distinguer la série A de la série B. L'augmentation de la vitesse de dépôt induit une augmentation de la densité d'atomes évaporés, mais elle n'implique pas une augmentation proportionnelle de l'énergie par atome évaporé,  $E_{\text{atome}}$ . Cette dynamique produit un entassement rapide des atomes évaporés de faible énergie à la surface du substrat sans qu'ils aient le temps de diffuser pour se structurer. Le matériau croît et combine une

phase lacunaire et une phase dense. La détermination des extrema après 5,5  $\mu\text{m}$  est très bruitée par les franges de résonance vibrationnelle et rotationnelle des contaminants.

Ces premiers tests nous ont permis d'observer les effets de la vitesse de dépôt sur les couches minces de Germanium qui possèdent une épaisseur physique supérieure au micromètre. L'indice de réfraction  $n$  augmente avec l'augmentation de la vitesse de dépôt alors que le coefficient d'extinction  $k$  est similaire quelle que soit la vitesse de dépôt. Nous allons maintenant réaliser les mêmes essais avec des monocouches de Germanium d'épaisseur intermédiaire.

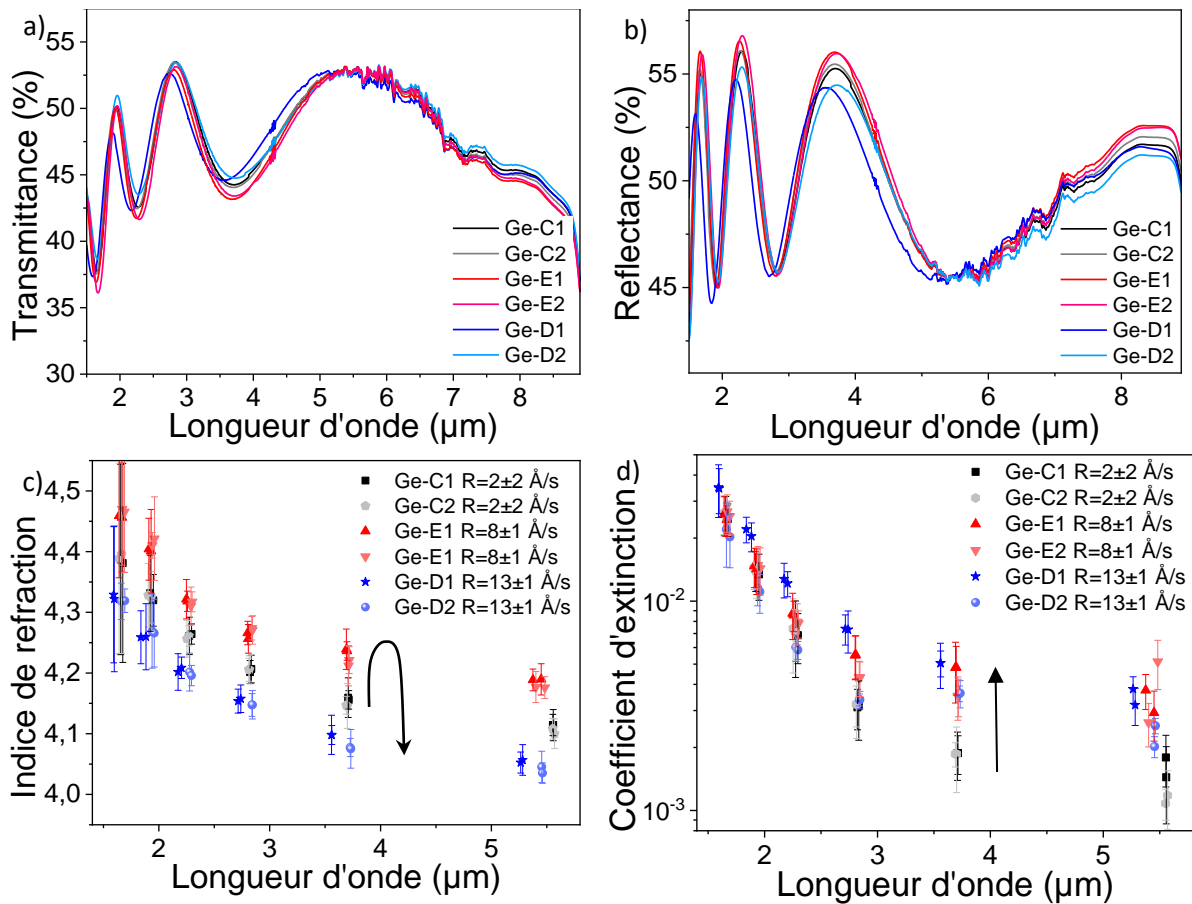
### 3.2.2.3 Constantes optiques du Germanium en fonction de la vitesse de dépôt pour des épaisseurs physiques comprises entre 500 nm et 1000 nm : les monocouches d'épaisseur intermédiaire

Dans cette seconde étape, nous avons réalisé six dépôts de monocouches de Germanium à 3 vitesses de dépôts différentes. Tous ces dépôts sont résumés dans le **Tableau 26**.

**Tableau 26** : Résumé des essais des couches minces intermédiaires.

Essais	$T_{\text{substrat}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pression avant dépôt (mbar)	Pression de dépôt ( $10^{-4}$ mbar)	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )	IAD ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Épaisseur théorique (nm)	Épaisseur physique (nm)
Ge-C1	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$2 \pm 2$	45	640	$670 \pm 30$
Ge-C2	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$2 \pm 2$	45	640	$660 \pm 20$
Ge-D1	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$13 \pm 1$	45	640	$660 \pm 30$
Ge-D2	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$13 \pm 1$	45	640	$680 \pm 40$
Ge-E1	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$8 \pm 1$	45	640	$650 \pm 30$
Ge-E2	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$8 \pm 1$	45	640	$680 \pm 30$

Le **Tableau 26** résume les conditions de dépôt des couches minces de Germanium d'épaisseurs intermédiaires d'environ 640 nm. L'incertitude expérimentale  $\Delta e$  est de 3 % à 6 %.



**Figure 95** : Spectres de transmittance  $T\%$  a) et de réflectance  $R\%$  b) des monocouches de Germanium en fonction de la vitesse de dépôt pour des épaisseurs intermédiaires  $500 \text{ nm} < e < 1 \text{ }\mu\text{m}$ . Évolution de l'indice de réfraction c) et du coefficient d'extinction d) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour des monocouches de Germanium intermédiaire d'épaisseur  $500 \text{ nm} < e < 1 \text{ }\mu\text{m}$ .

Les **Figure 95** a), b), c), et d) résument les données extraites des monocouches de Germanium d'épaisseur  $640 \text{ nm}$ . Les **Figure 95** a) et b) présentent les spectres expérimentaux des dépôts des séries C, D et E. La division par deux de l'épaisseur physique se traduit par une réduction de moitié des extrema disponibles sur les spectres expérimentaux. Sur les **Figure 95** c) et d), l'indice de réfraction a un comportement non monotone vis-à-vis de l'augmentation de la vitesse de dépôt. La flèche noire, sur la **Figure 95** c) montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la vitesse de dépôt, il augmente de  $2 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $8 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et diminue de  $8 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $13 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le coefficient d'extinction ne présente pas cette augmentation suivie d'une diminution. Il augmente avec la vitesse de dépôt. Ces deux observations confirment que la vitesse de dépôt fait varier la microstructure de la couche mince, mais aussi qu'elle change l'homogénéité de la couche mince en fonction de l'épaisseur. L'augmentation de l'épaisseur exacerbe l'effet d'entassement des atomes évaporés produit par l'augmentation de vitesse de dépôt. De  $2 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $8 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ , cela a un effet plutôt bénéfique sur les constantes optiques des couches minces. Ensuite, de  $8 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $13 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ , l'effet d'entassement va avoir un effet négatif sur les constantes optiques, la couche mince va voir son indice de réfraction diminuer avec un coefficient d'extinction qui reste élevé. On peut supposer alors que la répartition des pertes optiques sera différente avec l'évolution de la vitesse de dépôt.

Ces seconds tests nous ont permis d'observer qu'avec des épaisseurs intermédiaires, l'effet de la vitesse de dépôt sur les monocouches de Germanium est complètement différent. À cette échelle d'épaisseur, l'effet de la vitesse de dépôt est non monotone sur l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient

d'extinction  $k$  augmente. Ces changements de comportement des deux constantes optiques  $n$  et  $k$  montrent que la structure de croissance des monocouches de Germanium à ces épaisseurs a changé en comparaison de celle des monocouches épaisses précédentes. Nous allons maintenant réaliser des essais à des épaisseurs de couches minces d'environ 400 nm.

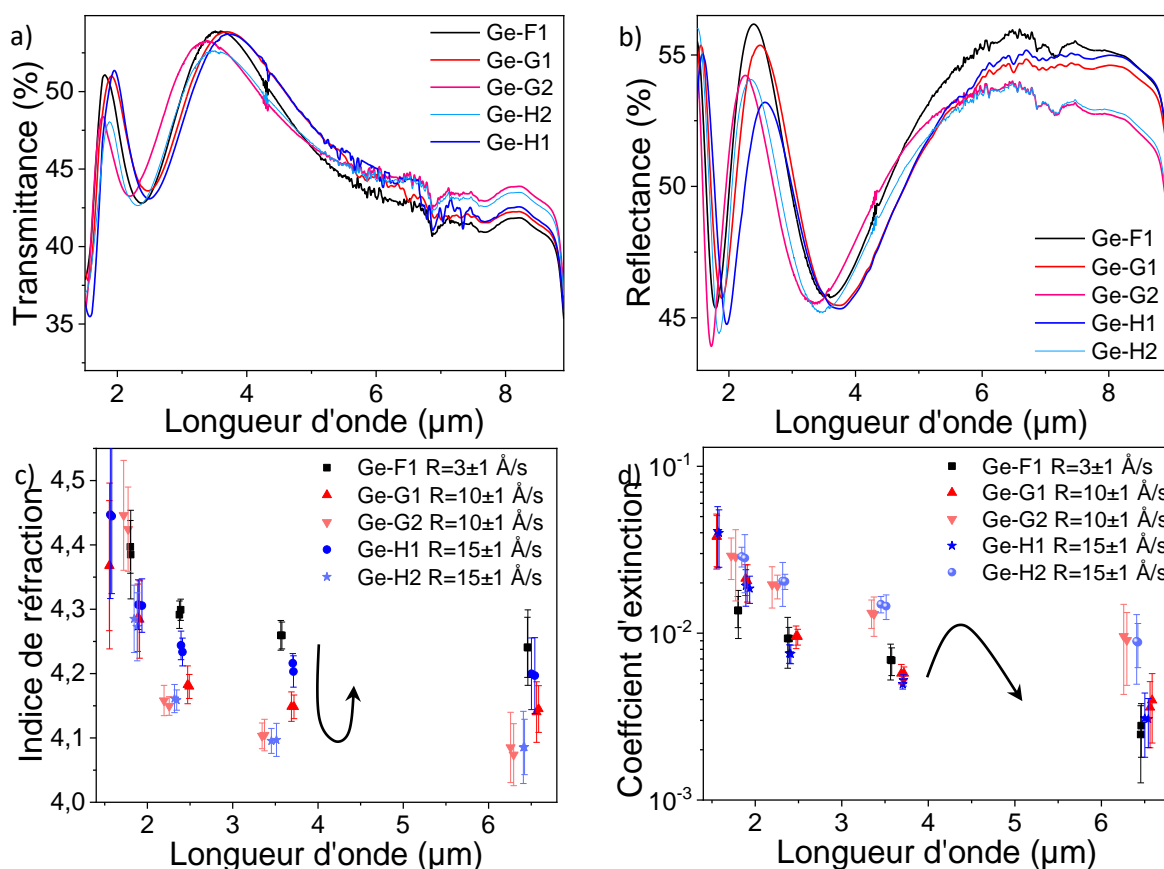
### 3.2.2.4 Constantes optiques du Germanium en fonction de la vitesse de dépôt pour des épaisseurs $e$ inférieures à 500 nm : les monocouches de faibles épaisseurs

Dans cette troisième étape, nous avons réalisé cinq dépôts de monocouches de Germanium à trois vitesses de dépôts différentes. Tous ces dépôts sont résumés dans le **Tableau 27** et les **Figure 96** a), b), c) et d).

**Tableau 27** : Résumé des essais des monocouches de Germanium de faibles épaisseurs.

Essais	$T_{\text{substrat}}$ (°C)	Vide avant dépôt (mbar)	Pression de dépôt ( $10^{-4}$ mbar)	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )	IAD ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Épaisseur théorique (nm)	Épaisseur physique (nm)
Ge-F1	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$3 \pm 1$	45	400	$420 \pm 20$
Ge-G1	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$10 \pm 1$	45	400	$450 \pm 30$
Ge-G2	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$10 \pm 1$	45	400	$410 \pm 20$
Ge-H1	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$15 \pm 1$	45	400	$440 \pm 30$
Ge-H2	$150 \pm 10$	$10^{-6}$	1 - 2	$15 \pm 1$	45	400	$420 \pm 20$

Le **Tableau 27** résume les conditions de dépôt des couches minces de Germanium de faibles épaisseurs d'environ 400 nm. L'incertitude expérimentale  $\Delta e$  est de 4% à 7%.



**Figure 96** : Spectres de transmittance  $T\%$  a) et de réflectance  $R\%$  b) des monocouches de Germanium en fonction de la longueur d'onde pour des épaisseurs faibles  $e < 500$  nm. Évolution de l'indice de réfraction c) et du coefficient d'extinction d) en fonction de la longueur d'onde pour des monocouches de Germanium d'épaisseur  $e < 500$  nm.



Les **Figure 96** a), b), c), et d) traitent des monocouches de Germanium d'environ 400 nm en fonction de la vitesse de dépôt. Les **Figure 96** a) et b) présentent les spectres expérimentaux des dépôts des séries F, G et H. Les **Figure 96** c) et d) présentent les constantes optiques des séries F, G et H.

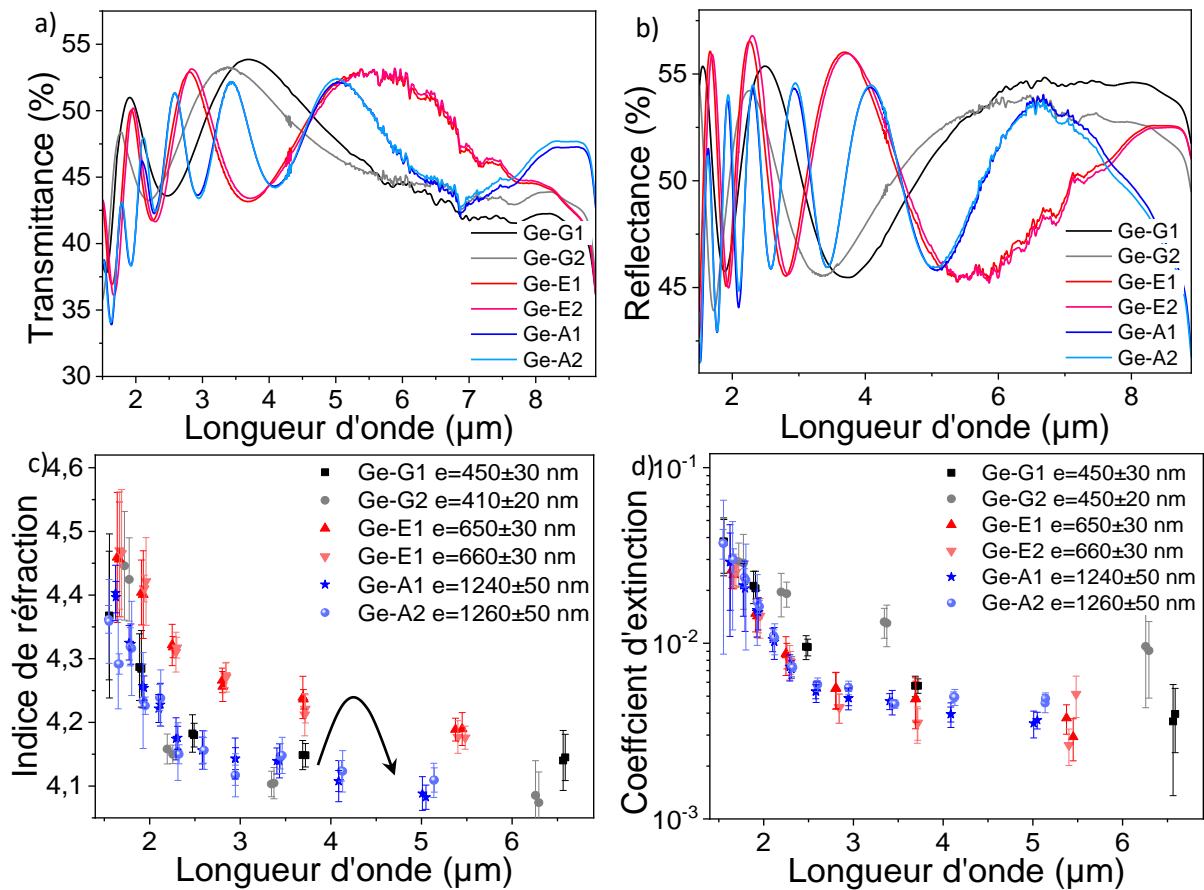
En préambule, les **Figure 96** a) et b) sont plus compliquées à analyser que les **Figure 94** a) et b) et les **Figure 95** a) et b), on observe une variation des seuils des extrema et de leur position en fonction de la longueur d'onde et en fonction de la vitesse de dépôt. On remarque que les deux échantillons G2 et H2 se démarquent des autres résultats.

Nous allons nous focaliser sur les **Figure 96** c) et d) pour une meilleure lecture de l'effet de la vitesse de dépôt sur les caractéristiques optiques des monocouches de Germanium. L'augmentation de la vitesse de dépôt fait décroître l'indice de réfraction  $n$  avant qu'il augmente à nouveau. Le coefficient d'extinction  $k$  ne permet pas d'expliquer les effets de la vitesse de dépôt sur l'indice de réfraction  $n$ . Les échantillons G2 et H2 possèdent un coefficient d'extinction similaire et supérieur aux autres échantillons de leur série respective ce qui pourrait expliquer leurs faibles indices de réfraction. L'effet de la vitesse de dépôt sur les monocouches de Germanium de faible épaisseur est très important. L'augmentation des constantes optiques et le comportement non monotone sont les résultats de l'augmentation de la vitesse de dépôt pour des monocouches de Germanium de faible épaisseur. Les échantillons de vérification G2 et H2 présentent de fortes différences d'indice de réfraction et de coefficients d'extinction pour des conditions de dépôt et un protocole de préparation identiques. À ces faibles épaisseurs comparées aux autres épaisseurs étudiées, les résultats des caractéristiques optiques montrent que les paramètres observés ne sont pas indépendants des autres paramètres du procédé de dépôt de couches minces comme les pressions dans l'enceinte ou la température du substrat.

Nous avons ensuite comparé les résultats des caractéristiques optiques des 16 monocouches de Germanium déjà déposées en fonction des épaisseurs pour des vitesses de dépôt comparables. Nous ne présenterons qu'un seul cas en exemple.

### ***3.2.2.5 Constantes optiques du Germanium en fonction de l'épaisseur pour des vitesses de dépôts comprises entre $7 \text{ \AA.s}^{-1}$ et $12 \text{ \AA.s}^{-1}$ pour les trois catégories d'épaisseur observée.***

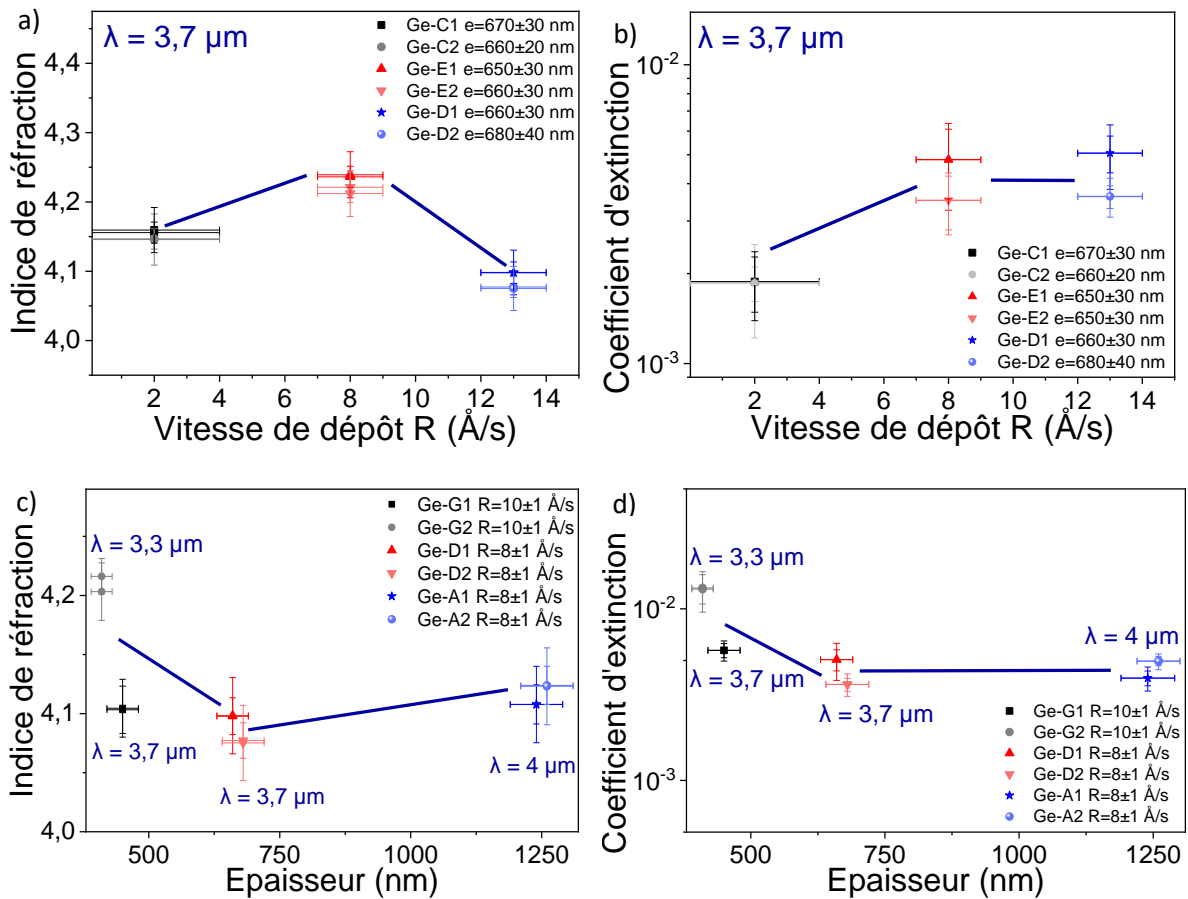
Dans cette partie, nous avons analysé les dépôts de monocouches de Germanium ayant des vitesses de dépôts similaires, entre  $8 \text{ \AA.s}^{-1}$  et  $10 \text{ \AA.s}^{-1}$ , pour les trois épaisseurs de monocouches. Les résultats relatifs à tous ces dépôts sont rassemblés sur les **Figure 97** a), b), c) et d).



**Figure 97** : Spectres de transmittance  $T\%$  a) et de réflectance  $R\%$  b) des monocouches de Germanium en fonction des épaisseurs pour des vitesses de dépôt comprises entre  $7 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $12 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ , Évolution de l'indice de réfraction c) et du coefficient d'extinction d) en fonction de la longueur d'onde pour des monocouches de Germanium déposées à des vitesses de dépôts comprises entre  $7 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $12 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour des vitesses de dépôts comprises entre  $7 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $12 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ , les **Figure 97** a), b), c) et d) traitent des couches minces de Germanium déposées à des vitesses de dépôt comparables. Les **Figure 97** a) et c) présentent les spectres expérimentaux des séries A, E et G. Les **Figure 97** c) et d) présentent les constantes optiques des séries A, E et G. L'indice de réfraction a un comportement non monotone vis-à-vis de l'augmentation de l'épaisseur pour des vitesses de dépôts comparables. Pour le coefficient d'extinction, à part l'essai G2 qui se distingue, les essais ne sont pas discernables.

Nous allons maintenant présenter les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  en fonction des paramètres étudiées à une longueur d'onde donnée similaire dans la bande de transparence du matériau.



**Figure 98** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) en fonction de la vitesse de dépôt à  $4 \text{ }\mu\text{m}$  pour des monocouches de Germanium intermédiaire d'épaisseur  $500 \text{ nm} < e < 1 \text{ }\mu\text{m}$ . Évolution de l'indice de réfraction c) et du coefficient d'extinction d) en fonction de la vitesse de dépôt à  $4 \text{ }\mu\text{m}$  pour des monocouches de Germanium des vitesses de dépôt comprises entre  $7 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $12 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les **Figure 98** a), b), c), d) présentent la représentation des constantes optiques  $n$  et  $k$  en fonction de l'épaisseur physique comprise entre  $500 \text{ nm}$  et  $1 \text{ }\mu\text{m}$  et pour différentes vitesses de dépôt comprises entre  $7 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $10 \text{ }\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous avons traité les mêmes courbes pour les faibles et fortes vitesses de dépôt ainsi que pour les monocouches de Germanium fines et épaisses présentées dans le **Tableau 24**. Les **Figure 98** a) et b) montrent que l'indice de réfraction a un comportement non-monotone en fonction de la vitesse de dépôt alors que le coefficient d'extinction augmente. Les **Figure 98** c) et d) montrent que les variations de l'indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de l'épaisseur physique sont similaires après  $600 \text{ nm}$ . Avant  $600 \text{ nm}$ , on remarque une dispersion des résultats ce qui indique que les caractéristiques optiques sont plus sensibles aux faibles épaisseurs qu'aux épaisseurs plus importantes.

### 3.2.3 Conclusion sur le plan criblage

Le **Tableau 28** récapitule les tendances et des comportements des constantes optiques en fonction des variations des vitesses de dépôt et des épaisseurs.

**Tableau 28** : Récapitulatif des résultats des caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  en fonction de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur.

Facteurs	Valeur de $n$	Valeur de $k$	Commentaires
Augmentation de la vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ ), épaisseurs fortes ( $e \geq 1000 \text{ nm}$ ) comparables	Augmentation <sup>1</sup>	Stable	/
Augmentation de la vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ ), épaisseurs intermédiaires ( $500 \text{ nm} \leq e \leq 1200 \text{ nm}$ ) comparables	Augmentation puis diminution	Augmentation	$n$ a un comportement non monotone
Augmentation de la vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ ), épaisseurs faibles ( $e \leq 500 \text{ nm}$ ) comparables	Augmentation puis diminution	Augmentation puis diminution	$n$ et $k$ ont des comportements non monotones
Augmentation de l'épaisseur (nm), vitesse de dépôt $7 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1} \leq R \leq 12 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ comparables	Augmentation puis diminution	Stable	$n$ a un comportement non monotone

Cette étude nous a permis de remarquer que les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  du Germanium, en fonction de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur, sont complexes à analyser et qu'elles demandent d'être évaluées avec plus de deux paramètres.

L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  sont les grandeurs qui reflètent respectivement des propriétés optiques, cristallographiques et physiques du matériau. Le **Tableau 28** fait état du comportement des caractéristiques optiques des couches minces de Germanium en fonction des facteurs de *vitesse de dépôt* et d'*épaisseur*. La valeur de l'indice de réfraction possède un comportement non monotone lorsque la vitesse de dépôt augmente et de même quand l'épaisseur augmente. Le coefficient d'extinction a un comportement tantôt stable puis non-monotone. Les constantes optiques  $n$  et  $k$  sont reproductibles pour des épaisseurs supérieures à 500 nm, ensuite les échantillons G2 et H2 montrent qu'il faut être prudent sur les interprétations. Nous avons remarqué que dans la majeure partie des cas observés, le comportement de l'indice de réfraction n'est pas explicable par celui du coefficient d'extinction alors que ces deux observables sont liées par les relations de Kramers-Kronig.

Les tendances observables dans le **Tableau 28** viennent du fait que l'indice de réfraction complexe  $N = n - ik$  dépend fortement des conditions de dépôt [291]. Les conditions de dépôt (*vitesse de dépôt* et *épaisseur*) ne sont pas indépendantes, elles sont liées par la durée de dépôt. La durée de dépôt, quelles que soient les variations des autres paramètres de dépôt, est un paramètre majeur du bilan d'énergie de croissance de la couche mince. Si le bilan d'énergie de croissance de la couche mince varie, les propriétés physiques et optiques comme la permittivité diélectrique  $\epsilon$  ou la tenue mécanique vont varier en conséquence.

<sup>1</sup> Cette observation est restreinte à deux cas, car nous n'avons pas pu étudier les faibles vitesses de dépôts pour des monocouches épaisses.

Nous avons remarqué que le coefficient d'extinction était supérieur à  $10^{-3}$  pour les essais que nous avons réalisés dans ce plan de criblage ce qui dénote une faible absorbance malgré notre hypothèse sur la transparence du Germanium.

Nous pouvons supposer que maîtriser les caractéristiques optiques d'une couche mince de Germanium avec une approche simplifiée comme le traitement d'un seul ou deux paramètres de dépôt est très complexe, mais aussi que l'utilisation de la méthode d'étude par variation d'un facteur après l'autre (uni-variante) n'est pas adaptée. Le dépôt des couches minces est un processus multi paramètres (multi-variant), nous allons prendre cette spécificité en compte dans la poursuite de nos travaux. En effet, il doit exister un ensemble de conditions de dépôt optimales pour obtenir des couches minces de Germanium performantes à la fois optiquement et mécaniquement.

### **3.3 Plan d'étude et d'optimisation des caractéristiques optiques en fonction des conditions de dépôt de couches minces de Germanium**

Pour atteindre les objectifs du projet qui sont d'obtenir l'indice de réfraction le plus haut possible avec le coefficient d'extinction  $k$  le plus faible possible, il faut prendre en compte l'aspect multi paramètres du système. Il doit être alors possible de déterminer un jeu de conditions de dépôt optimisées afin d'obtenir un indice de réfraction le plus haut possible avec un coefficient d'extinction  $k$  le plus faible possible pour des couches minces et ce indépendamment de l'épaisseur des couches minces.

Il nous faut donc une méthode qui permette d'étudier plusieurs paramètres de dépôt et de les optimiser avec un minimum d'investissement en temps, en nombre d'essais et en coût.

#### **3.3.1 Introduction à la méthode des plans d'expériences**

L'étude préliminaire a mis en lumière le comportement non monotone de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction notamment de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur. La variation des constantes optiques en fonction de l'épaisseur physique est très importante et ne permet pas de répondre à la problématique de cette thèse. Pour optimiser et fiabiliser la réalisation des couches minces, nous avons donc mis en place un plan d'étude et d'optimisation des conditions de dépôt des couches minces de Germanium. La réalisation d'une couche mince est un système multi paramètres déterministes. La manière la plus efficace pour étudier et optimiser un système multi paramètres est l'utilisation de la méthode des plans d'expériences [292].

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter la méthode des plans d'expériences appliquée à nos travaux de dépôts de couches minces. Au cours de notre exposé, nous allons utiliser des outils (matrice des expériences, graphique de corrélation, diagramme bâton des coefficients des effets moyens bi, diagramme de Pareto cumulés, analyse de la variance, etc.), évoquer des notions (méthode d'analyse de la signification de *Lenth* et d'*Henry*, loi de *Student*, test de *Fischer-Snedecor*, etc.) et présenter des résultats d'analyse statistique qui sont les composants du Traitement analytique et statistique d'un plan d'expériences. Dans certains cas, nous développerons le sujet où la notion présentée et dans d'autres cas nous nous référerons à la littérature.

### 3.3.2 Réalisation d'un plan d'expériences pour étudier et optimiser les conditions de dépôt en fonction des caractéristiques optiques des couches minces de Germanium pour une épaisseur donnée

Les plans d'expériences sont des outils d'étude et de compréhension des systèmes physiques multi paramètres. Ils ont vu leur essor s'accroître avec la demande de compétitivité croissante des entreprises. La méthodologie des plans d'expériences permet de planifier la recherche expérimentale avec un minimum d'investissement en temps, en nombre d'essais et en coût. L'expérimentation ne peut pas être quelconque et fortuite : elle doit répondre à un problème donné et elle doit fournir l'information nécessaire à la résolution du problème. Cette information nécessaire, ou degré d'information selon les objectifs n'a pas besoin d'être absolu, une fois l'information ou le degré d'information atteints, l'arrêt des expérimentations est bienvenu. Dans l'industrie, cette règle est importante pour maîtriser et réduire les coûts des études R&D.

Cette démarche expérimentale va assister l'expérimentateur et lui permettre de structurer sa recherche de manière empirique, à confronter et à valider ses hypothèses à l'aide d'outils statistiques, à mieux comprendre les phénomènes physiques étudiés et à solutionner tous les problèmes qui peuvent survenir. Pour mettre en œuvre les plans d'expériences, il faut suivre plusieurs étapes que nous allons détailler dans les lignes suivantes.

La formalisation expérimentale du problème est la première étape, elle consiste à mettre en place des étapes préliminaires qui permettent de définir les problèmes et/ou problématiques, de déterminer les objectifs, de définir les données de sorties appelées observables, de définir les données d'entrée appelées les mesurandes. Une fois le problème expérimental clairement défini, il vient le choix d'une stratégie. À cette étape, il faut sélectionner le type de plan d'expérimentation qui doit être mené entre les plans de criblage et/ou les plans d'optimisation.

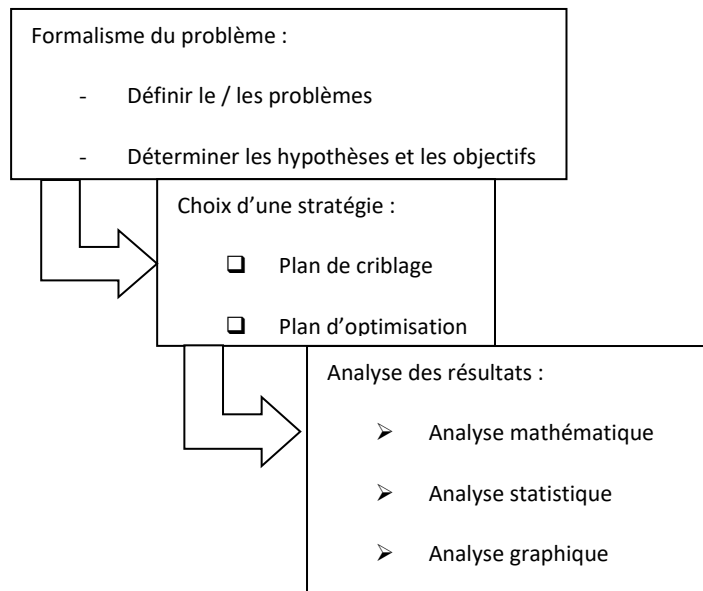
La deuxième étape de mise en place du plan d'expériences est la réalisation du nombre d'essais définis par le plan. La réalisation des expériences doit respecter les consignes du plan d'expériences et être la plus détaillée possible. Plus les niveaux de rigueur et de précision des réalisations sont importants, plus les analyses des résultats seront rapides et efficaces.

La dernière étape est le traitement et l'analyse des résultats. Elle regroupe les analyses mathématiques, statistiques, graphiques ainsi que la validation des hypothèses par un essai de validation.

Le sujet des plans d'expériences n'étant pas le cœur de mon travail de thèse, mais plutôt un outil, l'état de l'art au sujet des plans d'expériences ne sera pas détaillé. La description complète des procédures qui ont été utilisées pour déployer le plan d'expériences présenté dans ce paragraphe pourra être retrouvée dans les publications suivantes. Le plan d'expériences utilisé dans ces travaux est très similaire à celui présenté dans la thèse de *S. Kazam* en 2004 [293] qui étudie les dépôts de couches minces par PECVD. La thèse de *E. Baudet* (2015) [294] présente aussi l'utilisation des plans d'expériences pour l'étude de couches minces en verre de chalcogénure Ge-Sb-Se réalisées par pulvérisation cathodique magnétron RF.

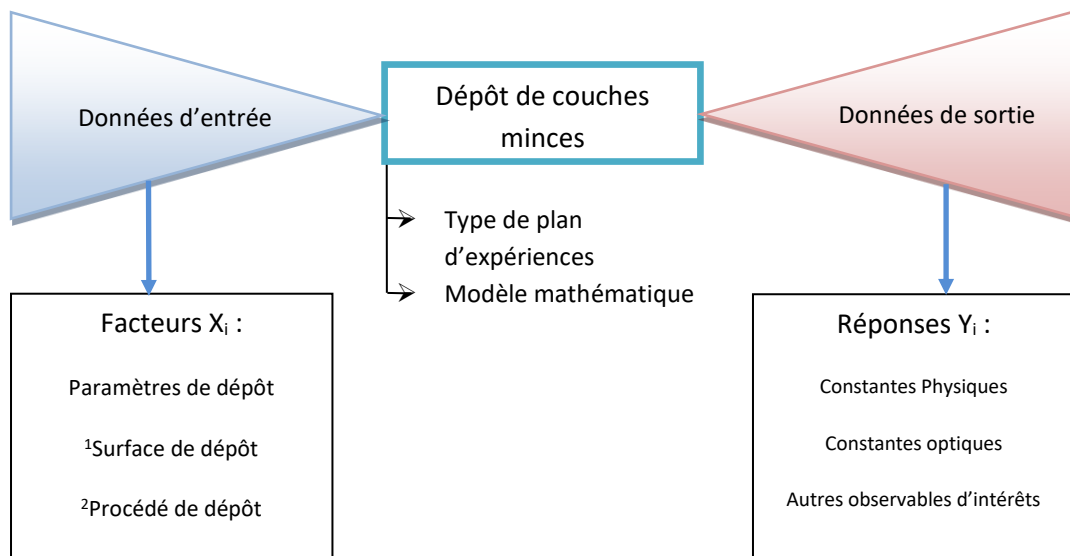
Les travaux de *E. Baudet* [294] et ceux de *M.L. Anne* (2007) [295] permettent de comparer les méthodes standards d'étude et d'analyse et les plans d'expériences. Nous pouvons compléter ces références avec plusieurs articles qui traitent de l'étude des matériaux en couche mince par la méthode

des plans d'expériences. L'article [296] présente l'étude du Niobium en couches minces réalisée par pulvérisation cathodique magnétron. Les auteurs étudient un processus multi paramètres à 11 facteurs de deux niveaux (+ ou -) qui comprend comme conditions de dépôt étudiées le courant de cible magnétron, la pression de dépôt, la distance source – substrat, la dimension du substrat, l'épaisseur du film, etc. Pour 11 facteurs d'entrées, les auteurs observent deux données de sorties qui sont la contrainte mécanique (*mechanical stress*) et le rapport de résistance résiduelle (*RRR*). L'article [297] présente l'étude et l'optimisation de la réalisation de  $MgF_2$  par évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique (IAD). Le  $MgF_2$  est un matériau d'indice bas (1,32-1,39 à 500 nm) transparent de 0,2  $\mu m$  à 6  $\mu m$  très étudié [298]. Le procédé de dépôt de cette étude est similaire à celui utilisé dans nos travaux de thèse. L'article [299] présente l'étude de la réalisation de couches minces en  $TiO_2$  grâce à l'évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique (IAD). Les auteurs étudient des couches minces de  $TiO_2$  avec un plan d'expériences traitant de cinq paramètres d'entrée à deux niveaux. La méthode des surfaces de réponse est un outil adapté pour étudier et optimiser la réalisation de couches minces de  $TiO_2$ . Les auteurs concluent après analyse du plan d'expériences que la composition de la source d'évaporation influe sur la stabilité des caractéristiques physiques et optiques de la couche mince de  $TiO_2$  et que le recuit après dépôt réduit le coefficient d'extinction et augmente la rugosité de la couche mince. La référence [300] présente la réalisation et l'étude de monocouche de ZnS par dépôt de couche mince par bain chimique (*chemical bath deposition*). La méthode des surfaces de réponse est utilisée avec les données d'entrée comme la vitesse d'agitation du bain, le temps de dépôt et le pH du bain pour observer l'énergie de la bande interdite des monocouches de ZnS (*band gap energy, Eg*). L'étude et l'optimisation par le biais des plans d'expériences est un champ très vaste qui va de l'étude et l'optimisation de la réalisation d'un matériau [301] à celle d'un procédé en lui-même [302] ou bien d'un composant final [303]. Nous allons dans les lignes suivantes présenter les points importants de la mise en place et du traitement d'un plan d'expériences pour répondre aux objectifs de ces travaux de thèse.



**Figure 99** : Diagramme récapitulatif des étapes principales du déploiement de la méthode des plans d'expériences.

Schématiquement, la mise en place du plan d'expériences pour notre cas se présente de la manière illustrée par la **Figure 100**.



**Figure 100** : Schéma de principe d'un plan d'expériences.

Nous allons appliquer le diagramme présenté dans la **Figure 99** à notre cas de travail présenté dans la **Figure 100**. La problématique principale est la fabrication des filtres optiques multicouches à grand nombre de couches minces pour des applications dans le domaine de spectral de  $2\ \mu\text{m}$  à  $15\ \mu\text{m}$ . Il en découle un second problème, la production de couches minces fiables, justes, répétables et reproductibles avec des qualités intrinsèques importantes comme des constantes optiques fixes et une très bonne tenue mécanique, une exigence de l'entreprise Kerdry.

Les objectifs qui en résultent sont la capacité à obtenir l'indice de réfraction le plus haut pour le coefficient d'extinction le plus bas pour chaque couche mince quelle que soit son épaisseur. Il est donc nécessaire de déterminer quelles sont les valeurs des paramètres de dépôts pour optimiser les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  des couches minces de Ge et du ZnS afin d'atteindre nos objectifs, et optionnellement quels sont les paramètres de dépôts qui influent sur les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  des couches minces de Ge et du ZnS. Nous allons maintenant présenter les données d'entrée et de sortie du problème.

Les données de sortie présentées sur la **Figure 100** sont les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  extraites des spectres de transmittance  $T\%$  et de réflectance  $R\%$  et l'épaisseur physique  $e$  de la couche mince. Pour chaque dépôt réalisé, nous avons effectué un test d'adhérence par pelage au scotch. Nous n'avons pris en compte que les dépôts qui ont passé le test de pelage au scotch.

<sup>1</sup>La surface de dépôt est la même pour toutes nos expériences : un substrat de Silicium <100> poli des deux faces.

<sup>2</sup>Le procédé de dépôt comprend soit l'étude de différents types de procédé de dépôt (Évaporation, pulvérisation ou ablation) ou les caractéristiques techniques du procédé en lui-même (canon à électrons, magnétron ou laser).



Les données d'entrée illustrées sur la **Figure 100** sont les paramètres de dépôt qui influent sur les caractéristiques optiques  $n$  et  $k$  des couches minces. Pour expliciter ces paramètres de dépôt, nous utilisons le **Tableau 4** dit de **Ritter** présenté dans le *Chapitre 1 : § 5, p.54* et nous appliquons une sélection en fonction des priorités de l'entreprise Kerdry (les paramètres de dépôt sur lesquels l'opérateur, le technicien ou le responsable de R&D peuvent agir sur la machine de dépôt). Cette étape nous permet d'établir le **Tableau 29**.

**Tableau 29** : Synthèse des interactions entre les paramètres de dépôt et les caractéristiques optiques et physiques des couches minces [49].

Observables/paramètres	Vitesse de dépôt	Pression avant dépôt	Pression de dépôt	Température du substrat	Assistance ionique
Indice de réfraction	forte	forte	forte	forte	forte
Transmission/réflexion	faible	faible	moyenne	faible	moyenne
Diffusion	faible	forte	moyenne	forte	faible
Épaisseur physique	moyenne	moyenne	moyenne	forte	forte
Contrainte mécanique de la couche	moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	moyenne
Adhérence	moyenne	moyenne	moyenne	moyenne	forte

Nous avons convenu de traiter, dans le plan d'expériences, les facteurs présentés dans le **Tableau 29** qui sont les suivants : la vitesse de dépôt, la pression avant dépôt appelé « Vide limite », la pression de dépôt et l'assistance ionique de compactage. La température du substrat a été fixée à 150 °C pour être en accord avec les contraintes de production : ne pas détériorer les pièces clients lors de la réalisation du produit fini.

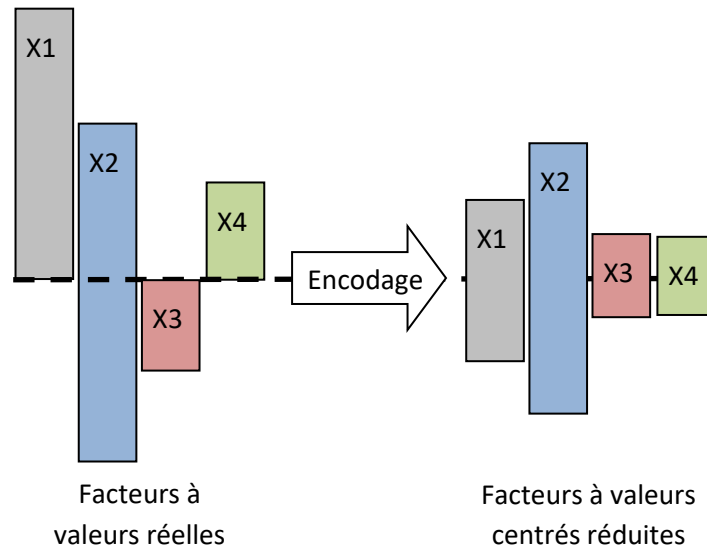
**Tableau 30** : Domaines expérimentaux des paramètres de dépôt définis comme des facteurs d'entrée du plan d'expériences.

Facteur	Nom	Type	Étendue	Modalités
$X_1$	Vitesse de dépôt	Quantitatif	4 - 15 Å.s <sup>-1</sup>	4
$X_2$	Pression avant dépôt	Quantitatif	5 10 <sup>-7</sup> - 2 10 <sup>-6</sup> mbar	4
$X_3$	Pression de dépôt	Quantitatif	5 10 <sup>-5</sup> - 2 10 <sup>-4</sup> mbar	4
$X_4$	Assistance ionique	Quantitatif	0,25 - 0,65 mA.cm <sup>-2</sup>	4

Le **Tableau 30** présente les facteurs  $X_i$  du plan d'expériences avec leurs modalités, c'est-à-dire le nombre de valeurs que le facteur peut prendre à l'intérieur de la plage, nous avons fixé l'épaisseur des monocouches de Ge à 640 nm et la température du substrat à (150 °C ± 10 °C). Si l'on souhaite explorer tout l'espace des essais possibles, il faut réaliser 4<sup>4</sup>, soit 256 expériences, on réalise alors un plan d'expériences factoriel complet. Mais réaliser autant d'expériences est inenvisageable sur le plan industriel, il faut en réduire le nombre en utilisant une matrice d'expérience spécifique qui sera présentée plus tard dans ce paragraphe.

Nous allons présenter les modalités des facteurs  $X_i$ . Un plan d'expériences étudie la variance d'un ou plusieurs paramètres sur une ou plusieurs observables. Pour pouvoir comparer des paramètres qui ont des étendues de variations très différentes par exemple les valeurs de pression évoluent sur une étendue de l'ordre de 10<sup>-4</sup> et 10<sup>-6</sup> mbar alors que les valeurs de vitesse de dépôts qui évoluent sur une étendue de 4 Å.s<sup>-1</sup> à 15 Å s<sup>-1</sup>. L'encodage des valeurs réelles des facteurs est nécessaire. Les nouvelles valeurs des facteurs s'appellent des valeurs centrées réduites. L'encodage en valeurs centrées réduites permet d'obtenir des données indépendantes de l'unité ou de l'échelle choisie. Les

valeurs centrées réduites sont analogues à des facteurs adimensionnés. Pour l'encodage, la formule d'encodage est au choix de l'opérateur. La **Figure 101** présente le principe d'encodage des valeurs réelles des facteurs  $X_i$  pour l'application de notre plan d'expériences.



**Figure 101** : Diagramme de passage des valeurs réelles aux valeurs centrées réduites des facteurs  $X_i$ .

La formule d'encodage de nos valeurs centrées réduites est donné par :

$$Z_i = \frac{V_i - v_i}{\frac{(V_{i\max} - V_{i\min})}{2}} \quad (52)$$

Où  $Z_i$  est la valeur réduite du facteur  $X_i$ ,  $V_i$  est la valeur réelle du facteur  $X_i$ ,  $v_i$  est la moyenne entre  $V_{i\min}$  et  $V_{i\max}$ ,  $V_{i\min}$  et  $V_{i\max}$  sont respectivement la valeur maximale et minimale des  $X_i$ . Avec la formule (52), les modalités théoriques et l'encodage sont définis dans le **Tableau 31**.

**Tableau 31** : Récapitulatif des modalités théoriques des facteurs.

Modalités théoriques				
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$
Désignation	Vitesse de dépôt	Pression limite	Pression de dépôt	Assistance ionique
	$\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{-6}$ mbar	$10^{-4}$ mbar	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
-1	4	0,5	0,5	0,25
-0,5	7,6	1	1	0,38
0,5	11,3	1,5	1,5	0,52
1	15	2	2	0,65

Le **Tableau 31** présente les modalités théoriques des facteurs  $X_i$  avec une répartition régulière sur les étendues.

**Tableau 32** : Récapitulatif des modalités réelles des facteurs.

Modalités réelles							
	$X_1$		$X_2$		$X_3$		$X_4$
Désignation	Vitesse de dépôt	Désignation	Pression limite	Désignation	Pression de dépôt	Désignation	Assistance ionique
	$\text{Å.s}^{-1}$		$10^{-6}$ mbar		$10^{-4}$ mbar		$\text{mA.cm}^{-2}$
-1	4	-1	$5 \cdot 10^{-7}$	-1	$5 \cdot 10^{-5}$	-1	0,25
-0,272	8	-0,6	$9 \cdot 10^{-7}$	-0,733	$7 \cdot 10^{-5}$	-0,25	0,4
0,0909	10	-0,066	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-0,0666	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,25	0,5
1	15	1	$2 \cdot 10^{-6}$	1	$2 \cdot 10^{-4}$	1	0,65

Le **Tableau 32** présente les modalités des facteurs  $X_i$  du plan d'expériences réel. Nous avons pris en compte le fait que le système de contrôle de la vitesse de dépôt ne permet pas de fixer la valeur au-delà d'une unité  $\text{Å.s}^{-1}$ . Nous avons aussi pris en compte que les lectures des valeurs de pressions s'effectuent sur des jauges de pression analogiques Alcatel Pirani CA111 pour le pompage primaire ( $1014$  mbar à  $10^{-3}$  mbar) et Alcatel FA Penning 111 pour le pompage secondaire ( $10^{-3}$  mbar à  $10^{-7}$  mbar), présentées dans le *Chapitre II : § 2.3.3, p.80*, système de pompage. Enfin, la densité de courant d'ions de l'assistance ionique est calculée à partir de la tension et de l'intensité de cathode, la tension et l'intensité d'anode, la tension d'accélération et la distance entre les grilles de confinement et d'accélération comme présenté dans le *Chapitre II : § 2.5, p.80, Assistance ionique*.

La matrice des expériences que nous avons sélectionnée pour traiter nos tests de dépôts de monocouches de Germanium est une matrice de Doehlert [304] aussi appelé réseau uniforme de Doehlert. D'autres matrices d'expérience existent comme la matrice d'Hadamard ou la matrice de Plackett et Burmann. La matrice de Doehlert permet de projeter le plan d'expériences sur un maillage spécifique de  $N$  expériences, avec  $N = k^2 + k + 1$ , répartie sur une hypersphère de dimension  $k$  où  $k$  est le nombre de facteurs (données d'entrées présentée sur la **Figure 100**). Pour notre cas, le nombre expériences minimal à réaliser est de 21, car  $k = 4$  (4 facteurs d'entrées avec 4 modalités chacun). Le réseau de Doehlert est une hyper géométrie composée de mailles régulières s'apparentant à des simplexes. Chaque sommet des simplexes initiaux possède des coordonnées déterminées par la méthode des plans de Doehlert (*Doehlert uniform shell design*) [304]. Ensuite, les autres lignes du plan d'expériences se construisent en appliquant des critères de construction [293] [304] comme les critères d'orthogonalité qui traduisent une construction à partir de règles combinatoires (addition, soustraction, multiplication, division et permutation circulaire) et des critères de traitement algorithmique optimal qui utilisent des règles algorithmiques (ensemble d'équations, d'inéquations, d'inégalités et d'expressions diverses qui permettent de vérifier une solution optimale d'un problème) [305].

Pour notre plan d'expériences, le réseau de Doehlert est une hypersphère de dimension 4. La structure du réseau de Doehlert nous permet de construire les matrices des expériences initiales présentées dans le **Tableau 33**.

**Tableau 33** : Matrice des expériences initiales extraites du réseau de Doehlert [304].

Matrice des expériences initiales								
Ligne	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Pression limite ( $10^{-6}$ mbar)	Pression de dépôt ( $10^{-4}$ mbar)	Assistance ionique ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
1	-1	-1	-1	-1	4	0,5	0,5	0,25
2	-1	-1	-0,733	-0,25	4	0,5	0,7	0,4
3	-1	-0,0666	-1	1	4	1,2	0,5	0,65
4	-1	-0,6	-0,0666	0,25	4	0,9	1,2	0,5
5	-0,272	-1	-1	-1	8	0,5	0,5	0,25
6	-0,272	-1	-1	-0,25	8	0,5	0,5	0,4
7	-0,272	-1	-0,0666	-1	8	0,5	1,2	0,25
8	-0,272	-1	1	-1	8	0,5	2	0,25
9	-0,272	1	-1	1	8	2	0,5	0,65
10	-0,272	1	1	-0,25	8	2	2	0,4
11	0,0909	-1	-0,733	1	10	0,5	0,7	0,65
12	0,0909	-1	-0,0666	-1	10	0,5	1,2	0,25
13	0,0909	-0,0666	-1	0,25	10	1,2	0,5	0,5
14	0,0909	-0,0666	-0,733	-0,25	10	1,2	0,7	0,4
15	0,0909	-0,6	-0,733	0,25	10	0,9	0,7	0,5
16	0,0909	1	-0,0666	-0,25	10	2	1,2	0,4
17	0,0909	1	-0,0666	-1	10	2	1,2	0,25
18	1	-1	-1	1	15	0,5	0,5	0,65
19	1	-0,0666	-1	-0,25	15	1,2	0,5	0,4
20	1	-0,0666	-0,733	1	15	1,2	0,7	0,65
21	1	-0,6	-0,733	-1	15	0,9	0,7	0,25
Essais complémentaires					Essais complémentaires			
22	-0,272	-1	-1	0,25	8	0,5	0,5	0,5
23	-0,272	-1	-1	1	8	0,5	0,5	0,65
24	-0,272	-1	-1	2,75	8	0,5	0,5	1
25	-0,272	-1	-1	4,75	8	0,5	0,5	1,4
26	-0,272	-1	1	-1	8	0,5	2	0,25
27	-0,0909	-0,0666	-0,733	0,25	9	1,2	0,7	0,5
28	0,272	-0,0666	-0,733	0,25	11	1,2	0,7	0,5
29	0,0909	1	1	-1	10	2	2	0,25
30	1	1	1	1	15	2	2	0,65

Le **Tableau 33** présente les 21 expériences définies par le plan de Doehlert avec à gauche la matrice des expériences initiales en variables réduites et à droite la matrice des expériences initiales. Nous avons complété la matrice des expériences initiales réelles avec 9 essais complémentaires pour sursaturer l'acquisition de l'information et minimiser les éventuelles erreurs de réalisation. Pour éviter la majorité des biais d'expérimentation, nous avons réalisé aléatoirement les essais (*Randomisation* des réalisations). Pour chacun des 30 essais, nous avons effectué les vérifications suivantes :

- **Test d'adhérence mécanique** : test au scotch calibré pour valider l'échantillon.
- **Vérification des spectres de réflectance  $R\%$  et transmittance  $T\%$**  : 2 mesures disjointes et vérification des incertitudes  $\Delta T$  et  $\Delta R$ .
- **Extraction des constantes optiques  $n$  et  $k$ , détermination des épaisseurs physiques  $e$**  : Extraction de l'indice de réfraction  $n$ , du coefficient d'extinction  $k$  et de l'épaisseur  $e_{MAC}$  par Essential Macleod © avec les spectres de réflexion  $R\%$  et transmission  $T\%$  pour la validation, estimation des incertitudes  $\Delta n$ ,  $\Delta k$  et  $\Delta e_{MAC}$  (cf. *Chapitre I : §4.2, p.42*).
- **Mesure des épaisseurs physiques  $e$  au profilomètre à stylet et au microscope électronique à balayages (MEB)** : 3 mesures disjointes de  $e_{DEKTAk}$  au profilomètre à stylet

et 2 mesures disjointes de  $e_{MEB}$  par cliché MEB, estimation des incertitudes  $\Delta e_{DEKTAk}$ ,  $\Delta e_{MEB}$ .

La méthode de traitement que nous avons utilisée pour étudier la matrice des expériences initiales est la méthode des surfaces de réponse (*response surface methodology*). Cette méthode s'associe très bien avec les réseaux de Doehlert [304]. Le modèle empirique est exprimé à l'aide d'une forme quadratique dont l'expression générale est donnée par :

$$\hat{y}_{l,\lambda} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (53)$$

$l$  est l'indice de l'essai parmi  $p$ , ici  $p = 30$  ( 30 essais prévu par le plan d'expériences)

$\lambda$  est la longueur d'onde à laquelle est observée la donnée de sortie  $Y$

Les coefficients des effets moyens  $b_i$  sont les coefficients du modèle à identifier,  $b_0$  est une constante, les  $b_i$  sont les coefficients du premier ordre associés aux facteurs  $X_i$ , les  $b_{ii}$  sont associés aux termes purement quadratiques et les  $b_{ij}$  sont les coefficients associés aux interactions d'ordre 1,  $k$  est le nombre de facteurs du plan d'expériences et les  $\hat{y}_{l,\lambda}$  sont les réponses de sorties modélisées avec le polynôme complet de degré 2. Le nombre d'essais nécessaires pour une étude des surfaces de réponse doit être au minimum égal au nombre  $p$  de coefficients des effets moyens à déterminer dans le modèle polynomial de degré 2. Le calcul du nombre  $p$  de coefficients des effets moyens  $b_i$ ,  $b_{ii}$ ,  $b_{ij}$  à déterminer pour un polynôme de degré 2 est donnée par la formule (54) :

$$p = \frac{(k+1)(k+2)}{2} \quad (54)$$

Où  $k$  est le nombre de facteurs  $X_i$ , ici il est égal à 4.

Le nombre d'inconnus  $p$  est de 15 et nous avons défini un nombre d'expériences à  $N$  égal à 21. Notre choix de matrice des expériences et celui du modèle empirique d'étude sont corrects et cohérents, car il est souhaitable d'avoir un nombre d'essais  $N$  supérieur ou égal au nombre d'inconnues  $p$  du modèle polynomial de degré 2 pour exploiter la méthode des surfaces de réponse. Nous avons organisé nos facteurs d'entrée  $X_i$  et les réponses de sortie  $Y_l$  dans le **Tableau 34**.

**Tableau 34** : Récapitulatif des facteurs d'entrée  $X_i$  et des réponses de sortie  $Y_l$ .

Paramètres de dépôt \ $X_i$		Désignation	Réponses \ $Y_l$		
Vitesse de dépôt	R	$X_1$	$n(\lambda), k(\lambda)$	$Y(l, n, \lambda)$	$Y(l, k, \lambda)$
Vide limite	Vide	$X_2$	$n, k$ à 2 $\mu\text{m}$	$Y(l, n, 2)$	$Y(l, k, 2)$
Pression de dépôt	Pdépôt	$X_3$	$n, k$ à 3 $\mu\text{m}$	$Y(l, n, 3)$	$Y(l, k, 3)$
Assistance ionique	IAD	$X_4$	$n, k$ à 4 $\mu\text{m}$	$Y(l, n, 4)$	$Y(i, k, 4)$
Vitesse de dépôt-Vide limite	R-Vide	$X_1 X_2$	$n, k$ à 5 $\mu\text{m}$	$Y(l, n, 5)$	$Y(i, k, 5)$
Vitesse de dépôt-Pression de dépôt	R- Pdépôt	$X_1 X_3$	$n, k$ à 6 $\mu\text{m}$	$Y(l, n, 6)$	$Y(l, k, 6)$
Vitesse de dépôt- Assistance ionique	R-IAD	$X_1 X_4$	$n, k$ à 7 $\mu\text{m}$	$Y(l, n, 7)$	$Y(l, k, 7)$
Vide limite-Pression de dépôt	Vide- Pdépôt	$X_2 X_3$	$n, k$ à 8 $\mu\text{m}$	$Y(i, n, 8)$	$Y(l, k, 8)$
Vide limite- Assistance ionique	Vide-IAD	$X_2 X_4$	$n, k$ à 9 $\mu\text{m}$	$Y(l, n, 9)$	$Y(l, k, 9)$
Pression de dépôt- Assistance ionique	Pdépôt-IAD	$X_3 X_4$	$n, k$ à 10 $\mu\text{m}$	$Y(l, n, 10)$	$Y(l, k, 10)$

Nous n'avons pas pris en compte les termes quadratiques  $\sum_{i=1}^k b_{ii}X_i^2$  car lors de l'analyse de la variance du modèle polynomial de degré 2, les coefficients des effets moyens  $b_{ii}$  des termes quadratiques  $\sum_{i=1}^k b_{ii}X_i^2$  étaient majoritairement négligeables ( $b_{ii} \approx 0$ ) c'est-à-dire qu'ils ont un pourcentage de validité de l'hypothèse de nullité très grande (*loi de Fischer*) ce qui rend bien compte que le modèle polynomial de degré 2 n'est qu'une approximation de la réalité de nos expériences. Nous avons réalisé les 30 expériences sur une période d'un an.

**Tableau 35:** Matrice des expériences réelles de dépôts des couches minces de Germanium.

Matrice des expériences réelles

Dépôt	Épaisseur réelle	$\Delta e$ réel	Vitesse de dépôt réelle, $X_1$	Vide limite, $X_2$	Pression de dépôt, $X_3$	Assistance ionique (IAD), $X_4$
	nm	nm	$\text{Å.s}^{-1}$	$10^{-6}$ mbar	$10^{-4}$ mbar	$\text{mA.cm}^{-2}$
1	653	10	10,1	0,5	1,2	0,25
2	643	10	14,8	1,2	0,5	0,4
3	630	10	7,8	0,5	0,5	0,4
4	640	10	7,5	0,5	2	0,25
5	662	10	10,9	1,2	0,7	0,5
6	648	10	4,2	1,2	0,5	0,65
7	640	10	9,9	2	1,2	0,25
8	645	10	8,1	0,5	0,5	0,25
9	645	10	16	1,2	0,7	0,65
10	643	10	8,2	2	0,5	0,65
11	634	10	7,8	0,5	0,5	1,4
12	637	10	14,9	0,9	0,7	0,25
13	639	10	9,8	2	2	0,25
14	644	10	4,3	0,5	0,7	0,4
15	638	10	3,9	0,5	0,5	0,25
16	643	10	9,9	2	1,2	0,4
17	652	10	4,1	1,2	1,2	0,5
18	639	10	15,5	0,5	0,5	0,65
19	651	10	8	0,5	0,5	0,5
20	647	10	8,1	0,5	0,5	0,65
21	647	10	9,1	1,2	0,7	0,5
22	634	10	10	0,9	0,7	0,5
23	645	10	14,6	2	2	0,65
24	635	10	8	2	2	0,4
25	637	10	7,9	0,5	1,2	0,25
26	644	10	14,8	0,5	0,5	0,65
27	653	10	9,8	1,2	0,5	0,5
28	645	10	9,7	1,2	0,7	0,4
29	647	10	10	0,5	0,7	0,65
30	642	10	7,7	0,5	0,5	1

Nous avons vérifié si la matrice des expériences réelles présenté dans le **Tableau 35** avait conservé ses qualités sur l'estimation de l'information nécessaire à la réponse à nos objectifs. Pour cela, le facteur d'inflation de la variance (FIV) de la matrice des expériences réelles est un bon indicateur. Succinctement, le facteur d'inflation de la variance (FIV) [306] est un estimateur de l'augmentation d'incertitudes des coefficients des effets moyens du modèle, mais aussi de la multi colinéarité. La multi colinéarité est lorsque deux variables d'un modèle mesurent « la même grandeur

ou observable », ce qui conduit au phénomène d'inflation de la variance. Si la multi colinéarité est prononcée, elle peut s'avérer problématique, car elle peut augmenter la variance des coefficients des effets moyens  $b_i$  du modèle et les rendre instables et difficiles à interpréter. On déduit le facteur d'inflation de la variance (FIV) du calcul des incertitudes statistique  $\delta b_i$  sur les coefficients des effets moyens  $b_i$ , de la valeur  $t$  de la loi Student correspondante au risque d'au moins 5 % que le coefficient  $b_i$  soit nul et enfin du coefficient de corrélation  $R^2$  entre les facteurs principaux  $X_i$ . Le facteur d'inflation de la variance (FIV) est l'une des caractéristiques est généralement calculée lors du traitement du plan d'expériences.

Nous avons contrôlé les facteurs d'inflation de la variance pour chaque coefficient des effets moyens  $b_i$  et nous avons considéré que l'inflation relative de l'information était satisfaisante en le comparant à une table détaillée dans les références [293] et [306].

### 3.3.2.1 Analyses statistiques et graphiques des résultats du plan d'expériences.

Pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , on possède deux équations polynomiales pour  $n$  (éq. (53)) et  $k$  (éq. (54)), un exemple est donnée à la longueur d'onde  $\lambda$  de  $4 \mu\text{m}$  :

$$Y_{l,n,4\mu\text{m}} = b_0 + X_1 b_1 + X_2 b_2 + X_3 b_3 + X_4 b_4 + X_1 X_2 b_5 \dots \dots + X_1 X_3 b_6 + X_1 X_4 b_7 + X_2 X_3 b_8 + X_2 X_4 b_9 + X_3 X_4 b_{10} + \varepsilon_l \quad (55)$$

$$Y_{l,k,4\mu\text{m}} = b_0 + X_1 b_1 + X_2 b_2 + X_3 b_3 + X_4 b_4 + X_1 X_2 b_5 \dots \dots + X_1 X_3 b_6 + X_1 X_4 b_7 + X_2 X_3 b_8 + X_2 X_4 b_9 + X_3 X_4 b_{10} + \varepsilon_l \quad (56)$$

Où  $l$  est l'indice des  $p$  essais,  $n$  et  $k$  sont les indices de réfraction et coefficients d'extinction,  $\lambda$  est la longueur d'onde considérée, les  $b_i$  sont les coefficients des effets moyens avec  $b_0$  le coefficient moyen constant, de 1 à 4 les coefficients des effets moyen  $b_i$  des paramètres principaux et de 5 à 10 les coefficients des effets moyens des interactions  $b_{ij}$ ,  $\varepsilon_i$  les résidus du modèle. Tous les  $b_i$  des équations 53 et 54 sont définis en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , ici  $\lambda$  est égale à  $4 \mu\text{m}$ .

Pour étudier ces modèles empiriques, le tableau de l'ANOVA, l'analyse de la variance (**AN**alysis **Of** **VA**riance) à chaque longueur d'onde  $\lambda$  est l'un des premiers outils très utiles et efficaces [292].

**Tableau 36** : Résultats d'ANOVA pour les 18 modèles polynomiaux de degré 2,  $n$  et  $k$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre  $2 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$  avec un pas de  $1 \mu\text{m}$ .

Source	Somme des Carrées (SC)	Degré de liberté (dll)		Test de Fischer-Snedecor $F_1$	Probabilité $F_1$
Modèle	Somme des Carrés Moyens (SCM)	$p-1$	SCM/ $p-1$	$F_1$	Prob $F_1$
Écarts	Somme des Carrés des RESidus (SCRES)	$N-p$	SCRES/ $N-p$		
Total	Somme des Carrés Totaux (SCT)	$dll_{SCM} + dll_{SCRES}$			

Le **Tableau 36** présente la première analyse statistique que nous réalisons sur le plan d'expériences. L'ANOVA permet d'étudier statistiquement les variances des valeurs calculées  $\hat{Y}_l$  et des résidus  $\varepsilon_i$ . Un tableau d'ANOVA contient en toute généralité 2 tests de validation qui nous intéressent,

le test de Fischer-Snedecor  $F_1$  et le test  $F_2$  du comportement normal ou anormal des valeurs des résidus  $\varepsilon_i$ .

- Le test  $F_2$  du comportement des résidus  $\varepsilon_i$  étudie la loi de répartition des résidus par la méthode de la droite d'Henry. Les résidus  $\varepsilon_i$  sont composés d'une part d'erreur expérimentale qui suit une loi normale et d'autre part d'informations résiduelles encore à analyser appelées aussi le manque d'ajustement (*lack of fit*). Pour notre cas, nous avons rencontré les deux composantes du résidu  $\varepsilon_i$  d'analyse de notre modèle. Une forte part d'erreur expérimentale définie par une loi normale et une part d'information résiduelle inaccessible avec notre modèle, mais qui pourrait être étudiée avec un plan d'expériences complémentaire.
- Le test de Fischer-Snedecor  $F_1$  permet d'étudier l'hypothèse suivante : « le modèle empirique utilisé ne permet pas de décrire les variations des résultats  $Y_l$  des essais expérimentaux » ce qui signifie que plus la probabilité de  $F_1$  est faible plus le modèle polynomial que nous avons déployé décrit de façon satisfaisante les variations des essais expérimentaux  $Y_l$ . La table des seuils de valeurs du test de Fischer-Snedecor  $F_1$  est la représentée dans le tableau 37, cette table est déjà prédéfinie dans la plupart des logiciels de traitement des plans d'expériences, Minitab11© compris :
  - Modèle très satisfaisant :  $\text{Prob } F_1 < 0,1 \%$ ,
  - Modèle satisfaisant  $\text{Prob } 0,1\% < F_1 < 1 \%$ ,
  - Modèle peu satisfaisant :  $1\% < \text{Prob}F_1 < 5 \%$ .

**Tableau 37** : Tableau des probabilités des tests de Fischer-Snedecor  $\text{Prob } F_1$  (%) pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ .

Facteurs	2 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$	4 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	7 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$	9 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
$\text{Prob } F_{1,n}$	50,66	4,86	0,95	0,92	0,74	0,86	8,96	37,21	58,24
$\text{Prob } F_{1,k}$	44,89	5,46	0,86	0,72	0,47	0,96	7,89	41,81	39,78

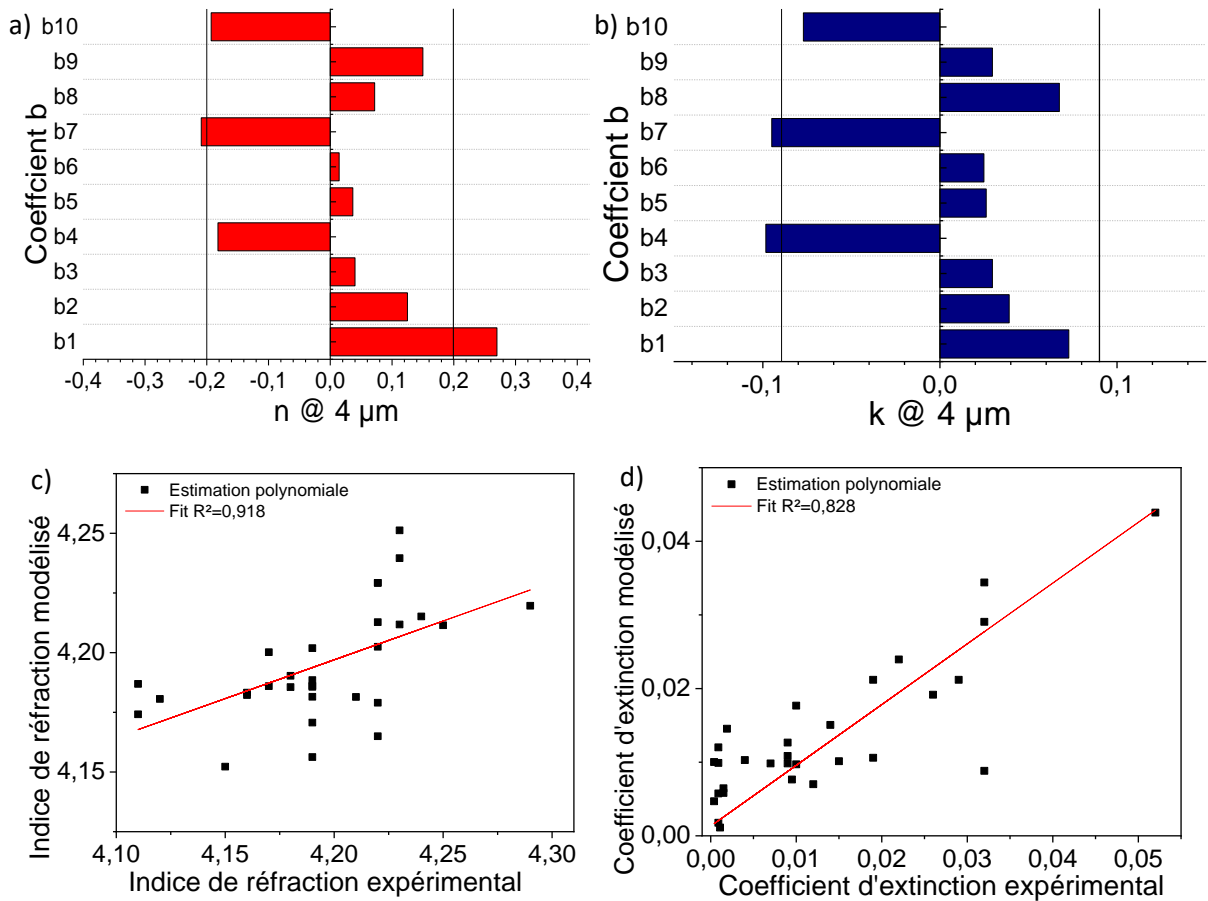
Le  $1\% < \text{Prob}F_1 < 5 \%$ .

**Tableau 37** présente un fait très important, pour les longueurs d'onde 2  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire proche des bandes d'absorption électroniques et multi phonons, le modèle polynomial de degré 2 que nous appliquons ne permet pas de décrire au mieux les variations de  $n$  et de  $k$ . Entre 40 % et 65 % de la réalité des variations de  $n$  et de  $k$  n'est pas décrite par le modèle empirique de  $Y_{l,n,\lambda}$  construit par les polynômes de degré 2. Les variations des caractéristiques optiques dans ces deux domaines spectraux sont décrites par des phénomènes physiques non linéaires. Nous décidons de ne traiter que les résultats dans la zone de transparence de 3  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$  avec une certaine précaution pour les résultats aux limites à 3  $\mu\text{m}$  et 8  $\mu\text{m}$  qui sont dans la catégorie de description du modèle peu satisfaisante.

Pour obtenir les  $b_i$  d'après les  $Y_{l,\lambda}$ , il faut résoudre un système de 30 équations à 11 inconnus  $b_i$  ce qui implique l'utilisation d'un algorithme de résolution des équations différentielles ordinaires et partielles couplé à un algorithme d'optimisation des solutions trouvées. Poursuivons l'étude des résultats du plan d'expériences avec deux analyses graphiques, les diagrammes en barre et le graphique d'adéquation des résultats expérimentaux et des résultats modélisés. Pour résoudre ce type

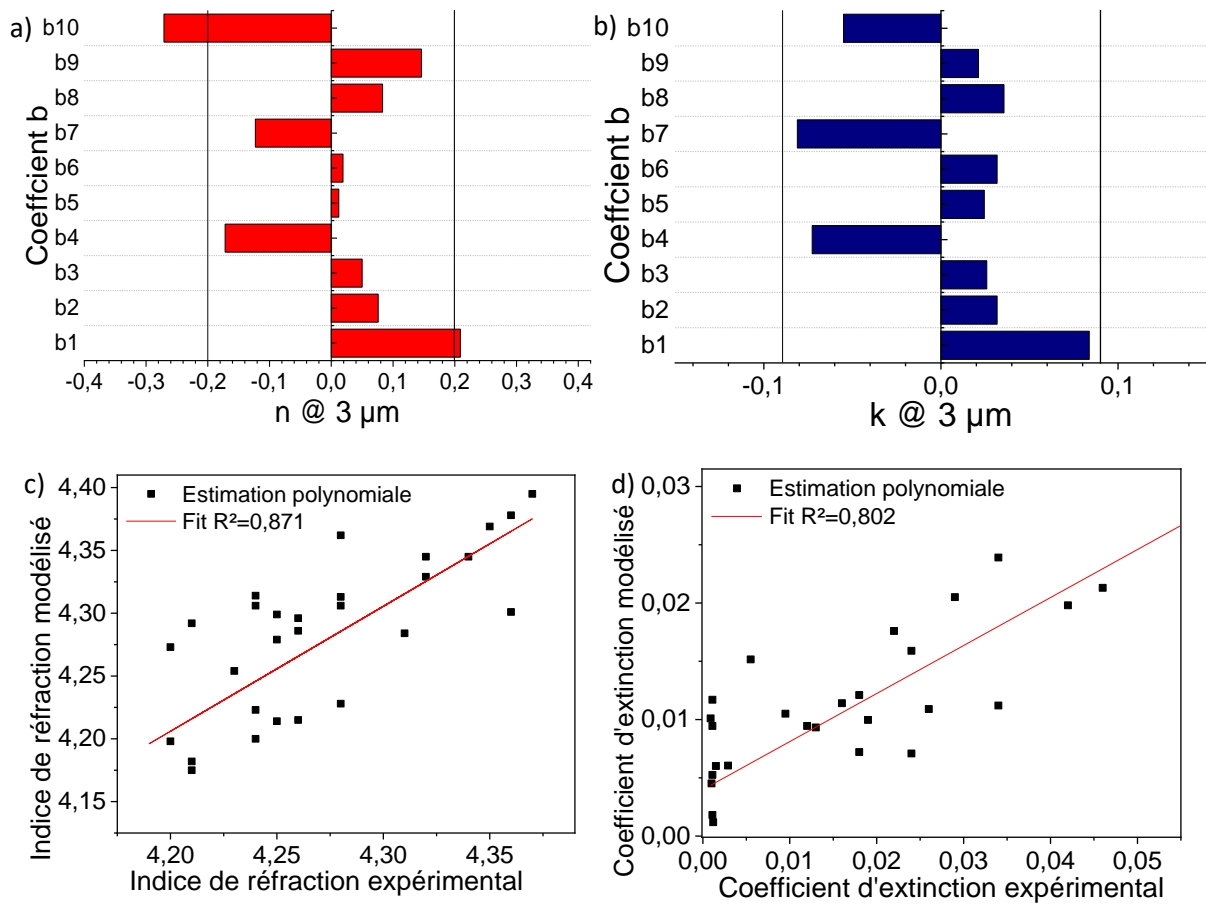


de système d'équation, on peut soit utiliser des logiciels dédiés comme code R, Nemrodw et/ou Minitable soit utiliser Matlab.

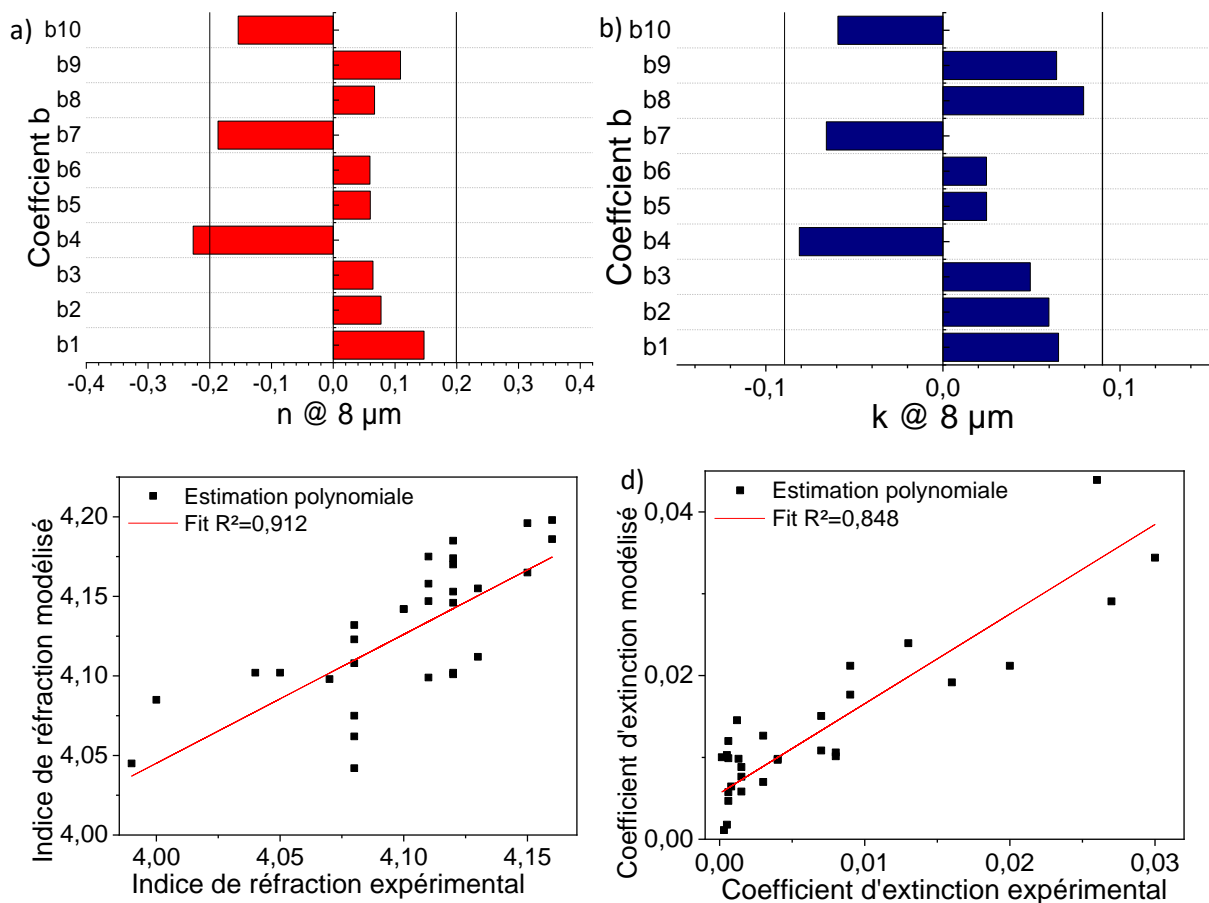


**Figure 102 :** Diagramme en barre des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour l'indice de réfraction a) et le coefficient d'extinction b) à 4 μm. Graphique d'adéquation du modèle polynomial pour l'indice de réfraction c) et le coefficient d'extinction d) à 4 μm.

Nous avons ajouté les diagrammes en bâton des indices de réfraction, des coefficients d'extinction ainsi que les graphiques d'adéquation du modèle polynomial pour les longueurs d'onde à 3 μm sur les **Figure 103** et à 8 μm sur les **Figure 104**. Ces deux autres figures illustrent la complexité d'étudier autant de graphiques, 12 dans notre cas. Il est alors nécessaire de les résumer en quelques figures plus adéquates pour l'analyse et la déduction des coefficients des effets moyens  $b_i$  sur les indices de réfraction et les coefficients d'extinction à chaque longueur d'onde  $\lambda$ .



**Figure 103 :** Diagramme en barre des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour l'indice de réfraction a) et le coefficient d'extinction b) à  $3 \mu\text{m}$ . Graphique d'adéquation du modèle polynomial pour l'indice de réfraction c) et le coefficient d'extinction d) à  $3 \mu\text{m}$ .



**Figure 104** : Diagramme en barre des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour l'indice de réfraction a) et le coefficient d'extinction b) à  $8 \mu\text{m}$ . Graphique d'adéquation du modèle polynomial pour l'indice de réfraction c) et le coefficient d'extinction d) à  $8 \mu\text{m}$ .

Dans les **Figure 102 a)** et **b)**, les barres représentent les poids des coefficients des effets moyens  $b_i$  sur la variation de  $Y_n$  et  $Y_k$  à la longueur d'onde de  $4 \mu\text{m}$ . Plus les barres sont grandes, plus les poids des facteurs dans les variations de  $Y_{l,n}$  ou  $Y_{l,k}$  sont importants. Dans les **Figure 102 a)** et **b)**, les limites de confiance définies par les droites noires sont des seuils d'effets significatifs des coefficients des effets moyens  $b_i$ . Ces droites de signification sont évaluées grâce à la méthode de Lenth appelée aussi pseudo erreur type de Lenth ([292], *Chap. VI, p.262*). On peut alors étudier le comportement de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  en fonction des paramètres de dépôt à la longueur d'onde de  $4 \mu\text{m}$  avec les **Figure 102 a)** et **b)** de la manière suivante :

- Pour l'indice de réfraction  $n$ , les coefficients  $b_1$ ,  $b_4$  et  $b_7$  sont significatifs comme présenté dans la **Figure 102 a)**. Les coefficients  $b_9$  et  $b_{10}$  sont des coefficients possiblement significatifs, c'est-à-dire que leurs poids sur la variation de l'indice de réfraction sont en dessous des valeurs significatives, mais ils s'en approchent.
- La vitesse de dépôt  $X_1$  et l'assistance ionique (IAD)  $X_4$ , qui sont des paramètres de dépôt directs, ont une influence forte sur les réponses de l'indice de réfraction à  $4 \mu\text{m}$  ce qui est en accord avec la littérature sur les dépôts de Germanium (cf. *Chapitre I : §6.4, p.56*) et avec la physique du dépôt de couche mince. Le coefficient  $b_7$  traduit l'interaction de la vitesse de dépôt avec l'assistance ionique sur l'indice de réfraction  $n$ . Cette interaction

rend compte de l'interaction du flux d'ions de compactage et du flux d'atomes évaporés qui ont tous deux des distributions de densité et d'énergie qui vont être à la base de la croissance de la monocouche de Germanium.

- Le coefficient  $b_9$  traduit l'interaction entre le vide avant dépôt  $X_2$  et l'assistance ionique  $X_4$ . Cette interaction provient de l'effet du flux d'ions sur les parois de la machine de dépôt. Le bombardement ionique va stimuler le dégazage résiduel des parois du bâti de dépôt de la même manière que le dégazage stimulé par chauffage de l'enceinte. Ce phénomène est bien connu des experts du dépôt de couches minces et il impose de réaliser un vide très performant avant dépôt. De plus, l'aspect directionnel du flux d'ions va amener les contaminants dégazés à la surface de croissance de la couche mince. Le flux d'ions va donc avoir un effet de dégazage sur les parois de l'enceinte, mais aussi un pouvoir d'entraînement des contaminants à la surface de croissance de la couche mince. La pollution du dépôt qui va résulter de ce dégazage stimulé est peu ou pas observable dans le domaine VIS-PIR alors qu'elle devient problématique dans le MIR, car les éléments qui la composent sont absorbants dans ce domaine spectral de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ .
- Le coefficient  $b_{10}$  traduit l'interaction entre la pression de dépôt  $X_3$  et l'assistance ionique  $X_4$ . La pression de dépôt  $X_3$  et l'assistance ionique  $X_4$  sont deux paramètres de dépôt influents sur l'indice de réfraction bien connu et étudié dans la littérature. Cette interaction de  $X_3$  et  $X_4$  est surprenante, car elle traduit une particularité de structure de la machine de dépôt que nous utilisons. La pression de dépôt de la machine (cf. *Chapitre II : §2.2.2, Figure 41, p.39*) est régulée par l'arrivée de gaz neutre d'Argon de l'assistance ionique. Le gaz d'Argon traverse la chambre d'ionisation du canon à ions et ensuite il fuit dans l'enceinte ce qui fait augmenter la pression. On peut alors se demander si l'Argon qui passe au travers de la chambre d'ionisation de l'assistance ionique est identique au gaz introduit par une entrée de gaz qui pourrait être directement dans l'enceinte de dépôt. Le flux de gaz comme le flux d'ions est directionnel et cible la surface de croissance de couche mince. Ce deuxième point, aussi, explique l'interaction de la pression de dépôt et de l'assistance ionique sur l'indice de réfraction.
- Pour le coefficient d'extinction, les coefficients  $b_4$  et  $b_7$  sont significatifs et les coefficients  $b_1$  et  $b_{10}$  sont des coefficients possiblement significatifs. On retrouve l'impact de la vitesse de dépôt  $X_1$  et l'assistance ionique  $X_4$  sur l'indice de réfraction  $n$ , mais cette fois-ci on remarque que l'assistance ionique  $X_4$  fait diminuer le coefficient d'extinction. De plus, plusieurs autres coefficients  $b_2$  et  $b_7$  deviennent possiblement significatifs. Le coefficient  $b_7$  d'interaction de la vitesse de dépôt  $X_1$  et l'assistance ionique  $X_4$  tend à diminuer le coefficient d'extinction  $k$  à 4  $\mu\text{m}$ .

Pour réaliser l'analyse complète des résultats, il faut alors étudier chaque diagramme en bâton des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour les indices de réfraction et les coefficients d'extinction à chaque longueur d'onde  $\lambda$ . Tous les diagrammes en barre peuvent être réunis en un seul, mais la lecture d'une telle figure est compliquée, nous allons donc séparer les coefficients des effets moyens  $b_i$  en fonction du type de facteur qu'ils représentent. Avant de discuter des diagrammes en barre récapitulatifs, observons les corrélations entre les réponses expérimentales et les réponses estimées par le modèle  $Y_{l,j,\lambda}$  polynomial de degré 2.

Les **Figure 102** c) et d) montrent les corrélations entre les réponses expérimentales  $Y_{l,n,4\mu m}$  et les réponses modélisées  $Y_{l,n,\lambda}$ . Ces deux graphiques d'adéquation permettent d'estimer le coefficient de corrélation qui est un indicateur très important de la qualité du plan d'expériences. Plus la corrélation est proche de 100% plus le modèle empirique décrit les résultats expérimentaux correctement aux résidus près. On résume les résultats des coefficients de corrélations dans le **Tableau 38**.

**Tableau 38** : Coefficients de corrélations des réponses  $s Y_{l,n}$  et  $Y_{l,k}$  pour les longueurs d'onde de 3 à 8  $\mu m$ .

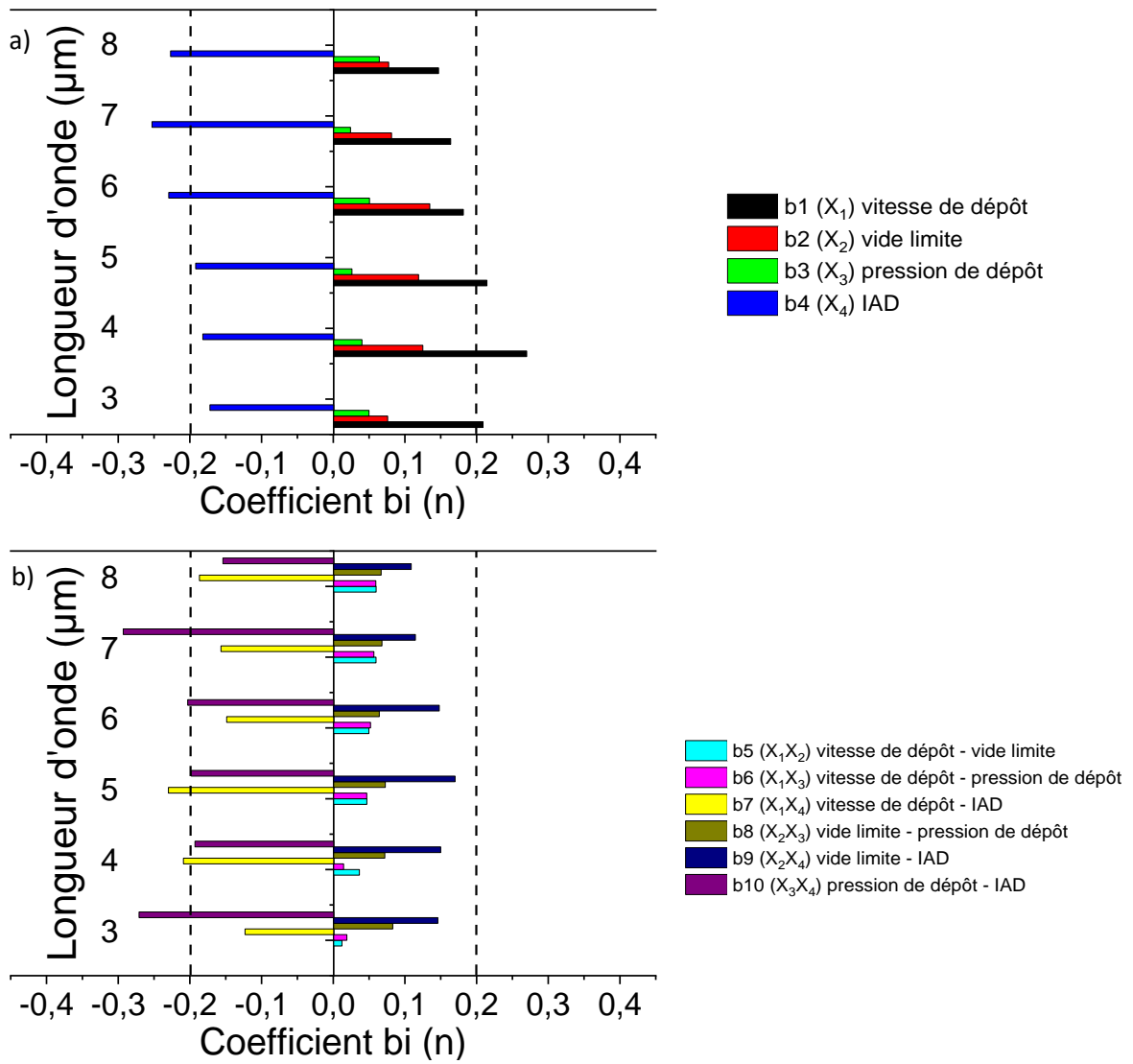
	3 $\mu m$		4 $\mu m$		5 $\mu m$		6 $\mu m$		7 $\mu m$		8 $\mu m$	
	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$	$k$
$R^2(\%)$ (a)	87,1	80,2	91,2	82,8	94,2	87,5	96,2	89,2	94,2	87,5	91,2	84,5
$R^2(\%)$ (b)	75,2	69,3	70,8	72,2	83,7	79,5	87,4	78,6	82,2	71,7	79,8	76,2

(a) Modèle polynomial avec les facteurs d'interaction  $X_i X_j$

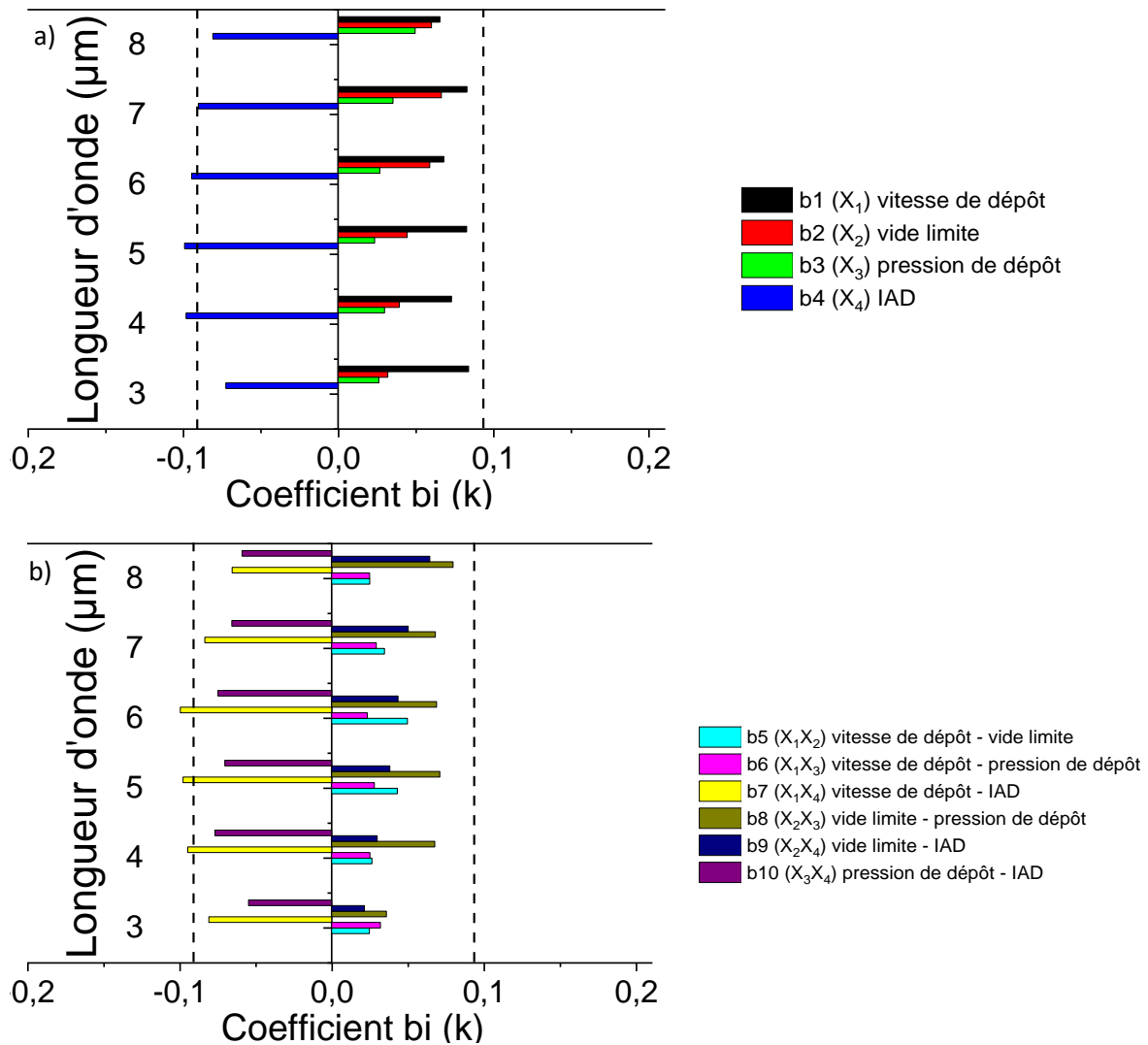
(b) Modèle polynomial sans les facteurs interaction  $X_i X_j$

Les traitements des longueurs d'onde à 2  $\mu m$ , 9  $\mu m$  et 10  $\mu m$  ne sont pas présentés dans le **Tableau 38**, car les valeurs des coefficients de corrélations  $R^2$  n'étaient pas satisfaisantes.

Les coefficients de corrélation pour les indices de réfraction sont compris entre 80% et 96% ce qui est satisfaisant. Pour conclure, le modèle polynomial d'ordre 2 que nous avons appliqué au plan d'expériences est correct. La ligne  $R^2(\%)$  (b) traite des résultats  $Y_{l,n}$  et  $Y_{l,k}$  sans prendre en compte les facteurs d'interaction  $X_i X_j$ . Pour chaque longueur d'onde, omettre les facteurs d'interaction  $X_i X_j$  induit une perte de corrélation de 10% environ ce qui est significatif. Ce fait confirme l'intérêt de prendre en compte les termes d'interaction dans notre modèle polynomial d'ordre 2. Nous allons maintenant étudier les valeurs des coefficients des effets moyens  $b_i$  en fonction des réponses  $n$  et  $k$  pour toutes les longueurs d'onde  $\lambda$ .



**Figure 105 :** Diagrammes en bâtons des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour l'indice de réfraction pour les facteurs principaux a) et les facteurs d'interaction b).



**Figure 106** : Diagrammes en bâtons des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour le coefficient d’extinction pour les facteurs principaux a) et les facteurs d’interaction b).

Les **Figure 105** et **Figure 106** présentent les diagrammes en bâtons des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour les réponses  $n$  et  $k$  en fonction des longueurs d’onde de 3  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$  par pas de 1  $\mu\text{m}$ . Pour une meilleure lisibilité, nous avons dissocié les paramètres principaux  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$  des facteurs d’interaction  $X_iX_j$ . Cette distinction va nous permettre de mieux observer l’effet des facteurs sur les réponses  $n$  et  $k$ .

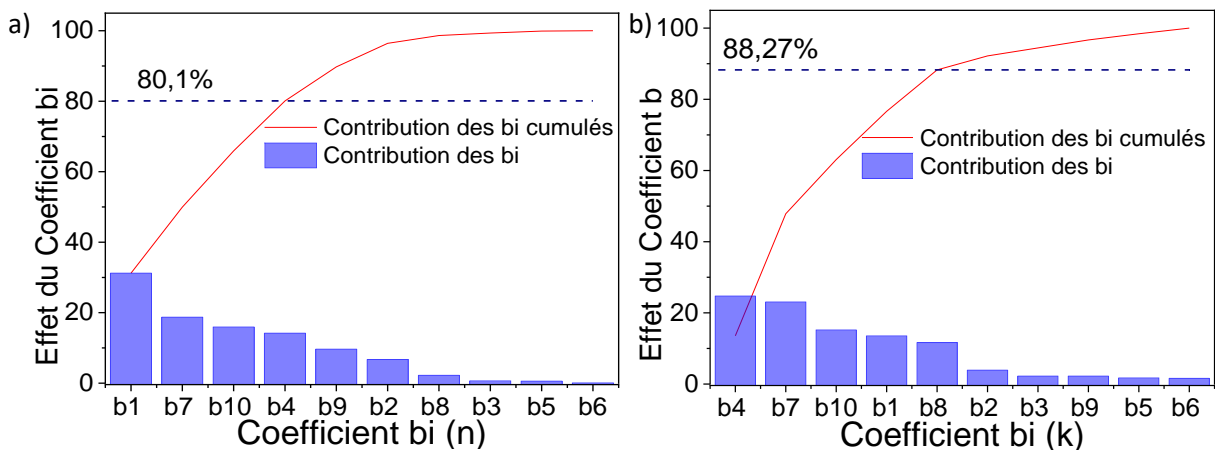
Pour l’indice de réfraction  $n$  présenté sur la **Figure 105 a)**, les paramètres principaux  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  vont faire augmenter (effet positif) l’indice de réfraction  $n$  alors que le paramètre principal  $X_4$ , qui correspond à l’assistance ionique, va faire diminuer l’indice de réfraction (effet négatif). Le vide limite  $X_2$  a tendance à faire augmenter l’indice de réfraction de manière plus substantiel que la pression de dépôt  $X_3$ . La vitesse de dépôts  $X_1$  est un facteur significatif de l’augmentation de l’indice de réfraction. L’assistance ionique  $X_4$  est un facteur significatif de la diminution de l’indice de réfraction.

Pour le coefficient d’extinction  $k$  présenté sur la **Figure 106 a)**, les paramètres principaux  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$  vont se comporter de la même manière qu’avec l’indice de réfraction  $n$ . L’assistance ionique  $X_4$  a lui aussi un comportement identique à l’indice de réfraction  $n$ . C’est au niveau du vide limite  $X_2$  et de

la pression de dépôt  $X_3$  que l'on observe une augmentation de l'effet. La vitesse de dépôts  $X_1$  est un facteur significatif de l'augmentation du coefficient d'extinction  $k$ . L'assistance ionique  $X_4$  est un facteur significatif de la diminution du coefficient d'extinction  $k$ .

Les facteurs d'interaction  $X_iX_j$  présentés sur les **Figure 105 b)** et **Figure 106 b)** sont répartis en deux populations. L'interaction de la vitesse de dépôt et de l'assistance ionique  $X_1X_4$  et l'interaction de la pression de dépôt et de l'assistance ionique  $X_3X_4$  vont faire diminuer l'indice de réfraction. Pour les interactions qui vont faire augmenter l'indice de réfraction, on remarque que seule l'interaction du vide limite et de l'assistance ionique  $X_2X_4$  est possiblement significative. Les autres interactions restent peu significatives, mais si elles sont additionnées, elles peuvent engendrer une augmentation éventuellement importante qu'il faudra surveiller.

Les diagrammes suivants sont des outils d'analyse graphique, pour évaluer l'impact ou la « contribution » des coefficients des effets moyens  $b_i$  à la variation aux réponses  $Y_{n,\lambda}$  et  $Y_{k,\lambda}$ . Les diagrammes de Pareto cumulés des **Figure 107 a)** et **b)** sont pris à la longueur d'onde de  $4 \mu\text{m}$  pour l'exemple.



**Figure 107** : Diagrammes de Pareto cumulés des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour l'indice de réfraction a) et le coefficient d'extinction b) à  $\lambda$  égale à  $4 \mu\text{m}$ .

Les **Figure 107 a)** et **b)** présentent les diagrammes de Pareto cumulés des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour les résultats des réponses  $Y_{l,n}$  et  $Y_{l,k}$  à  $4 \mu\text{m}$ . Sur chaque figure, les variations des réponses  $n$  et  $k$  à  $4 \mu\text{m}$  sont présentées de manière cumulée par la courbe en rouge en additionnant le pourcentage de contribution de chacun des coefficients des effets moyens  $b_i$  à la variation totale du facteur. Les diagrammes de Pareto cumulés présentent ainsi les valeurs des contributions de chacun des coefficients des effets moyens  $b_i$  par les barres bleues.

On peut alors expliquer plus de 80% des variations des réponses  $Y_{l,n}$  et  $Y_{l,k}$  à  $4 \mu\text{m}$  avec deux facteurs principaux, la vitesse de dépôt  $X_1$  pour  $b_1$ , l'assistance ionique  $X_4$  pour  $b_4$ , les interactions de la vitesse de dépôt avec l'assistance ionique  $X_1X_4$  pour  $b_7$  et de la pression de dépôt avec l'assistance ionique  $X_3X_4$  pour  $b_{10}$ . De même pour la réponse  $Y_{l,k}$  à  $4 \mu\text{m}$ , on observe cinq coefficients des effets moyens  $b_i$  avec des contributions significatives. Ils se scindent en deux groupes, le premier composé de l'assistance ionique  $X_4$  pour  $b_4$  et de l'interaction de la vitesse de dépôt avec l'assistance ionique  $X_1X_4$  pour  $b_7$  et le deuxième groupe qui est composé de la vitesse de dépôt  $X_1$  pour  $b_1$  et des interactions de la pression de dépôt avec l'assistance ionique  $X_3X_4$  pour  $b_{10}$  et du vide limite et la pression de dépôt  $X_2X_3$  pour  $b_8$ .



Nous avons récapitulé l'apparition de tous les coefficients des effets moyens  $b_i$  significatifs. Les valeurs des coefficients des effets moyens  $b_i$  sont supérieures aux limites de confiance (*droites de Lenth*) désignées par les droites noires.

**Tableau 39** : Récapitulatif des apparitions des coefficients des effets moyens  $b_i$  significatifs et possiblement significatifs dans les diagrammes de Pareto cumulés des réponses  $Y_{l,n}$  et  $Y_{l,k}$  pour chaque longueur d'onde.

Les coefficients des effets moyens $b_i$		Nombre total d'apparitions	Nombre d'apparitions pour $n$	Nombre d'apparitions pour $k$
$X_1$ vitesse de dépôt	$b_1$	<b>12</b>	6	6
$X_2$ vide limite	$b_2$	<b>6</b>	3	3
$X_3$ pression de dépôt	$b_3$	0	0	0
$X_4$ IAD	$b_4$	<b>12</b>	6	6
$X_1X_2$	$b_5$	1	0	1
$X_1X_3$	$b_6$	0	0	0
$X_1X_4$	$b_7$	<b>12</b>	6	6
$X_2X_3$	$b_8$	5	0	5
$X_2X_4$	$b_9$	<b>6</b>	4	2
$X_3X_4$	$b_{10}$	<b>12</b>	6	6

Nous avons pris en compte aussi les facteurs possiblement significatifs pour établir le **Tableau 39**. Dans la plupart des réponses  $Y_{l,n}$  et  $Y_{l,k}$ , les variables  $X_1$  et  $X_4$  sont les plus présentes et significatives. Cette observation est en accord avec la physique qui régit notre procédé de dépôt de couches minces. Ces facteurs correspondent aux paramètres d'apport d'énergie et de matière lors de la croissance de la couche mince. Le paramètre du vide limite  $X_2$  est possiblement significatif et il est un paramètre dissipateur d'énergie. Il est le responsable de la contamination de la couche mince par des particules extérieures. Des six interactions  $X_iX_j$  seules les interactions de la vitesse de dépôt avec l'assistance ionique  $X_1X_4$  pour  $b_7$ , et de la pression de dépôt avec l'assistance ionique  $X_3X_4$  pour  $b_{10}$  sont significatives et le plus souvent elles comportent l'un des paramètres générateurs  $X_1$  ou  $X_4$ . L'interaction du vide limite et la pression de dépôt  $X_2X_3$  pour  $b_8$  est aussi présente et cela s'explique de la même manière que pour le vide limite  $X_2$ . La combinaison du vide limite  $X_2$  et de la pression de dépôt  $X_3$  engendre une composante principale de dissipation de l'énergie de croissance de la couche mince que ce soit lors du transport ou pendant la nucléation à la surface du substrat. Il est déjà possible de conclure que le plan d'expériences, par l'intermédiaire de ces premières analyses graphiques et statistiques, retranscrit correctement la physique des dépôts de couches minces et plus particulièrement le dépôt de monocouches de Germanium observé dans le moyen infrarouge.

### 3.3.2.2 Surfaces de réponses

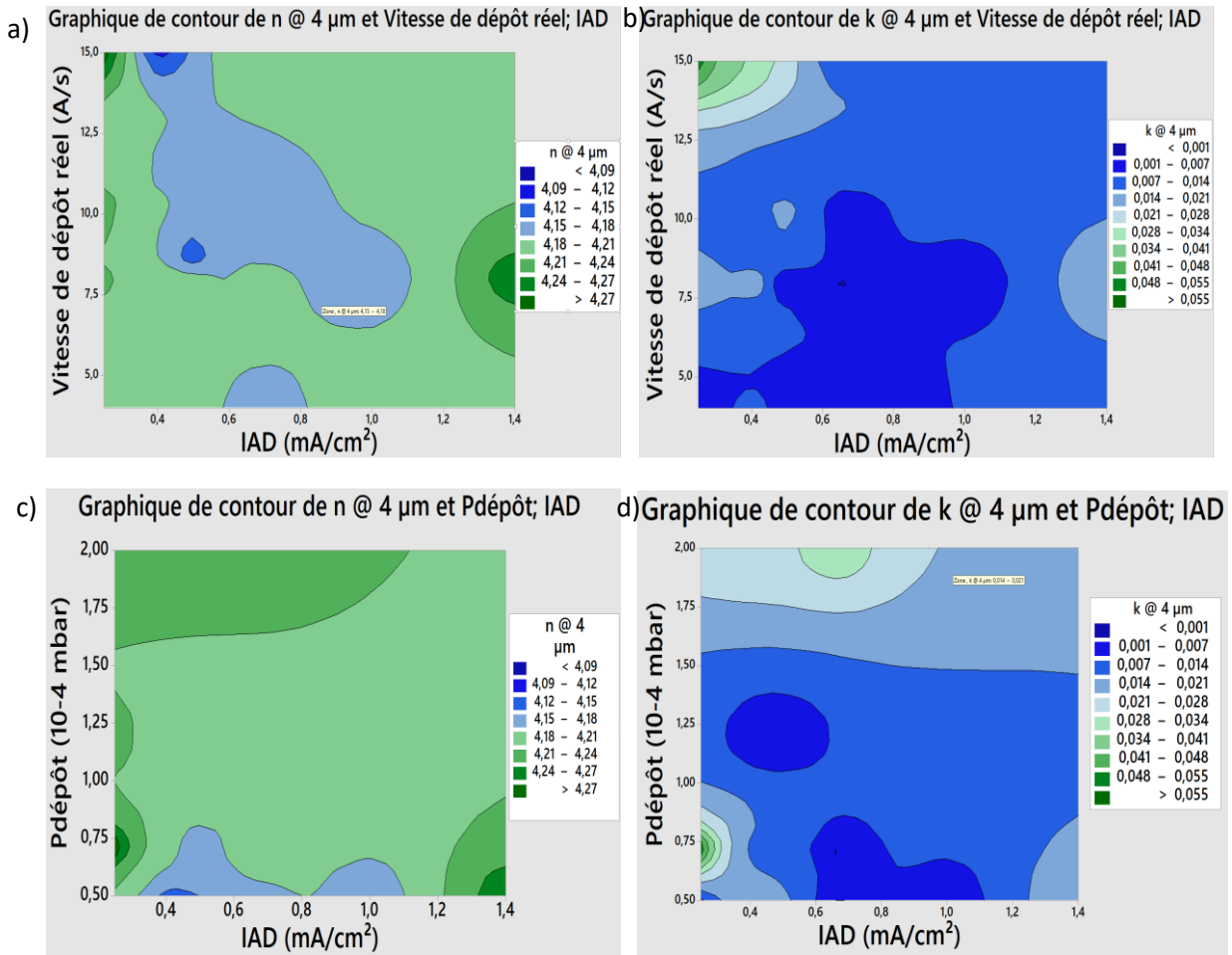
Notre domaine expérimental est défini à partir de la variation de quatre facteurs principaux qui sont la vitesse de dépôt  $X_1$ , le vide limite avant dépôt  $X_2$ , la pression de dépôt  $X_3$  et l'assistance ionique  $X_4$ . Ces facteurs principaux sont complétés par six interactions, il est alors difficile en quelques lignes de restituer toute la richesse et la complexité d'une telle somme d'informations. L'analyse graphique par les surfaces de réponses peut nous permettre d'y arriver, elle se décompose en deux points. Les surfaces de réponses qui sont en toute généralité des graphiques en trois dimensions et les courbes

d'isométrie qui sont des projections des surfaces de réponses sur le plan horizontal. Nous pouvons récapituler les observations des diagrammes en barres des **Figure 105** et **Figure 106**.

### ***Bilan des diagrammes en barres***

- Nous avons observé dans les diagrammes en barres **Figure 105 a)** et **Figure 106 a)** une forte participation de la vitesse de dépôt  $X_1$  et de l'assistance ionique  $X_4$ . Ils représentent à eux deux les sources les plus importantes d'apports d'énergie et de matière au système de croissance des monocouches de Germanium et ils possèdent des comportements non monotones et liés comme présenté dans les **Figure 108 a)** et **b)**.
- Le vide limite avant dépôt  $X_2$  a des effets plus prononcés sur l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  que la pression de dépôt  $X_2$  présenté sur les **Figure 105 a)** et **Figure 106 a)**. Le vide limite avant dépôt  $X_2$  va définir le flux de contaminants présents dans l'enceinte lors du dépôt de la couche mince. Ces contaminants ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , etc.) vont être plus impactants dans le domaine de  $2 \mu m$  à  $10 \mu m$ .
- L'augmentation de la vitesse dépôt  $X_1$  augmente l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ . L'augmentation de la vitesse de dépôt  $X_1$  se traduit directement par une augmentation de la densité et de la distribution d'énergie des atomes évaporés avec l'élévation de la température de la source (thermodynamique des changements de phase à très basse pression). Ces deux variations ne seront pas proportionnelles.
- L'augmentation de la densité de courant d'ions de l'assistance ionique de compactage  $X_4$  va permettre de réduire l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ . On remarque aussi que selon où l'on se situe dans les domaines spectraux, cette tendance sera non monotone avec un passage de l'amélioration à la dégradation du film mince ce qui est en accord avec les comportements de l'assistance ionique de compactage dans d'autres situations.
- Les paramètres principaux du vide limite  $X_2$  et de la pression de dépôt  $X_2$  ont un comportement de dissipateur d'énergie et de contamination de la couche mince lors de la croissance. Ils vont respectivement faire augmenter l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ . Il faut les prendre le plus bas possible pour réduire leurs impacts.
- L'interaction de la vitesse de dépôt avec l'assistance ionique  $X_1X_4$  pour  $b_7$ , a pour effet de réduire l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  alors que l'on observe pour l'un, une augmentation de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  et pour l'autre, une diminution de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$ . Ce fait implique alors la nécessité de mettre en place un compromis entre les deux paramètres principaux  $X_1$  et  $X_4$  et de l'interaction entre les deux paramètres  $X_1X_4$ . Il est nécessaire de devoir modifier l'assistance ionique si l'on modifie la vitesse de dépôt. Si on augmente la vitesse de dépôt, il faut alors augmenter l'assistance ionique.
- L'interaction de la pression de dépôt avec l'assistance ionique  $X_2X_4$  pour  $b_{10}$ , correspond à une particularité de la machine de dépôt que nous utilisons. La buse d'entrée de gaz neutre, ici de l'Argon, pour la pression de dépôt passe au travers de la chambre d'ionisation de l'assistance ionique. Cette introduction de gaz neutre sert à réguler la pression de dépôt dans l'enceinte. Cette spécificité technique et structurelle est mise en évidence par le modèle empirique ce qui est remarquable.
- L'interaction du vide limite avec l'assistance ionique  $X_2X_4$  pour  $b_8$  apparaît possiblement significative. L'assistance ionique de compactage va autant stimuler la croissance des couches minces que la désorption du reste des parois présentes dans son rayon d'action. Il y aura alors au niveau de la surface du substrat une compétition entre l'acheminement des contaminants émis et la désorption de ces mêmes contaminants par le flux d'ions.

Nous allons présenter par exemple les courbes d'isoréponse des réponses  $Y_n$  et  $Y_k$  à 4  $\mu\text{m}$  pour les paramètres principaux  $X_1$ - $X_4$  et  $X_3$ - $X_4$ . Ces courbes ont été obtenues avec le logiciel Minitab 11 [307], un logiciel de traitement statistique similaire à NemrodW [308] ou le code R [309].



**Figure 108** : Courbes d'isoréponse des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour l'indice de réfraction a) et le coefficient d'extinction b) associés aux facteurs principaux  $X_1$  et  $X_4$ . Courbes d'isoréponse des coefficients des effets moyens  $b_i$  pour l'indice de réfraction c) et le coefficient d'extinction d) associés aux facteurs principaux  $X_3$  et  $X_4$ .

Les **Figure 108** présentent les courbes d'isoréponse pour les coefficients des effets  $b_9$  et  $b_{10}$ . Les courbes des isoréponses présentent la réponse  $n$  ou  $k$  grâce à deux paramètres de dépôt en fixant les autres. On peut observer en superposant ces graphiques que des zones d'isoréponse se recoupent et elles permettent de valider nos objectifs qui sont, pour rappel, un indice de réfraction le plus haut possible ( $n \geq 4,1$ , zone bleue à verte foncé des **Figure 108** a) et c)) et un coefficient d'extinction le plus bas possible ( $k \leq 0,001$ , zone bleue des **Figure 108** b) et d)). Il faut alors répéter cette identification de zone entre tous les paramètres principaux et à chaque longueur d'onde  $\lambda$ . Cette analyse des zones de concordances et d'optimisations des paramètres principaux peut être réalisée visuellement en observant toutes les courbes d'isoréponses ou à l'aide d'outil appropriés comme les logiciels Minitab 11 [307], NemrodW [308] ou code R [309]. Nous avons utilisé l'outil d'études des surfaces de réponses et des courbes d'isoréponse du logiciel Minitab 11 pour avoir une meilleure synthèse des résultats.

Voici le récapitulatif des conclusions des courbes d'isoréponse produites par le plan d'expériences.

### Les graphiques des courbes d'isoréponses

- Les courbes d'isoréponses ne sont pas lisses et franches, des comportements non monotones entre les paramètres principaux sont bien visibles.
- Pour la vitesse de dépôt  $X_1$ , la zone susceptible de répondre à nos objectifs se situe entre 7 et  $10 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$  (**Figure 108 a**) et b)).
- Pour le vide avant dépôt  $X_2$ , la zone susceptible de répondre à nos objectifs se situe entre  $0.5 \cdot 10^{-6}$  et  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Ceci est indiqué par le logiciel Minitab 11.
- Pour la pression de dépôt  $X_3$ , la zone susceptible de répondre à nos objectifs se situe entre  $0.5 \cdot 10^{-4}$  et  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar (**Figure 108 c**) et d)).
- Pour l'assistance ionique  $X_4$  (IAD), la zone susceptible de répondre à nos objectifs se situe entre 0,5 et  $0,75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (**Figure 108 c**) et d)).

Grâce aux surfaces de réponses, il est possible d'extraire des jeux de paramètres principaux  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$  qui répondent aux objectifs d'indice de réfraction  $n$  le plus haut possible et d'un coefficient d'extinction  $k$  le plus faible possible.

Cette recherche et l'expérience de validation qui s'ensuit sont abordées dans le paragraphe suivant.

#### 3.3.3 Essai de validation du plan d'expériences

L'essai de validation permet de vérifier la fiabilité du modèle. Avant de faire le test de validation, il nous faut extraire du modèle polynomial de degré deux les paramètres expérimentaux pour obtenir un indice de réfraction  $n$  le plus haut possible et un coefficient d'extinction  $k$  le plus faible possible. D'après la littérature citée dans le *Chapitre III : § 3.1, Tableau 23, p.142*, nous pouvons espérer obtenir des indices de réfraction compris entre 4,0 et 4,2 et des coefficients d'extinction compris entre  $10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-2}$  pour notre procédé de dépôt et dans nos conditions de dépôt. Les conditions de validation du jeu de paramètres principaux  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$  à chaque longueur d'onde  $\lambda$  sont alors  $n(\lambda) \geq 4,1$  et  $k(\lambda) \leq 10^{-3}$  pour des longueurs d'onde  $\lambda$  comprises entre 3 et  $8 \mu\text{m}$  avec un pas de  $1 \mu\text{m}$ . Pour chaque longueur d'onde de  $3 \mu\text{m}$  à  $8 \mu\text{m}$ , nous disposons d'une fonction de mérite similaire à celle utilisée par Essential Macleod© qui permet de rechercher les paramètres principaux optimaux pour satisfaire les conditions de validations.

La détermination des variables  $X_i$  s'effectue en considérant les constantes  $b_0$ , les coefficients  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  et  $b_4$  des paramètres principaux et enfin les six coefficients d'interactions  $b_{ij}$ . Nous avons observé que dans la majeure partie des cas, il existe un jeu de paramètres qui permet de résoudre le système d'équations.

**Tableaux 40** : Récapitulatifs des conditions de validation et des solutions du modèle polynomial de degré 2 du plan d'expériences.

Valeurs des paramètres identifiés par le plan d'expériences après analyse des résultats								
Facteurs	$X_1$ ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )		$X_2$ ( $10^{-6}$ mbar)		$X_3$ ( $10^{-4}$ mbar)		$X_4$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	
Constantes optiques	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$	$k$
Valeurs	8,24	8,1	0,76	0,73	0,59	0,69	0,64	0,67

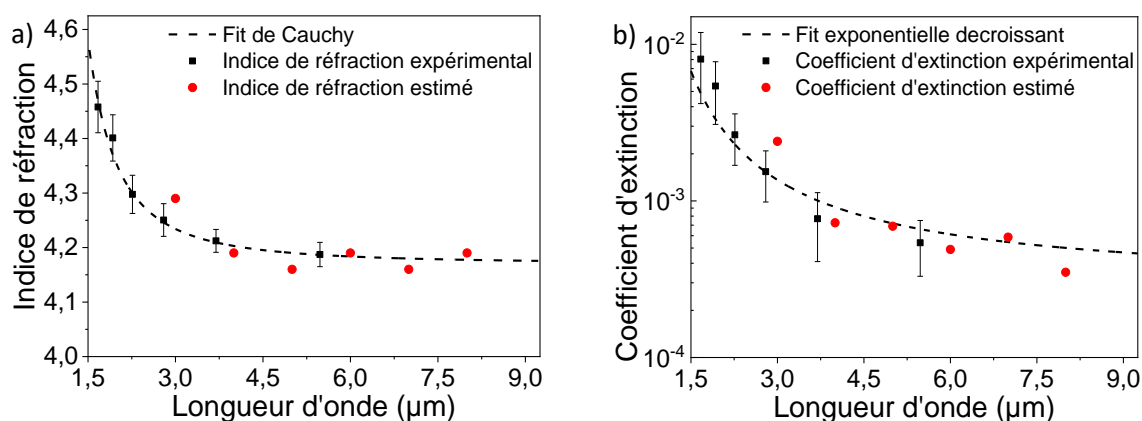
Valeurs réelles des paramètres expérimentaux

Facteurs	$X_1$ ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )		$X_2$ ( $10^{-6}$ mbar)		$X_3$ ( $10^{-4}$ mbar)		$X_4$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	
	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$	$k$
Constantes optiques								
Valeurs	8	8	0,70	0,70	0,50	0,50	0,65	0,65

Valeurs des constantes optiques estimées grâce aux paramètres expérimentaux

Longueur d'onde ( $\mu\text{m}$ )	3	4	5	6	7	8
$n$	4,29	4,19	4,16	4,19	4,16	4,19
$k$ ( $10^{-4}$ )	24	7,25	6,89	4,90	5,87	3,50

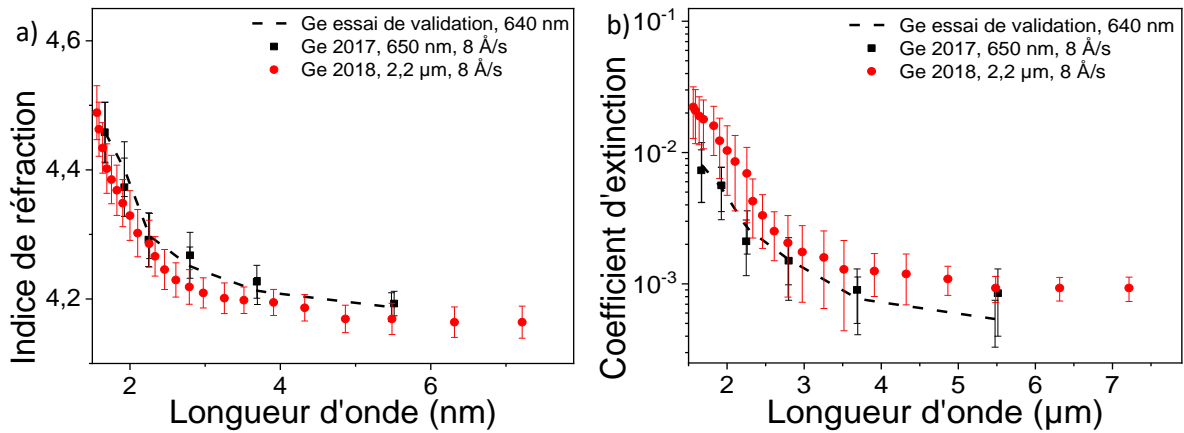
Les **Tableaux 41** présentent les valeurs des paramètres principaux estimées par le plan d'expériences, les valeurs des paramètres principaux ajustées pour la machine de dépôt et enfin les valeurs des réponses modélisées par le modèle empirique avec les paramètres principaux ajustés pour la machine de dépôt. Nous avons ensuite validé les valeurs de paramètres de dépôt estimées par le plan d'expériences avec un dépôt de test. Ce dépôt d'évaluation est présenté dans la **Figure 109**.



**Figure 109** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) en fonction de la longueur d'onde pour l'essai de validation et les constantes optiques d'une monocouche de Germanium de 640 nm d'épaisseur estimées grâce aux paramètres finaux.

Dans les **Figure 109** a) et b), les points rouges représentent les valeurs estimées de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par le jeu de valeurs des paramètres principaux. Les points en noirs représentent les valeurs d'indice de réfraction et de coefficient d'extinction extraites des spectres de transmittance et de réflectance de l'essai de validation avec les incertitudes  $\Delta n$  et  $\Delta k$  calculées grâce aux équations (31) et (34). Les points en rouge représentent les valeurs d'indice de réfraction et de coefficient d'extinction extraites de l'ensemble des conditions de dépôt optimisées.

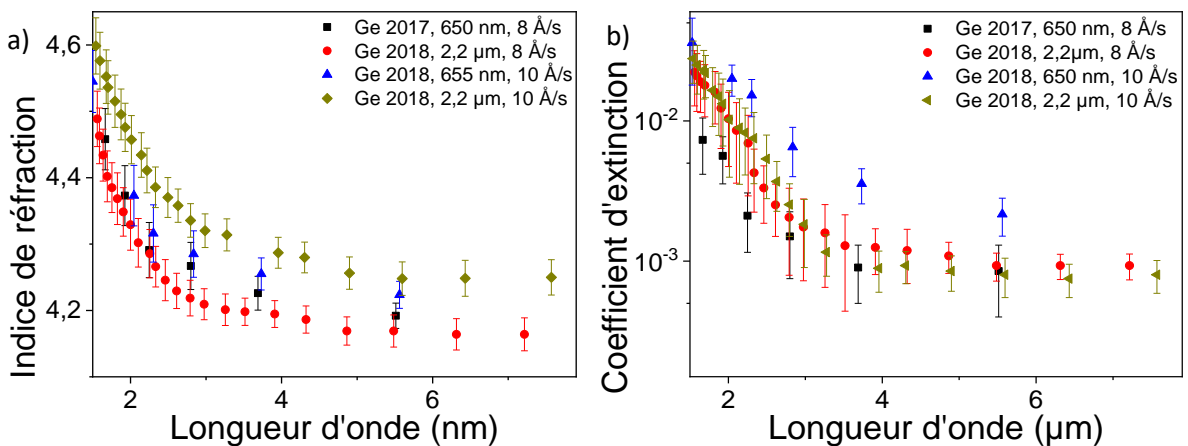
Les résultats expérimentaux et les résultats modélisés sont en bon accord. Les écarts entre les valeurs de l'indice de réfraction  $n$  expérimentales et modélisées sont d'environ 1 % à 3 %. Les écarts entre les valeurs expérimentales et modélisées des coefficients d'extinction sont d'environ 20 % à 30 %. Le plan d'expériences que nous avons mis en place a rempli les objectifs d'étude et d'optimisation pour la réalisation de couches minces de Germanium d'une épaisseur de 640 nm.



**Figure 110** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) des monocouches de Germanium de 650 nm et de 2,2  $\mu\text{m}$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  au cours de la veille d'indice de réfraction.

Les **Figure 110** a) et b) présentent les constantes optiques de la veille d'indice de réfraction observées sur 9 à 12 mois pour des couches minces d'épaisseur  $e$  supérieures 600 nm. Les constantes optiques des dépôts de couches minces de Germanium à 650 nm et 2,2  $\mu\text{m}$  sont en accord avec l'essai de validation du plan d'expériences. Cette observation confirme l'efficacité du plan d'expériences et la robustesse des conditions de dépôt optimisées pour déposer les monocouches de Germanium d'épaisseur  $e$  supérieures à 600 nm. Nous avons pu tester la robustesse de ces conditions de dépôts optimisées en réalisant des dépôts de veille d'indice de réfraction d'épaisseur 640  $\mu\text{m}$  et 2,2  $\mu\text{m}$ , mais aussi en augmentant la vitesse de dépôt à 10  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les veilles d'indice de réfraction des monocouches de Germanium mises en place au cours des dernières années de thèse nous ont permis de tester la robustesse des conditions de dépôt optimisées vis-à-vis de l'augmentation de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt. Nous avons d'abord comparé les dépôts de veille d'indice de réfraction aux résultats de l'essai de validation du plan d'expériences pour des épaisseurs supérieures ou égales à 640 nm et des vitesses de dépôt égal à 8  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et à 10  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figure 111** : Évolution de l'indice de réfraction a) et du coefficient d'extinction b) de couches minces épaisses de Germanium en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour des vitesses de dépôt à 8  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et 10  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Les **Figure 111** a) et b) présentent les constantes optiques des monocouches de Germanium déposées à 8  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et 10  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . La **Figure 111** a) montre que l'augmentation de la vitesse de dépôt va provoquer une augmentation de l'indice de réfraction alors que le coefficient d'extinction est

comparable aux autres monocouches. Nous avons déjà observé ces comportements de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction lors du plan de criblage (cf. III. §3.2.2, p.143). Ces observations nous permettent d'augmenter la vitesse de dépôt pour réduire le temps de dépôts de 20 % ce qui réduit les coûts de réalisation. Nous allons procéder aux mêmes vérifications des constantes optiques pour des monocouches de ZnS à des épaisseurs supérieures à 900 nm et pour des vitesses de dépôt de  $6 \text{ \AA.s}^{-1}$  et  $7 \text{ \AA.s}^{-1}$ .

## **4 Conclusion de l'étude des matériaux en couche mince**

Dans ce Chapitre, nous avons étudié et amélioré les procédures de dépôt du Germanium et du ZnS. En parallèle, nous avons aussi étudié les dépôts de monocouches du  $\text{MgF}_2$  et du  $\text{BaF}_2$ . Ensuite, nous avons réalisé un plan d'étude des monocouches de Germanium par criblage de deux paramètres de dépôt à savoir la vitesse de dépôt et l'épaisseur. Nous avons montré qu'avec ces deux paramètres de dépôt, le comportement de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction n'est pas monotone pour une augmentation de l'épaisseur de 300 nm à  $1,2 \text{ \mu m}$  et une variation de la vitesse de dépôt de  $4 \text{ \AA.s}^{-1}$  à  $15 \text{ \AA.s}^{-1}$ . Ces observations amènent trois conclusions :

1. il est difficile d'étudier les constantes optiques de monocouches de Germanium avec des paramètres de dépôt liés de la durée de dépôt.
2. Il n'est pas possible d'étudier et maîtriser les constantes optiques des monocouches de Germanium en ne considérant que deux paramètres de dépôts ; les dépôts de couches minces sont des systèmes multiparamètres.
3. Enfin, plus généralement, ces observations sont transposables aux études d'autres matériaux tels que le ZnS.

Nous avons alors mis en place un plan d'expériences pour étudier les constantes optiques des monocouches de Germanium en fonction de quatre paramètres de dépôt à savoir, la vitesse de dépôt, le vide avant dépôt, la pression de dépôt et l'assistance ionique. Ce plan d'expériences nous a permis d'étudier le comportement des constantes optiques et d'optimiser les conditions de dépôt. Pour le comportement des constantes optiques vis-à-vis des paramètres de dépôt, nous avons remarqué deux groupes de paramètres de dépôt.

D'un côté, des paramètres de dépôt générateurs comme la vitesse de dépôt et l'assistance ionique qui vont avoir un impact important sur les variations des constantes optiques et qui participent activement au bilan d'énergie de croissance des monocouches. La vitesse de dépôt contient deux informations importantes, la distribution de densité d'atomes évaporés et la distribution d'énergie de cette population d'atomes qui vont se propager dans l'enceinte. L'assistance ionique contient elle aussi deux informations de même importance : la distribution de densité d'ions et la distribution d'énergie associée à ces ions. Le plan d'expériences a permis d'observer qu'il y avait une interaction forte entre ces 4 notions sans pour autant en expliciter tous les détails. Nous avons observé qu'au travers de l'interaction de la vitesse de dépôt et de l'assistance ionique de compactage, on ne peut pas faire varier l'une sans impacter l'autre, il faut trouver un bon compromis entre ces deux leviers.

De l'autre côté, les paramètres de dépôt dissipateurs comme le vide avant dépôt et la pression de dépôt qui vont dissiper l'énergie nécessaire à un bilan de croissance de couche mince bénéfique. Le vide avant dépôt est directement lié à la quantité de contaminants présents dans l'enceinte et il est

voué à évoluer au cours du dépôt par la stimulation du dégazage par le rayonnement de source d'évaporation (désorption radiative) et le flux d'ions de compactage. La pression de dépôt est un paramètre intéressant, car elle recèle une spécificité de la structure de la machine de dépôt. En général, la pression de dépôt va participer à la dissipation de l'énergie des atomes évaporés et des ions lors de la propagation par des collisions successives le libre parcours moyen des particules. Mais dans notre cas, l'apport de gaz inerte (environ  $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) dans l'enceinte se fait au travers du canon à ions. Cette particularité produit une interaction entre la pression de dépôt et l'assistance ionique. Grâce à l'analyse graphique par les courbes d'isoréponse nous avons pu avoir un aperçu de la zone d'optimisation possible des conditions de dépôt. Pour finir, nous avons pu mettre en place des essais de validation avec un jeu de conditions de dépôt optimisées directement tiré du plan d'expériences.

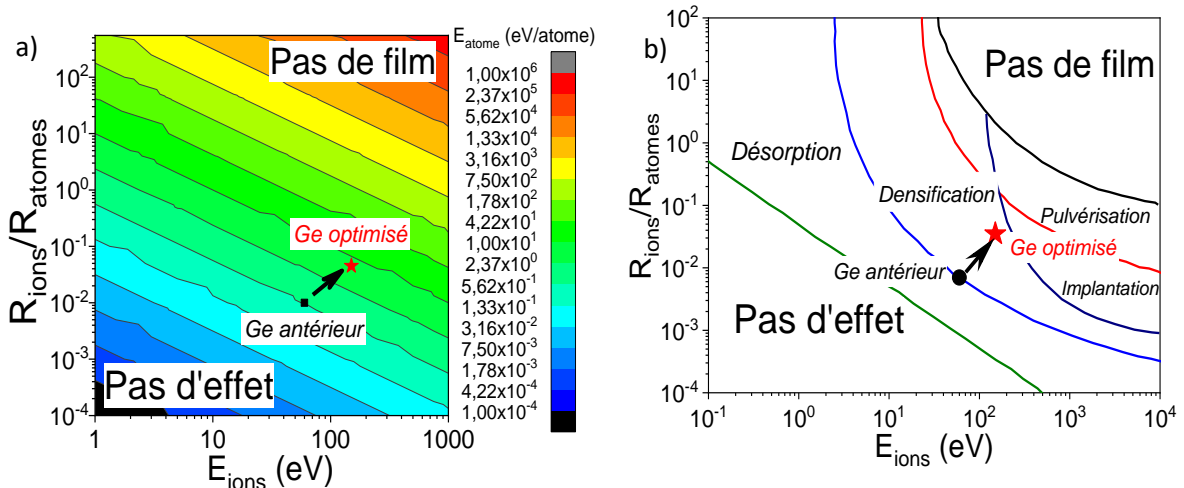
Nous rappellerons ces conditions de dépôt optimisées dans le **Tableau 41**.

**Tableau 41** : Tableaux récapitulatifs des conditions de dépôt optimisées.

Valeurs réelles des paramètres expérimentaux				
Facteurs	$X_1$ ( $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$X_2$ ( $10^{-6}$ mbar)	$X_3$ ( $10^{-4}$ mbar)	$X_4$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Valeurs	8	0,70	0,50	0,65
Valeurs antérieures	10	1 à 3	1 à 2	0,25-0,45

Nous avons rempli notre objectif : nous avons obtenu un indice de réfraction  $n$  le plus haut possible ( $n > 4,1$ ) et un coefficient d'extinction  $k$  le plus faible possible ( $k < 10^{-3}$ ) pour des couches minces de Germanium avec une épaisseur de 640 nm.

Avec l'optimisation des conditions de dépôt du Germanium, nous pouvons intégrer nos résultats dans le graphique d'efficacité de l'assistance ionique (*Chapitre II § 2.5, Figure 55, p.94*).



**Figure 112** : a) Évolution de l'énergie par atome déposé en fonction de la variation des taux d'arrivée des ions et des atomes évaporés, b) Effet d'un faisceau d'ions en fonction de l'énergie des ions et du ratio flux ions sur flux atomes à la surface de croissance de couche mince [310]

Les **Figure 112 a)** et **b)** mettent en avant l'effet de l'assistance ionique de compactage (IAD). Cette figure permet de rendre compte des améliorations de nos dépôts de couches minces de Germanium avec assistance ionique de compactage. On observe une amélioration de l'efficacité de l'assistance ionique avec l'optimisation des paramètres de dépôt vers la zone de densification du film mince de



Germanium. Nous avons transité de la zone où l'assistance ionique a un grand effet de désorption de surface et peu d'effet de compactage à la zone d'effet de densification observable.

Les cadres de production de l'entreprise ne nous ont pas permis de mener les mêmes études et optimisations prévues au début de ces travaux pour les matériaux dans le domaine UV-VIS-PIR. La réussite du plan d'expériences sur les monocouches de Germanium peut être étendue à l'étude et l'optimisation des matériaux du type oxyde tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  dans le domaine UV-Visible-Proche Infrarouge.

Les matériaux à base de fluor (Métal  $F_x$ ) tels que le  $\text{MgF}_2$  et le  $\text{BaF}_2$  sont très sensibles aux conditions de dépôt. Leur déploiement doit soit être mis en place par une étude de dépôt et une optimisation avec un plan d'expériences ou bien il faut se diriger vers un matériau composite avec une structure type Ytterbium-Calcium fluorure ou Yttrium-Baryum fluorure comme le IR-F900 ou l'IR-F625 du fournisseur Umicore [278].

Enfin le plan d'expériences que nous avons déployé pour étudier les constantes optiques du Germanium nous permet de conclure que l'emploi de ces outils est très approprié à de nouvelles études de dépôts de matériaux et la réalisation de nouveaux filtres optiques au sein de l'entreprise Kerdry. Nous allons utiliser toutes les améliorations et les optimisations développées dans ce Chapitre pour la réalisation des filtres optiques multicouches.



# Chapitre IV : Filtres optiques multicouches et réalisation

Chapitre IV : Filtres optiques multicouches et réalisation .....	184
1 Introduction.....	184
2 Conception d'un filtre optique assistée par le logiciel Essential Macleod©.....	185
2.1 Spécification ou cible.....	188
2.2 Étapes de la conception d'un filtre optique .....	188
2.3 Étude de la robustesse de la réalisation du dépôt par le logiciel Essential Macleod© .....	192
3 Filtres optiques multicouches .....	196
3.1 Filtres optiques, un empilement de couches minces .....	196
3.2 Filtres optiques à faible nombre de couches minces .....	196
3.2.1 Réalisation de filtres optiques dans les domaines des longueurs d'onde infrarouge courtes ( <b>SWIR</b> ) et moyennes ( <b>MWIR</b> ) de 1 $\mu\text{m}$ à 8 $\mu\text{m}$ .....	196
3.2.2 Empilements de couches minces avec les couples ZnS/MgF <sub>2</sub> ou ZnS/BaF <sub>2</sub> .....	198
3.2.3 Réalisation de filtres optiques dans le domaine des longueurs d'onde infrarouges longues ( <b>LWIR</b> ) de 8 $\mu\text{m}$ à 15 $\mu\text{m}$ .....	202
3.3 Filtres optiques à nombre de couches minces intermédiaires .....	206
3.4 Filtres optiques à grand nombre de couches minces.....	210
4 Conclusion .....	213

## 1 Introduction

La conception et la fabrication des filtres optiques complexes à grand nombre de couches minces sont réalisées dans les enceintes de dépôts de l'entreprise Kerdry en répondant au cahier des charges de commandes de clients. Cette disposition impose de réaliser les filtres optiques avec un nombre minimum d'essais pour optimiser les coûts. Parmi les filtres optiques réalisés au cours de ces travaux de thèse, ce Chapitre IV présente un échantillon représentatif composé de prototypes utilisés pour des produits et de filtres optiques plus exploratoires pour vérifier la robustesse des résultats d'optimisation des conditions de dépôt de couches minces du Chapitre III. Dans le Chapitre III, nous avons présenté nos résultats sur l'étude des monocouches de matériaux optimisés et des nouveaux matériaux à déployer. Nous avons défini des paramètres de dépôt optimisés qui permettent d'obtenir des couches minces de Germanium et de ZnS exploitables en empilement multicouche. Dans ce Chapitre, nous allons étendre les résultats obtenus sur les monocouches de Ge et de ZnS aux filtres optiques multicouches. La première partie de ce Chapitre présente la méthode de conception des filtres optiques multicouches avec le logiciel Essential Macleod© pour permettre de comprendre le processus de création d'un empilement de couches minces avant leur fabrication. Ensuite, nous allons traiter de la

vérification des constantes optiques des films minces lors de la mise en empilement. Enfin, nous présenterons quelques réalisations pour vérifier la robustesse des paramètres de dépôts vis-à-vis des caractéristiques optiques des matériaux. Nous présenterons ensuite la mise en empilement des nouveaux matériaux  $MgF_2$ ,  $BaF_2$  et nous décrirons les résultats d'études de simulation des empilements d'oxyde pour le domaine UV-Visible-Proche Infrarouge.

## **2 Conception d'un filtre optique assistée par le logiciel Essential Macleod©**

Dans cette partie, nous souhaitons discuter de la conception d'un filtre optique avec le logiciel Essential Macleod©. Dans les Chapitres II et III, nous avons défini, dans le logiciel Essential Macleod©, le substrat nécessaire aux filtres optiques et les indices complexes des matériaux qui seront utilisés pour sa réalisation. On peut dorénavant définir clairement l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  et le coefficient d'extinction  $k(\lambda)$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  lors de la conception d'un empilement de couches minces.

Le logiciel Essential Macleod© nous fournit deux types de simulation. Il est possible de simuler la réponse spectrale d'un empilement sur un substrat semi-infini et la réponse spectrale de l'empilement sur un substrat fini. Ces deux cas nous proposent deux informations différentes. Le premier cas, sur substrat semi-infini, revient à ne pas prendre en compte la propagation du faisceau lumineux dans le substrat. Le substrat est considéré non absorbant, alors la réflexion du faisceau sur la face arrière (interface substrat – milieu extérieur) du substrat n'est pas prise en compte. Le cas du substrat fini traduit la réponse spectrale simulée du système {empilement + substrat} avec l'effet de l'épaisseur du substrat et de la deuxième interface {substrat-milieu extérieur}. Pour conclure sur ces deux outils de simulation, on associe le plus souvent la réponse spectrale simulée dans le cas du substrat semi-infini comme la réponse spectrale de l'empilement de couches minces en lui-même, cet outil permet une portabilité des empilements sur tous les types de substrat. La simulation d'un empilement avec son substrat fini est quant à elle comparable à la réponse spectrale mesurée d'un substrat qui a été traité sur une face. C'est ce lien entre les deux cas qui permet de relier l'empilement simulé à la réponse spectrale expérimentale du dépôt de couche mince. Cette règle rend possible l'ingénierie et la rétro-ingénierie du dépôt de couches minces.

Toutes les étapes de conception d'un filtre optique sont résumées sur la **Figure 113**. La première étape de conception d'un filtre optique multicouche est la création d'un empilement dit « théorique », dont on présentera la réponse spectrale dans le cas du substrat semi-infini, car en général, on conçoit d'abord avec l'outil de simulation, qui permet la portabilité de l'empilement si le substrat venait à changer au cours du développement. La permutation des substrats change les seuils de transmission, réflexion et légèrement la forme de la réponse spectrale, mais elle ne change pas la fonction que l'on a créée, un empilement antireflet restera un empilement antireflet et de même pour un miroir de Bragg, etc. Cet « empilement théorique » est créé soit en utilisant les formules schématiques liées aux types de filtres que l'on souhaite réaliser (cf. *Chapitre I : §3.1, p.24*), soit en réalisant un ajustement de la réponse spectrale souhaitée (cible spectrale) par la méthode dite de la « synthèse » à partir d'un empilement de deux couches minces d'indice de réfraction haut  $H$  et d'indice de réfraction bas  $B$ . La méthode de conception par les formules schématiques est conventionnelle et elle est la plus utilisée. Le logiciel Essential Macleod© possède un outil de création d'empilement standard basé sur les

formules schématiques. La méthode de la « synthèse » est plus récente, elle consiste à effectuer en même temps la constitution structurelle de l'empilement (nombre de couches  $p$ , structure périodique et/ou symétrique) et l'ajustement du filtre théorique à la cible spectrale. Cette méthode augmente alors séquentiellement le nombre de couches minces  $H$  et  $B$ , et réduit l'écart entre la réponse spectrale simulée de l'empilement et la cible spectrale par la minimisation d'une fonction de mérite  $M(a)$  que nous détaillerons par la suite.

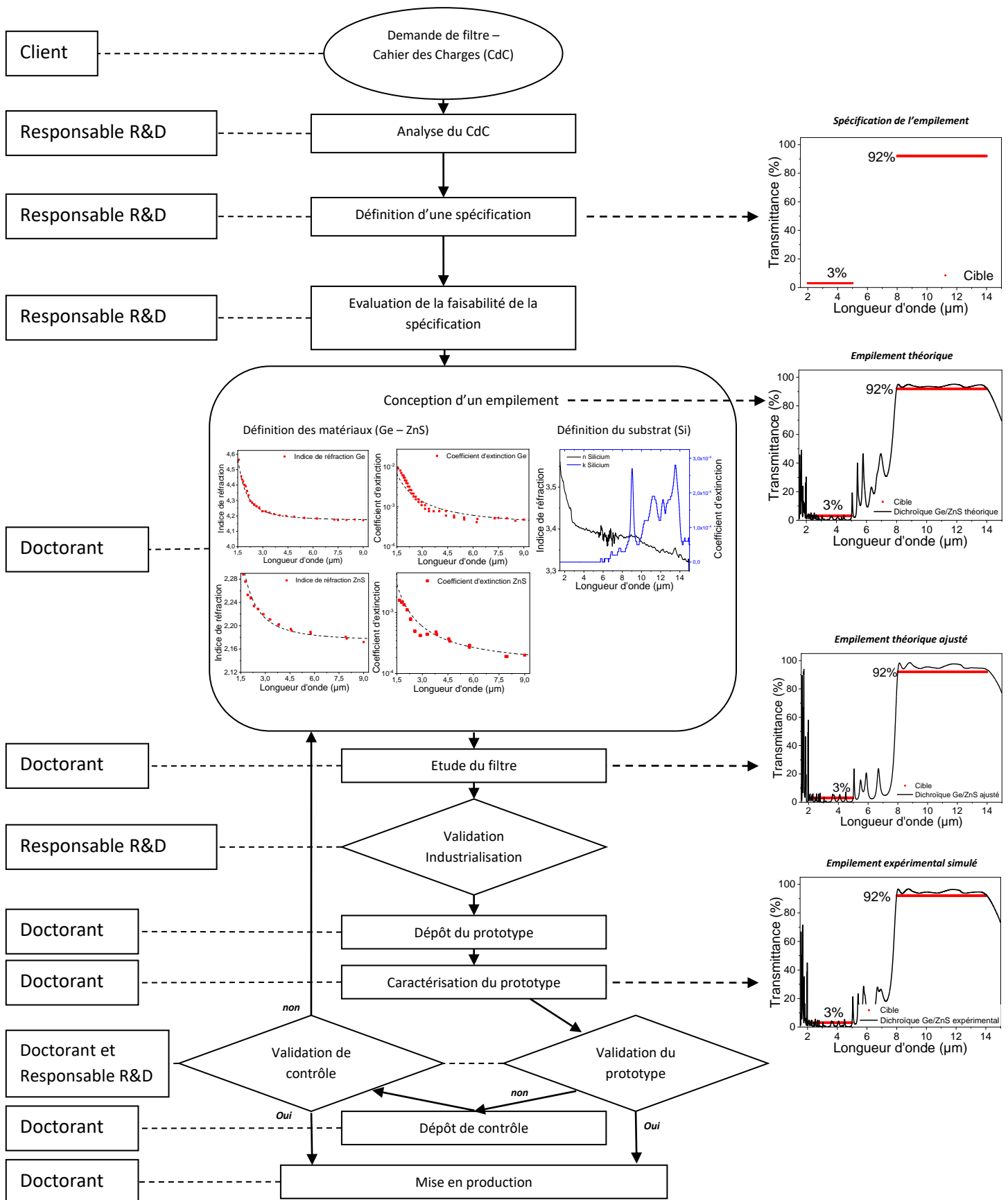


Figure 113 : Logigramme de la conception et de la réalisation d'un filtre optique multicouches à partir d'un empilement théorique.

En résumé, l'empilement théorique, qui correspond aux spécifications spectrales des cahiers des charges, n'est que dans de très rares cas semblable à l'empilement expérimental final. L'empilement théorique ajusté, est comme son nom l'indique, une version ajustée de l'empilement théorique à la cible spectrale et aux contraintes de réalisation de l'empilement. C'est une version de l'empilement de couches minces plus réaliste. Ensuite, l'empilement expérimental simulé c'est-à-dire la simulation du spectre expérimental du prototype, est globalement, la dernière version de l'empilement après l'industrialisation. L'empilement expérimental simulé est obtenu en confrontant le prototype réalisé à l'outil de simulation des empilements sur substrat fini. Enfin, on extrait la réponse spectrale simulée de l'empilement de couches minces expérimental sur substrat semi-infini pour à l'avenir présenter les possibilités de réalisation sur n'importe quel type de substrat.

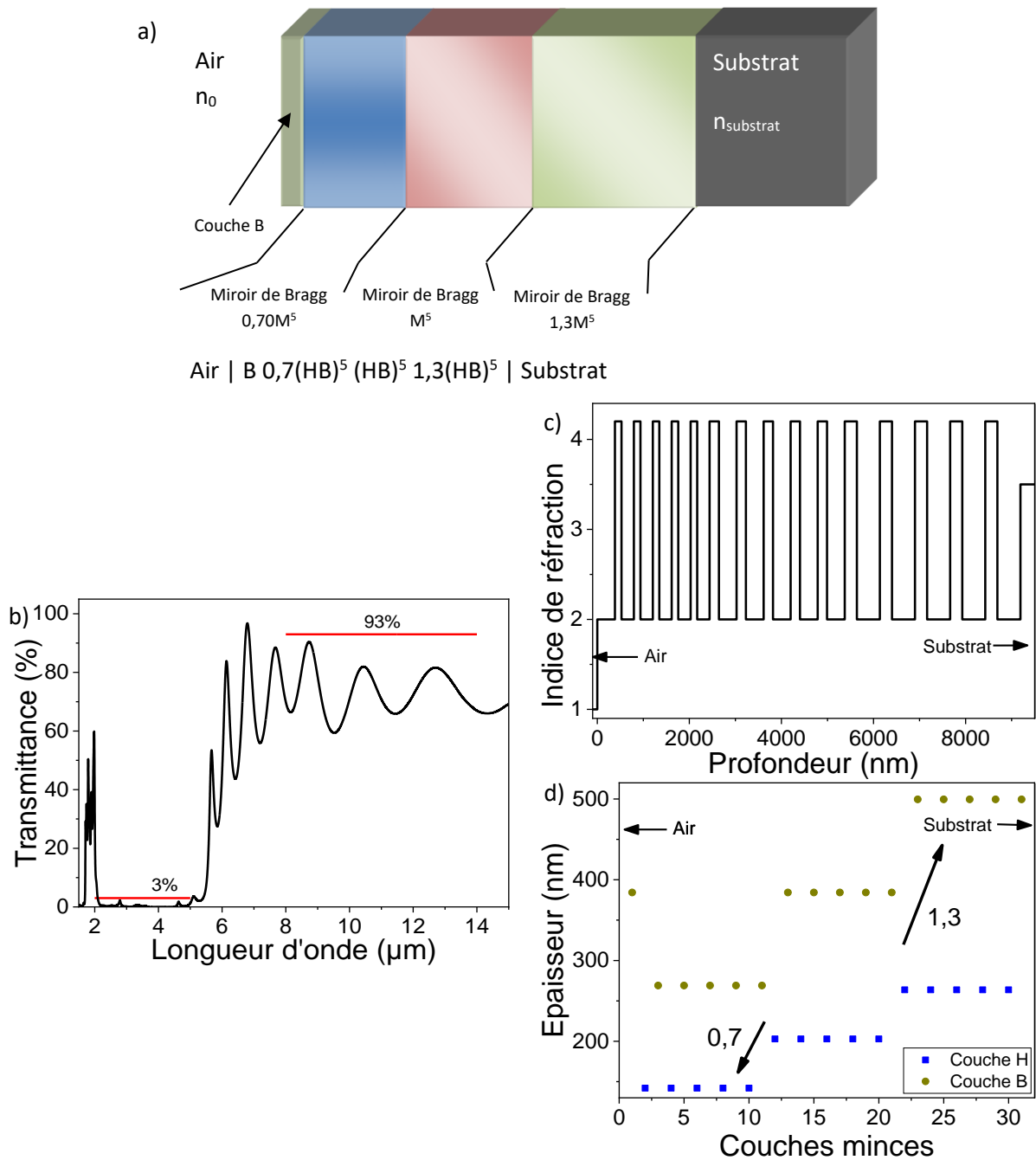
## **2.1 Spécification ou cible**

La spécification d'un filtre optique est la réponse spectrale (transmission ou réflexion en fonction de la bande spectrale) cible que l'on doit atteindre. La spécification, ou la cible spectrale, est un seuil de transmission ou réflexion réparti sur une bande spectrale à atteindre ou dépasser comme illustré sur la **Figure 113** : « Spécification de l'empilement ». Cette affirmation est très importante, car il est possible de valider un prototype d'empilement optique illustré sur la **Figure 113** : « Caractérisation du prototype » qui a une réponse spectrale différente de l'empilement théorique ajusté comme présenté sur la **Figure 113** : « Étude du filtre » si cet empilement respecte les seuils de la cible spectrale, ceci permet une plus grande flexibilité pour atteindre les objectifs industriels.

## **2.2 Étapes de la conception d'un filtre optique**

Une fois que le substrat, les matériaux et la spécification du filtre optique sont définis, concevoir l'empilement du filtre optique est l'étape suivante. Dans le cas présenté ci-après, nous allons volontairement considérer un filtre optique complexe à grand nombre de couches avec  $p$  supérieur à 20, car ces filtres rendent mieux compte des étapes du processus de conception. Cet exemple de filtre a été étudié, conçu et réalisé durant cette thèse. Nous allons concevoir un filtre dichroïque composé d'un miroir de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  et d'un antireflet de 8 à 14  $\mu\text{m}$  comme illustré sur la **Figure 113** : « Définition d'une spécification ». On définit pour chaque fonction optique la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  associées qui est respectivement égale à 3,5  $\mu\text{m}$  pour le miroir et à 11  $\mu\text{m}$  pour l'antireflet.

Quelques remarques préliminaires : cet empilement de couches minces doit être efficace sur des largeurs de bande spectrale très grandes, supérieures au micromètre, donc nous ne pourrions pas le concevoir avec un nombre de couches minces  $p$  faible. Les domaines spectraux d'action du filtre optique complexe sont très éloignés cela nous impose de construire la structure du filtre comme la superposition de plusieurs filtres optiques simples d'environ 5 à 15 couches, on remarque bien l'importance d'analyser la complexité cible spectrale à atteindre avec une variation du nombre de couches minces du simple au triple. L'estimation du nombre de couches minces nécessaire à chaque filtre dépend de la largeur de bande passante  $\Delta\lambda$  du couple de matériau  $HB$  sélectionné pour le réaliser. Enfin, il nous faut sélectionner des matériaux avec un fort contraste d'indice  $\delta n$  pour maximiser les seuils spectraux  $T\%$  et  $R\%$  demandés et avoir la plus grande largeur de bande passante  $\Delta\lambda$  possible. Les matériaux sélectionnés dans ce cas sont le Germanium et le Sulfure de Zinc pour leur fort contraste d'indice moyen  $\delta n$  égal à 1,91 pour des longueurs d'onde supérieures à 3,5  $\mu\text{m}$  et des largeurs de bande passante  $\Delta\lambda$  égales à 1,7  $\mu\text{m}$  pour  $\lambda_0(M) = 3,5 \mu\text{m}$  et 4,3  $\mu\text{m}$  pour  $\lambda_0(AR) = 11 \mu\text{m}$ . Pour l'empilement théorique présenté sur la **Figure 113** : « Empilement théorique », nous avons opté pour une superposition de trois miroirs de Bragg  $M^5$ , à ne pas confondre avec  $M(a)$ , la fonction de mérite du logiciel de simulation Essential Macleod©, de 5 motifs soit 10 couches minces alternées de Ge/ZnS par miroir centrés à  $\lambda_0 = 2450 \text{ nm}$ , 3500 nm et 4200 nm avec une couche mince B d'adaptation à l'air tel que présenté sur la **Figure 114**. Les facteurs 0,7 et 1,3 sont les facteurs multiplicateurs des épaisseurs physiques des lames quart-d'ondes. Pour effectuer le décalage en longueur d'onde des miroirs de Bragg  $(HB)^5$  centrés sur 2450 nm et 4200 nm, il faut effectuer les multiplications suivantes :  $e(2,45 \mu\text{m}) = 0,7e(3,5 \mu\text{m})$ , et  $e(4,5 \mu\text{m}) = 1,3e(3,5 \mu\text{m})$ .



**Figure 114 :** a) Schéma de l'empilement dichroïque composé de trois miroirs de Bragg sur un substrat fini, b) Simulation du spectre de transmittance de l'empilement des miroirs de Bragg sur un substrat semi-infini, c) Variation de l'indice de réfraction des couches minces de l'empilement initial en fonction de l'épaisseur physique, d) Épaisseurs physiques des couches minces théoriques initiales en carré bleu pour les couches H et en rond vert pour les couches B.

L'empilement initial illustré sur les **Figure 114** a), b), c) et d) présente des épaisseurs totales de Germanium et de ZnS respectivement de 3,042  $\mu\text{m}$  et 6,148  $\mu\text{m}$ . On réalise alors un ajustement des épaisseurs physiques de l'empilement théorique composé des trois miroirs de Bragg grâce au logiciel Essential Macleod© pour qu'il corresponde le plus possible à la cible spectrale. Pour cela, le logiciel va utiliser plusieurs outils numériques de simulation et de résolution. Tout d'abord, le logiciel possède pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , la matrice de transfert optique qui exprime  $R\%$  ou  $T\%$  en fonction de l'indice de réfraction  $n$ , du coefficient d'extinction  $k$  et des épaisseurs  $e$  des couches minces. Ensuite, à chaque longueur d'onde  $\lambda$ , le logiciel va résoudre une fonction de mérite telle que :



$$M(a) = p \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{T_{théo}(a, j) - T_{exp}(j)}{\delta} \right]^2} + (1-p) \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{R_{théo}(a, j) - R_{exp}(j)}{\delta} \right]^2} \quad (60)$$

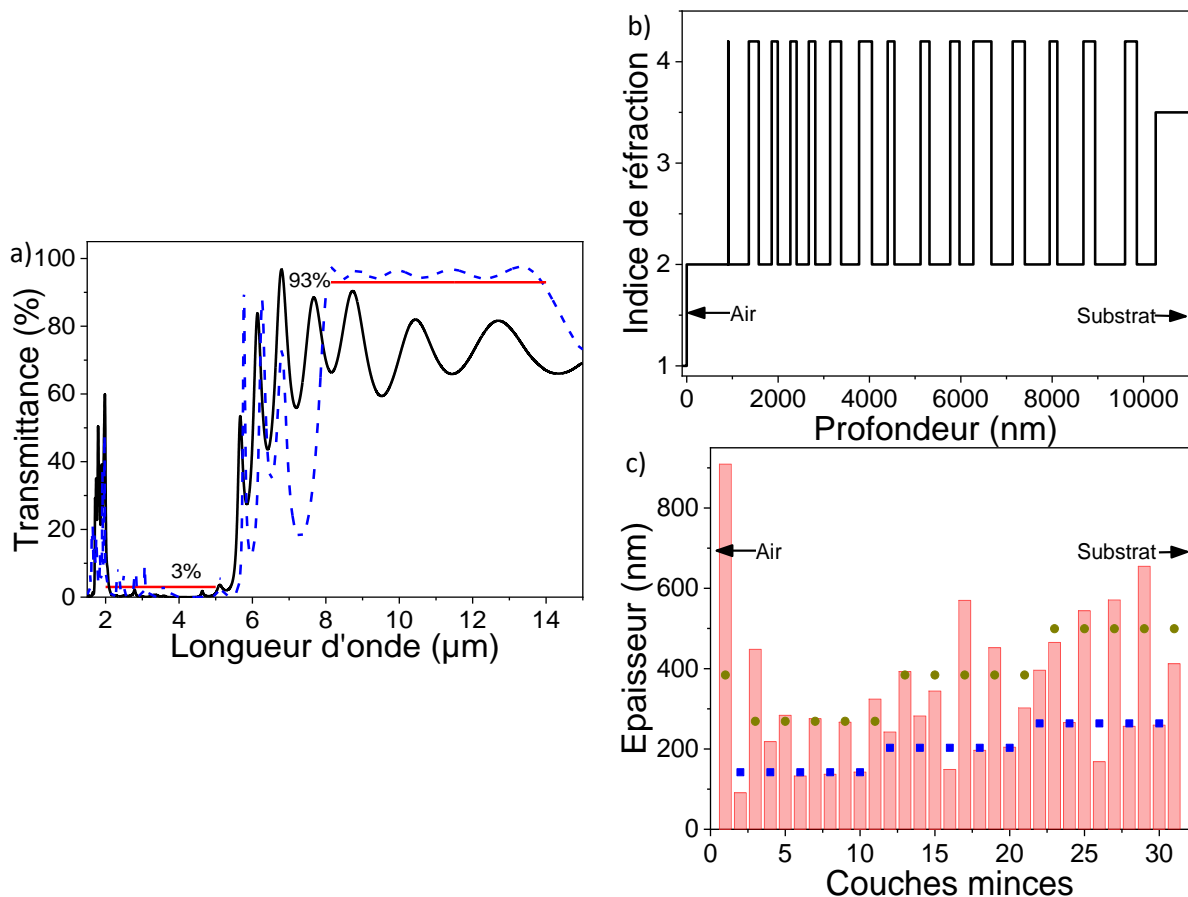
Où  $j$  est la discrétisation du domaine spectral  $\lambda$ ,  $N$  est la dimension des vecteurs de réflectance simulée  $R_{exp}$ , réflectance de la cible spectrale  $R_{théo}$  et respectivement  $T_{exp}$ ,  $T_{théo}$  pour les spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $p$  est le poids de chaque réponse, car il est possible de prioriser une fonction optique plus qu'une autre lors de l'ajustement et l'optimisation de l'empilement,  $\delta$  est la tolérance sur chaque point d'ajustement. Cette fonction de mérite  $M(a)$  a la particularité de pouvoir déterminer le meilleur empilement optique possible si elle est minimale, elle doit donc tendre vers 0 à la fin de l'ajustement. Pour réaliser la minimisation de la fonction  $M(a)$ , il est nécessaire d'avoir un algorithme d'ajustement qui va introduire une petite variation d'épaisseur, cette méthode est analogue à l'approche perturbatrice de la théorie des perturbations pour déterminer des solutions approchées à une équation quelconque. L'algorithme de minimisation le plus utilisé est un algorithme de simplex basé sur notre fonction mérite  $M(a)$ . Le logiciel définit le vecteur  $a(i, \lambda)$  (équation (61)) qui dépend du nombre de couches minces  $p$ , des composantes physiques  $e$  et de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les composantes optiques telle que :

$$a(i, \lambda) = \left[ \{e\}_{i=1}^p, \{n(\lambda)\}_{i=1}^p, \{k(\lambda)\}_{i=1}^p \right] \quad (61)$$

Où l'indice de réfraction  $n$  dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la couche mince  $i$  considérée, le coefficient d'extinction  $k$  est construit de la même manière et les épaisseurs  $e$  sont connues pour chaque couche mince. Pour l'exemple, le vecteur  $a(i, \lambda)$  pour la première couche mince de Ge d'un Miroir de Bragg centrée à 10  $\mu m$  est  $a(1, 10 \mu m) = [600 \text{ nm}, n_{Ge}(\lambda) = 4,17, k_{Ge}(\lambda) = 0,000863]$ . La composante en épaisseur du vecteur  $a$  va servir de pivot d'optimisation lors de la minimisation de la fonction  $M(a)$ . L'algorithme du simplex va successivement introduire et tester des variations d'épaisseur  $\delta e_i$  dans une ou plusieurs couches minces (au choix de l'opérateur dans les options d'ajustement) pour tester la valeur de  $M(a)$  et la faire tendre vers 0. L'étude et l'optimisation de la résolution des fonctions de mérite sont aussi des sujets très fournis dans la littérature [311-316]. L'introduction de ces variations d'épaisseurs suit des règles de structures.

L'empilement théorique possède une structure stratifiée et périodique que le logiciel analyse et distingue en trois familles de couches minces. Le logiciel Essential Macleod® va structurer l'identification des familles de couches minces en les regroupant en motifs ce qui permet d'identifier par parité la présence de couches minces d'adaptation au superstrat et au substrat, mais aussi en partant de la face incidente du filtre optique jusqu'au substrat lors de la phase d'initialisation de l'ajustement.

La première famille regroupe les couches limites qui correspondent aux couches minces en contact direct avec le superstrat et le substrat. Ensuite, la famille des couches de corps, qui sont des couches minces de transition entre les diverses fonctions qui composent l'empilement, peuvent correspondre aux couches de transition nécessaires lors d'un empilement de plusieurs cavités Fabry-Perot par exemple. Enfin, on distingue les couches de cœur qui sont apparentées aux couches minces de la fonction optique comme celles qui composent un miroir de Bragg  $(HB)^n$  ou une cavité Fabry-Perot  $(HB)^5 H (HB)^5$ . Par ordre de sensibilité décroissante, on distingue les couches limites ensuite les couches de corps et enfin les couches de cœur. Le logiciel Essential Macleod® va dans la majorité des cas suivre cet ordre pour minimiser, à chaque introduction de faible variation  $\delta e$  à chaque itération, la fonction  $M(a)$ . Pour notre cas de filtre dichroïque, la valeur numérique initiale de la fonction de mérite  $M(a)$  du filtre dichroïque comparé à la spécification est souvent très grande (pour  $p = 0,5$ ,  $N = 30$  et  $\delta = 0,0001$ ), ce qui se traduit par un fort désaccord entre la cible spectrale et la réponse spectrale simulée de l'empilement comme illustrée sur les **Figure 114** a), b) et c). Cette valeur numérique est le résultat brut de  $M(a)$  entre la réponse spectrale du filtre optique et la spécification avant ajustement ou optimisation. Le premier ajustement en épaisseur va consister à minimiser  $M(a)$  jusqu'à une valeur la plus proche possible de zéro comme le montre la **Figure 115**.

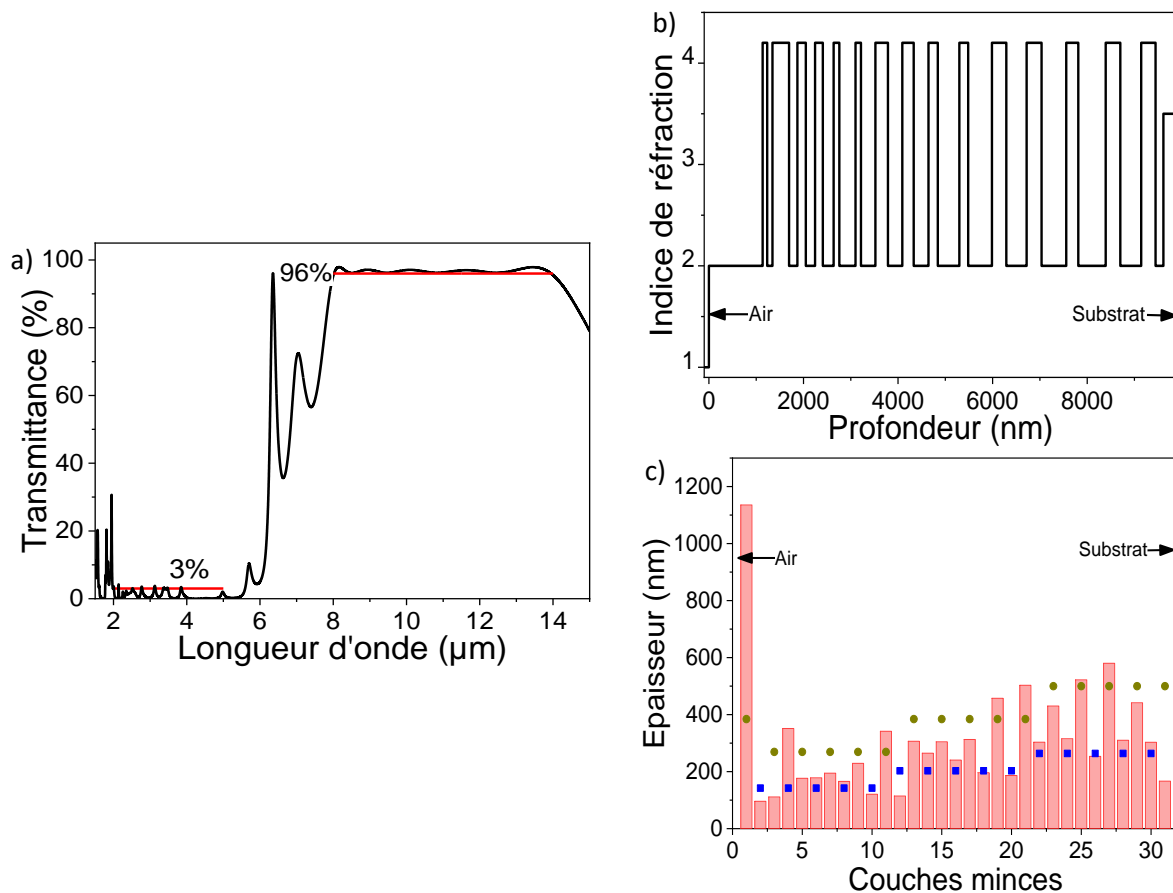


**Figure 115 :** a) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'empilement ajusté sur substrat semi-infini de silicium en bleu, spectre de transmittance  $T\%$  de l'empilement théorique initial en noir et la spécification en rouge sur substrat semi-infini de silicium, b) Variation de l'indice de réfraction des couches minces de l'empilement ajusté en fonction de l'épaisseur totale, c) Comparaison des épaisseurs des couches minces de l'empilement ajusté en barre rouge et des couches minces théoriques initiales d'indice de réfraction haut en carré bleu et d'indice de réfraction bas en rond vert.

La **Figure 115 a)** présente le premier ajustement de l'empilement théorique jusqu'à une première valeur minimale de  $M(a)$ . Le premier empilement ajusté possède des épaisseurs totales à déposer de Germanium et de ZnS respectivement de  $4,327 \mu\text{m}$  et de  $6,610 \mu\text{m}$ . Il y a peu d'intérêt à indiquer les valeurs initiales et finales de  $M(a)$ , car elles dépendent de l'écart entre la réponse spectrale de l'empilement initial et la cible spectrale en amont du premier ajustement. L'algorithme n'a pas atteint une valeur proche de zéro, car lors de son exécution nous avons fixé un seuil d'optimisation entre deux itérations de  $0,0001$ , valeur qui a été atteinte et provoque l'arrêt de l'algorithme.

Ensuite, nous avons projeté l'empilement théorique ajusté dans le contexte industriel. Les contraintes lors du procédé de fabrication de l'empilement de couches minces, les coûts engendrés, la faisabilité de l'empilement de couches minces en une ou plusieurs étapes sont alors prises en compte. Cette étape est l'industrialisation du filtre optique. La machine de dépôt de couches minces ne nous permet pas de contrôler précisément des couches minces trop fines ( $e < 50 \text{ nm}$ ). Nous fixons la limite minimale de l'épaisseur physique des couches minces à  $90 \text{ nm}$ , et par sécurité nous avons doublé le seuil minimum de contrôle de dépôt d'épaisseur. Un dépôt de 31 couches minces nous impose entre 4 et 6 étapes de réalisation avec le nombre d'étapes qui est déduit en fonction du nombre de couches minces dans l'empilement, de leur épaisseur et du substrat. Une étape de dépôt représente un coût qui doit être minimisé dans le cadre industriel. On optimise l'empilement théorique en ajustant les épaisseurs des couches minces indiquées dans le vecteur  $a(i, \lambda)$  entre des bornes minimales et maximales:  $90 \text{ nm} < e(\text{nm}) < 580 \text{ nm}$  ainsi que  $90 \text{ nm} < e(\text{nm}) < 1250 \text{ nm}$  pour les couches minces

aux interfaces. Sur la **Figure 115 a)**, on observe la possibilité d’augmenter le seuil de transmission à atteindre dans la fonction antireflet du filtre dichroïque de 93 % à 96 % par mesure de sécurité. Un dernier ajustement du filtre est réalisé et illustré sur la **Figure 116 a)**. L’ajustement, l’industrialisation et l’optimisation d’un filtre optique complexe à grand nombre de couches minces sont les points forts des compétences, connaissances et du savoir-faire de l’entreprise Kerdry. Elles ont aussi tendance à briser la périodicité et la symétrie de l’empilement théorique initiale pour certaines structures de filtres optiques comme les filtres antireflets. En résumé, toutes les couches minces du filtre dichroïque sont théoriquement réalisables dans une machine de dépôt. Les couches minces ont été rigoureusement conçues par l’application d’une suite de règles et de procédures qui définissent un cadre de développement et de conception des filtres optiques. Nous allons maintenant présenter l’étude des dérives des caractéristiques optiques et physiques des couches minces lors du dépôt sur la réponse spectrale simulée du filtre. L’empilement ajusté et industrialisé possède des épaisseurs totales à déposer de Germanium et de ZnS respectivement de 3,399  $\mu\text{m}$  et de 6,213  $\mu\text{m}$ .



**Figure 116 :** a) Spectre de transmittance de l’empilement final ajusté par le logiciel Essential Macleod©, b) Variation de l’indice de réfraction des couches minces de l’empilement final ajusté en fonction de l’épaisseur totale, c) Épaisseurs des couches minces de l’empilement final ajusté en rouge.

### 2.3 Étude de la robustesse de la réalisation du dépôt par le logiciel Essential Macleod©

Une fois passées les étapes d’ajustement, d’industrialisation et d’optimisation des empilements préliminaires, l’étude de l’impact des incertitudes de l’indice de réfraction et de l’épaisseur physique des couches minces peut être effectuée. Le lien entre l’indice de réfraction et l’épaisseur physique est l’épaisseur optique (*Optical path length*) *ne* définit dans le cadre de la couche dite « quart-d’onde » avec  $ne = \lambda/4$ . Lors de la réalisation d’une couche mince, on connaît la dispersion de son indice de

réfraction  $n(\lambda)$ , on prendra pour le Germanium l'indice de réfraction obtenu dans le Chapitre III et pour le ZnS l'indice de réfraction obtenu après l'amélioration de la méthode de dépôt du matériau. On connaît aussi l'épaisseur physique de la couche mince soit grâce à une mesure directe par profilométrie ou observation MEB soit par l'ajustement de la simulation à la réponse spectrale de la couche mince. On peut alors définir la variation d'épaisseur optique  $n(\lambda)e_{CM}$  de ces couches minces en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et estimer l'incertitude associée  $\delta(ne)$ . L'épaisseur de la couche mince est  $e_{CM}$ . Pour cette estimation l'épaisseur physique  $e_{CM}$  est fixe, seul l'indice de réfraction varie  $n(\lambda)$ , et cela en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

*Les rappels sur l'origine de l'épaisseur optique, l'épaisseur optique quart d'onde et l'épaisseur optique demi-onde sont déjà faits dans le Chapitre I : §4.1, p.40.*

Succinctement, on dissocie la longueur d'onde  $\lambda$  de la dispersion d'indice de réfraction de la couche mince  $n_{cm}(\lambda)$  et la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  qui nous sert à définir les épaisseurs optiques demi et quart d'onde. L'épaisseur optique quart-d'onde est l'indicatrice d'indice de réfraction  $n_{cm}(\lambda_0)$  et de l'épaisseur physique qui permet d'obtenir l'égalité à  $\lambda_0/4$ .

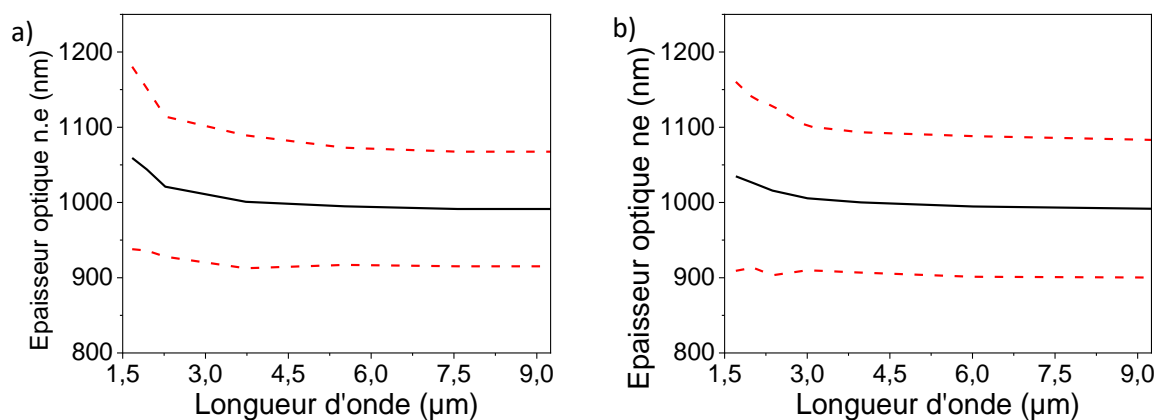
Ainsi, l'indice de réfraction  $n_{cm}(\lambda)$  est défini et l'épaisseur physique de la couche est fixée soit par l'approche quart-d'onde soit par l'approche demi-onde selon ce que l'on souhaite effectuer comme action. On peut calculer le produit  $n_{cm}(\lambda).e$ . L'épaisseur physique  $e_{cm}$  est définie à partir de l'épaisseur optique quart-d'onde  $e_{cm} = \lambda_0/(4n_{cm}(\lambda_0))$ .

Le calcul de l'incertitude  $\delta(ne)$  se déduit facilement grâce à la méthode des différentielles logarithmiques comme le montre l'équation :

$$\delta(ne) = n.e \left[ \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta e}{e} \right] \quad (62)$$

Pour les incertitudes sur l'épaisseur  $\Delta e$ , nous avons utilisé l'incertitude moyenne de plusieurs couches minces du matériau étudié Ge ou ZnS. Pour les incertitudes sur l'indice de réfraction  $\Delta n$ , nous utilisons les valeurs associées à l'indice de réfraction  $n_{Ge}$  ou  $n_{ZnS}$  du Chapitre III. Pour rappel, ces valeurs de  $\Delta n$  ont été déterminées grâce à l'équation (31).

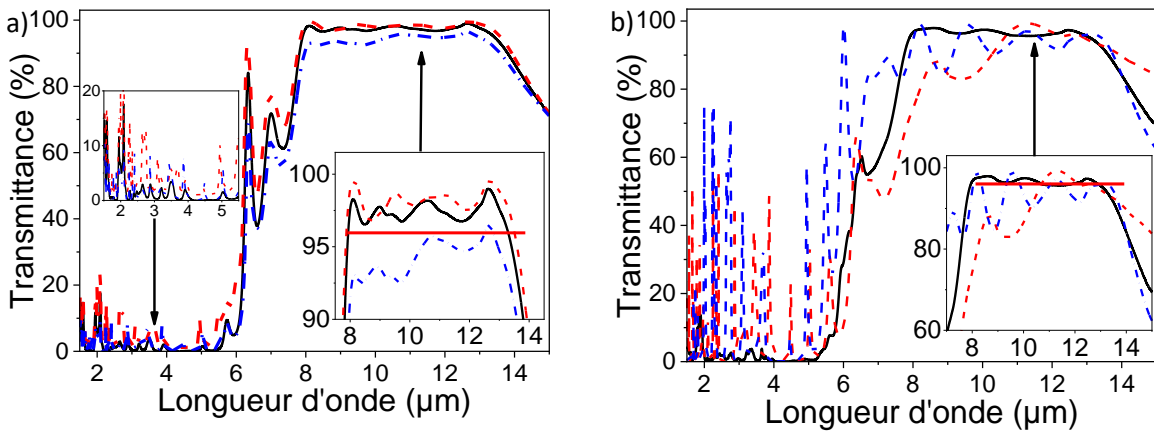
Il nous est possible alors de définir la variation d'épaisseur optique  $n_{cm}(\lambda).e_{cm}$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les deux matériaux Ge et ZnS avec des épaisseurs physiques  $e_{cm}$  quart d'onde prises à 4  $\mu\text{m}$ . Les **Figure 117** a) et b) présentent les épaisseurs optiques  $n_{cm}(\lambda).e_{cm}$ , associées à des couches minces de Germanium et de Sulfure de Zinc, prises à la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0 = 4 \mu\text{m}$  respectivement de 237,61 nm et 453,38 nm. Ces épaisseurs physiques à déposer sont observables lors de la réalisation des filtres optiques multicouches dans le domaine spectral de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ .



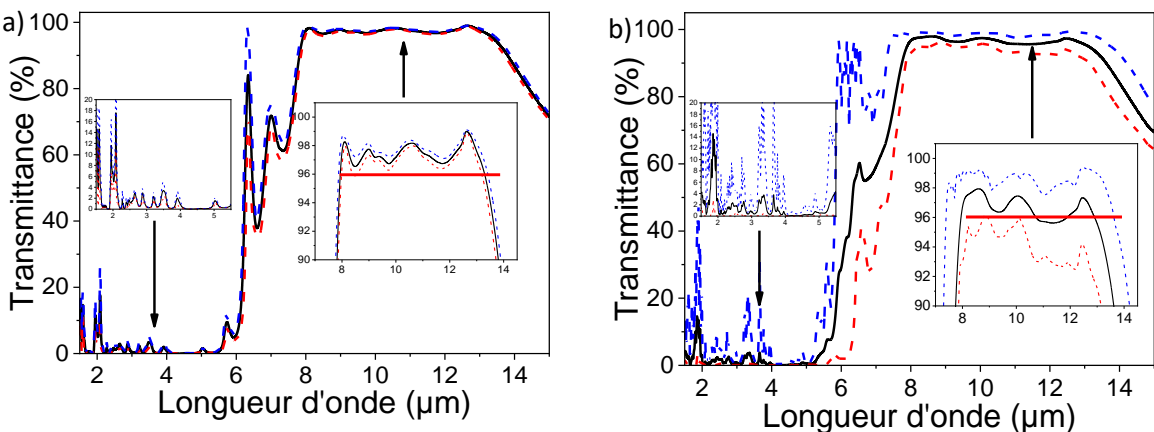
**Figure 117** : a) Dispersion de l'épaisseur optique  $n(\lambda)e_{cm}$  en fonction de la longueur d'onde avec l'indice de réfraction  $n_{Ge}$  (Chapitre III, **Figure 109**, p.177), b) Dispersion de l'épaisseur optique  $n(\lambda)e_{cm}$  en fonction de la longueur d'onde avec l'indice de réfraction du Sulfure de Zinc  $n_{ZnS}$  (Chapitre III, **Figure 87**, p.134).

Les gabarits représentés par les courbes en tiret rouge sur les **Figure 117 a)** et **b)** sont à l'origine des incertitudes des épaisseurs optiques  $\delta(ne)$  que l'on retrouve lors de la mise en empilement des couches minces mais aussi ils représentent des limites possibles pour mieux concevoir les procédures de réalisation des empilements de couches minces. L'un des objectifs de cette thèse est de minimiser ou au mieux réduire totalement les incertitudes des épaisseurs optiques  $\delta(ne)$  grâce à l'étude et la maîtrise des incertitudes des épaisseurs  $\Delta e$  et des indices de réfraction  $\Delta n$ .

Nous allons présenter l'effet des incertitudes d'épaisseurs optiques  $\delta(ne)$  au travers des variations de  $\Delta e$  et  $\Delta n$  sur la réponse spectrale de l'empilement théorique ajusté illustrée dans la **Figure 116 a)** grâce aux simulations réalisables avec le logiciel Essential Macleod®. Le logiciel Essential Macleod® permet d'obtenir, pour un nombre  $b$  d'essais, la réponse spectrale des filtres optiques en tenant compte des incertitudes d'épaisseur  $\Delta e$  et d'indice de réfraction  $\Delta n$ . Elles sont distribuées aléatoirement par une loi normale. Elle est définie par les valeurs relatives de dérive maximum  $\Delta e_{max}/e$  et  $\Delta n_{max}(\lambda)/n(\lambda)$  pour les matériaux. Par exemple, il est possible d'introduire des incertitudes pour  $\Delta e$  égales à 100 nm, ou égales à 5 nm soit 5 % et pour  $\Delta n$  égales à 0,041 soit 1 % pour le Germanium. Les incertitudes d'épaisseurs optiques  $\delta(ne)$  ne vont pas s'additionner et/ou se soustraire simplement, elles vont suivre chacune une loi de distribution normale centrée, elles vont s'additionner et/ou se compenser.



**Figure 118 :** a) Gabarits de spectre de transmittance possible pour des variations de +1 % (en rouge) et -1 % (en bleu) de  $\Delta n$  et  $\Delta e$ , b) Gabarits de spectre de transmittance possible pour des variations de +5 % (en rouge) et -5 % (en bleu) de  $\Delta n$  et  $\Delta e$ .



**Figure 119 :** a) Gabarits de spectre de transmittance possible pour des variations aléatoires de  $\pm 1\%$  de  $\Delta n$  et  $\Delta e$ , b) Gabarits de spectre de transmittance possible pour des variations aléatoires de  $\pm 5\%$  de  $\Delta n$  et  $\Delta e$ .

Les **Figure 118** a) et b) présentent l'impact des dérives d'épaisseur  $\Delta e$  et d'indice de réfraction  $\Delta n$  égales à 1 % et 5 % sur la transmittance d'un grand nombre d'empilements simulés sur des substrats de Silicium semi-infini tel qu'illustré par la **Figure 116** a).

Les **Figure 118** a) et b) présentent l'impact des incertitudes d'épaisseur  $\Delta e$  et d'indice de réfraction  $\Delta n$  fixes et égales à +1 % et +5 % (en rouge) ou -1 % et -5 % (en bleu) sur la transmittance de l'empilement dichroïque en 31 couches minces. Quant aux **Figure 119** a) et b) elles présentent l'impact des incertitudes d'épaisseur  $\Delta e$  et d'indice de réfraction  $\Delta n$  égales à  $\pm 1$  % et  $\pm 5$  % sur la transmittance d'un grand nombre d'empilements simulés sur des substrats de Silicium semi-infini tel qu'illustré sur la **Figure 116** a). Les deux groupes, **Figure 118** et **Figure 119** distinguent le cas où toutes les incertitudes s'ajoutent du cas où elles varient aléatoirement d'une couche mince à l'autre et peuvent ainsi se compenser.

Les deux dérives produisent des changements de forme du spectre optique, des déplacements le long de la bande spectrale d'activité et des variations de seuil. Lorsque les deux dérives  $\Delta e$  et  $\Delta n$  sont de l'ordre du pourcent comme illustré dans la **Figure 119** a), la réponse spectrale reste très correcte pour une fabrication industrielle et leurs effets peuvent être considérés comme négligeables pour le cas d'un empilement dichroïque de 31 couches minces. Mais lorsque les dérives  $\Delta e$  et  $\Delta n$  augmentent, la dégradation de la réponse spectrale est nette et elle peut à terme rendre l'empilement inexploitable pour une réalisation industrielle comme montré dans la **Figure 119** b). On remarque sur la **Figure 119** b) que des franges de transmission entre 2  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  apparaissent et que dans la partie antireflet entre 8  $\mu\text{m}$  et 14  $\mu\text{m}$  une forte dégradation du seuil de transmission d'environ 5% est observable. Les variations de 1 % à 5 % de  $\Delta e$  et  $\Delta n$  sont dans les limites des incertitudes de réalisation présentées dans ce manuscrit, ce qui fut l'une des difficultés majeures identifiées lors de l'analyse de la problématique au début de cette thèse. Le logiciel Essential Macleod© permet de rendre compte de l'effet des incertitudes sur un filtre optique. C'est un puissant outil de conception et par la suite, un outil robuste et efficace de contrôle des dépôts. Nous allons étudier plusieurs indicateurs de la performance du filtre optique dichroïque en 31 couches minces. La longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  de la fonction antireflet est à 11  $\mu\text{m}$ . La largeur de bande passante du couple de matériau Ge/ZnS à cette longueur d'onde est de 4300 nm. Le seuil d'évaluation de la fonction antireflet est égal à 98,5 % de la valeur moyenne maximale de la simulation.

**Tableau 42** : Récapitulatif des effets des dérives  $\Delta e$  et  $\Delta n$  sur la bande passante  $\Delta\lambda$ , sur la variation  $\Delta T\%$  et sur la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  pour la fonction antireflet de 8  $\mu\text{m}$  à 14  $\mu\text{m}$  du filtre dichroïque.

	$\lambda_0$ (nm), $\Delta\lambda$ (nm), $T_{max}$ (%)	$\Delta T$ (%)	$\delta\lambda_0$ (nm)	$\delta(\Delta\lambda)$ (nm)
$\Delta e$ 1 % et $\Delta n$ 1 %	11000, 4300, 97,4	2,4	259	-92
$\Delta e$ 5 % et $\Delta n$ 5 %	11000, 4300, 97,4	9,6	929	-412

Le **Tableau 43** présente les effets des incertitudes  $\delta(ne)$  sur les empilements multicouches. La dérive du seuil de transmittance de la fonction antireflet qui augmente aussi d'un facteur 4 avec l'augmentation des incertitudes  $\Delta n$  et  $\Delta e$ . La longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  de l'antireflet se décale de 2,5 % à 9 % vers les grandes longueurs d'onde. La valeur relative d'élargissement de la largeur de bande passante  $\delta(\Delta\lambda)$  diminue d'un facteur quatre avec l'augmentation des incertitudes  $\Delta n$  et  $\Delta e$  ce qui veut dire que l'incertitude sur l'épaisseur optique  $\delta(ne)$  va induire directement une réduction des performances optiques de la fonction antireflet du filtre optique dichroïque. Les incertitudes  $\Delta n$  et  $\Delta e$  vont produire un élargissement dissymétrique de la largeur de bande passante  $\Delta\lambda$  et un décalage vers les grandes longueurs d'onde de la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$ .

L'observation de l'impact des erreurs de dépôts sur les réalisations des filtres optiques nous impose de très bien maîtriser et d'optimiser les constantes optiques des matériaux du couple sélectionné. Nous avons réalisé et présenté cette étape dans le Chapitre III.

Mais aussi, il est nécessaire de déployer une procédure de réduction des erreurs de dépôts d'épaisseurs. Cette procédure inclut les améliorations des procédures de dépôt du Chapitre III par une réduction et une compensation des erreurs et des dérives d'épaisseurs physiques. Nous pouvons confronter les constantes physiques des matériaux, les constantes optiques des matériaux et les nouvelles procédures de réalisation à plusieurs cas concrets de réalisation de filtres optiques associés à des produits finis et à la mise en empilement de couches minces.

### **3 Filtres optiques multicouches**

#### **3.1 Filtres optiques, un empilement de couches minces**

Dans ce paragraphe, nous allons tester les conditions de dépôt optimisées définies dans le Chapitre III pour le Germanium et le ZnS dans le cadre de la réalisation de filtres optiques multicouches. Nous allons structurer notre étude de la manière suivante :

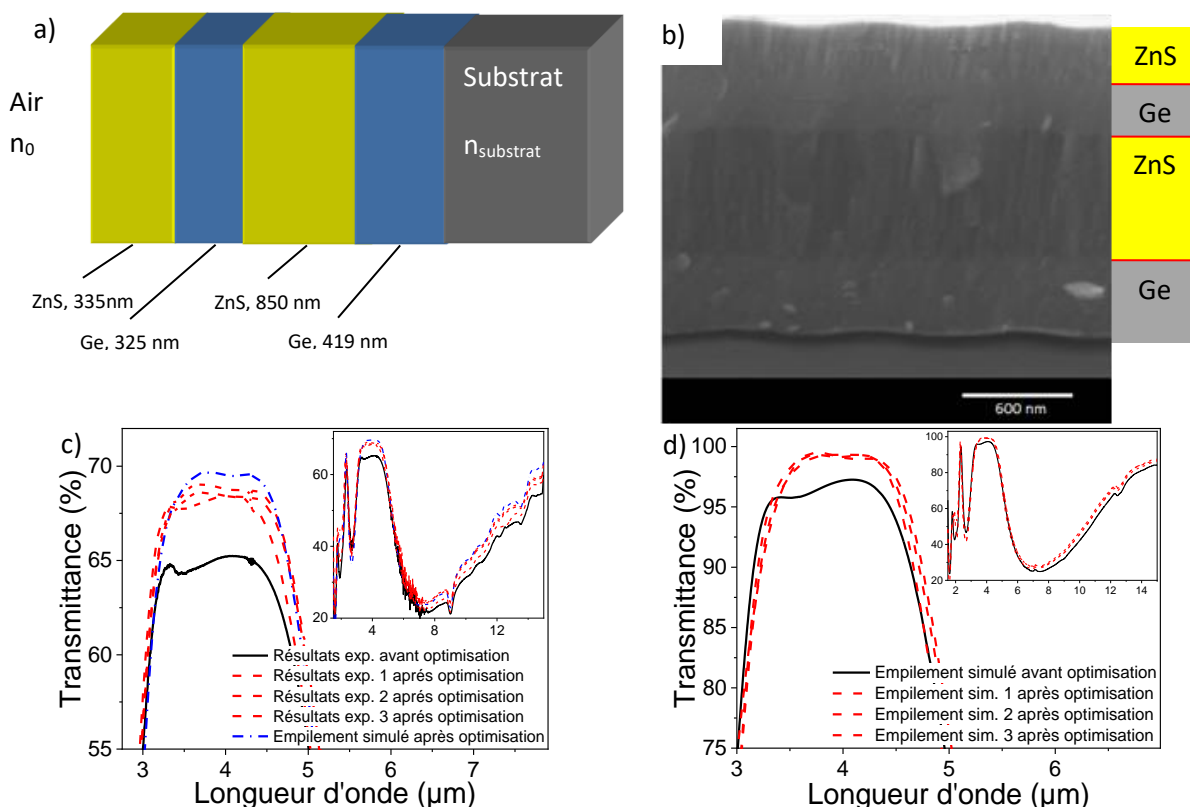
- Nous allons, dans un premier temps, créer une première classification des filtres optiques par ordre croissant du nombre de couches minces. Nous commencerons par les filtres optiques à faible nombre de couches minces de (1 à 5). Ensuite nous présenterons les filtres optiques à nombre de couches minces intermédiaires de (6 à 11) et enfin nous finirons avec les filtres optiques à grand nombre de couches minces supérieur à 11.
- Nous allons ensuite classer les filtres optiques en fonction du domaine spectral dans lesquels ils sont actifs. Le domaine spectral de 1  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  est découpé en trois bandes spectrales, le domaine des courtes longueurs d'onde infrarouges (*Short Wave InfraRed*) entre 1  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ , le domaine des longueurs d'onde infrarouge moyennes (*Mid Wave InfraRed*) de 3  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$  et le domaine des longueurs d'onde infrarouges lointaines (*Long Wave InfraRed*) de 8  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ .

#### **3.2 Filtres optiques à faible nombre de couches minces**

##### **3.2.1 Réalisation de filtres optiques dans les domaines des longueurs d'onde infrarouge courtes (*SWIR*) et moyennes (*MWIR*) de 1 $\mu\text{m}$ à 8 $\mu\text{m}$**

Les premiers empilements que nous présentons sont ceux réalisés avec le couple de matériaux Ge/ZnS pour des fonctions optiques dans le moyen infrarouge. L'ordre de grandeur des largeurs de bande passante  $\Delta\lambda$  pour ce couple de matériaux aux longueurs d'onde de centrage  $\lambda_0$  de 4,5  $\mu\text{m}$  et 11  $\mu\text{m}$  sont respectivement de 1,7  $\mu\text{m}$  et 4,3  $\mu\text{m}$ . Dans un premier temps, nous avons testé un filtre antireflet de 3,5  $\mu\text{m}$  à 4,5  $\mu\text{m}$  en Ge/ZnS. La zone de 3  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  est définie comme étant transparente pour nos matériaux Ge et ZnS. Nous avons aussi sélectionné la fonction optique antireflet, car elle est sensible aux incertitudes de réalisation et aux diverses pertes optiques. Nous avons conçu un empilement antireflet composé de quatre couches de Ge/ZnS sur ce domaine spectral d'une largeur de bande passante  $\Delta\lambda$  de 1  $\mu\text{m}$  avec une cible spectrale en transmission le plus haut possible. Typiquement, les empilements antireflets ont toujours une couche de faible indice de réfraction  $B$  lors de l'adaptation à l'air (superstrat). La **Figure 120 a)** présente le schéma de l'empilement antireflet, la **Figure 120 b)** présente l'image MEB de l'empilement antireflet et les **Figure 120 c)** et **d)** présentent les réponses spectrales de l'empilement sur un substrat de Silicium fini et théorique sur un substrat de Silicium semi-infini. Nous avons comparé les résultats de l'empilement de couches minces avant et

après les optimisations des conditions de dépôt de couches minces sur le Germanium présentées au Chapitre III.



**Figure 120** : a) Schéma de l'empilement, b) Image MEB de l'empilement antireflet Ge/ZnS en 4 couches minces sur un substrat de Silicium de 625  $\mu\text{m}$  d'épaisseur poli des 2 faces, c) Spectres de transmittance  $T\%$  des antireflets Ge/ZnS en 4 couches minces 1 ( $t_0$ ), 2 ( $t_0 + 24 \text{ h}$ ) et 3 ( $t_0 + 10 \text{ jours}$ ) sur un substrat de Silicium de 625  $\mu\text{m}$  d'épaisseur poli des 2 faces, d) Simulation du spectre de transmittance  $T\%$  de l'antireflet Ge/ZnS en 4 couches minces.

Les ondulations observables sur le cliché MEB de la **Figure 120 b)** sont dues au rafraichissement de l'écran d'affichage. Les couches minces de Germanium sont denses et les couches minces de ZnS sont colonnaires. Les épaisseurs physiques des couches minces de cet empilement se situent dans les catégories des monocouches fines ( $e < 600 \text{ nm}$ ) et intermédiaires ( $600 \text{ nm} < e < 1200 \mu\text{m}$ ).

Les **Figure 120 c)** et d) présentent les spectres expérimentaux et les simulations associées. Les différences de seuil de transmission entre les **Figure 120 c)** et d) viennent de la simulation sur un substrat fini qui prend en compte la propagation dans le substrat et la réflexion de Fresnel sur la face arrière du substrat et la simulation sur un substrat semi-infini qui ne prend pas en compte la propagation dans le substrat (et donc l'absorption  $\alpha$  de ce dernier) ni la réflexion de Fresnel sur la face arrière. De plus, comme pour les spectres des monocouches, on remarque la présence du pic d'absorption des liaisons O-H à 9  $\mu\text{m}$ , typique du substrat de Silicium. La **Figure 120 c)** présente les spectres de transmittance des filtres antireflets Ge/ZnS en quatre couches réalisées avec les conditions de dépôt avant et après optimisations. Une augmentation du seuil de transmission d'environ 4 % est observable avant et après l'optimisation des conditions de dépôt. Nous avons pu tester la répétabilité de cet empilement antireflet avec deux autres dépôts qui peuvent être considérés comme identiques aux incertitudes  $\delta(ne)$  près de 1 % à 2 % au premier et cela directement après, mais aussi dans le temps. Les bienfaits de l'optimisation des monocouches de Germanium et de ZnS que nous avons



présentés dans le Chapitre III se sont propagés aux empilements multicouches à faible nombre de couches.

Les différences de forme des réponses spectrales sont dues majoritairement aux incertitudes d'épaisseur optique  $\delta(ne)$  au cours des dépôts. Ces incertitudes d'épaisseur optique  $\delta(ne)$  sont comprises entre 1,5 % et 3 %. Cet empilement antireflet nous permet de vérifier l'accord des caractéristiques optiques des monocouches lors de la mise en empilement et la réponse spectrale d'un empilement de couches minces de Ge/ZnS dans la bande de transparence de 3  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ .

On peut déduire que les matériaux Ge et ZnS en monocouche sont maîtrisés à une dérive d'épaisseur optique près de 1 % à 2 % dans le domaine de 3  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ . Ils nous permettent de réaliser des filtres optiques à ces longueurs d'onde avec un nombre de couches minces inférieur à 5. Pour conclure, les caractéristiques optiques des monocouches de Germanium obtenues avec les conditions de dépôt optimisées du Chapitre III sont aussi adaptées aux couches minces de Germanium avec des épaisseurs physiques inférieures à 600 nm, dans ce cas-ci 325 nm et 335 nm. Les empilements antireflet Ge/ZnS en 4 couches minces sont maîtrisés et valables pour fabriquer cet empilement sur des pièces client.

Nous allons étudier la mise en multicouche des fluorures  $\text{MgF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  présentés dans le Chapitre III. Ces matériaux et l'étude des filtres optiques qui leur sont liés s'inscrivent dans le cadre de l'axe de recherche et développement basé sur l'amélioration, l'optimisation et le déploiement de nouveaux matériaux dans l'entreprise Kerdry.

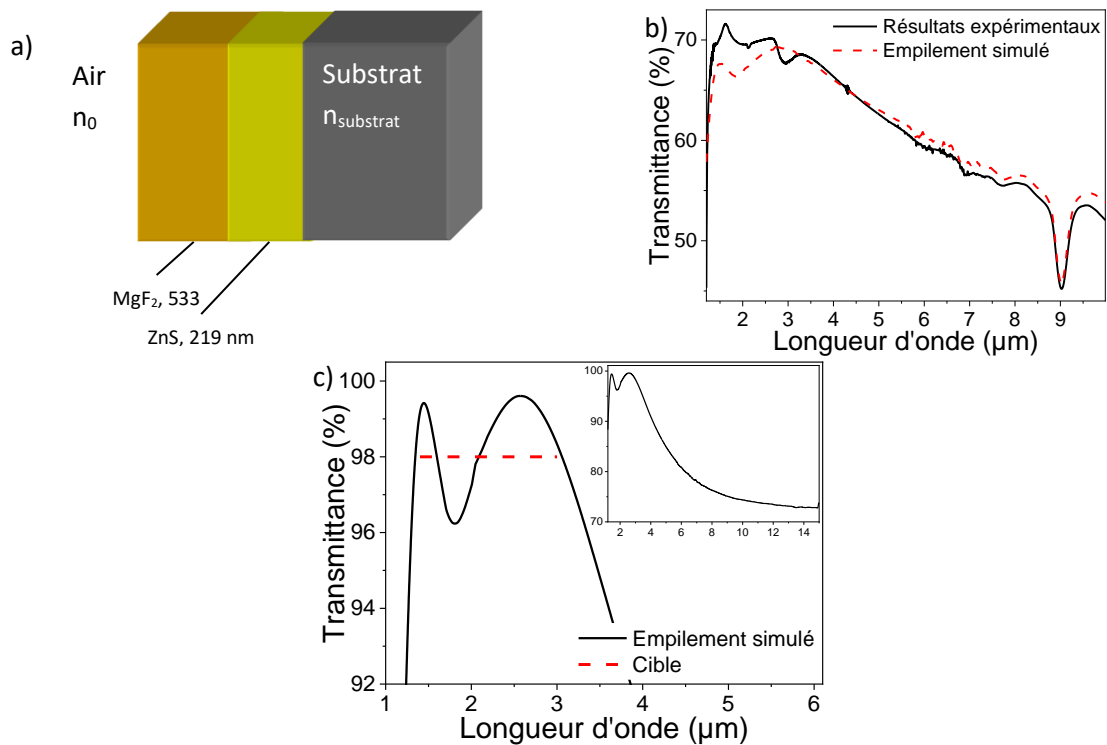
### 3.2.2 Empilements de couches minces avec les couples ZnS/ $\text{MgF}_2$ ou ZnS/ $\text{BaF}_2$

Pour réaliser des filtres optiques multicouches dans le domaine spectral PIR-MIR entre 1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , nous avons investigué la réalisation d'empilements de couches minces avec des matériaux transparents avec un indice de réfraction inférieur à 2,2. Nous avons réalisé des multicouches avec du ZnS et deux fluorures, le  $\text{MgF}_2$  et le  $\text{BaF}_2$ . Ces matériaux à base de fluor ont l'avantage de posséder un indice de réfraction très bas respectivement égal à 1,35 et 1,45, d'être transparents et/ou faiblement absorbants de 0,3  $\mu\text{m}$  à 12  $\mu\text{m}$ . Nous allons, comme pour le Germanium et le ZnS, les étudier en réalisant des empilements de couches minces dans les zones transparentes et faiblement absorbantes des matériaux. Les empilements de couches minces, basés sur les couples de matériaux ZnS/ $\text{MgF}_2$  et ZnS/ $\text{BaF}_2$ , sont étudiés sur le domaine de transparence de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  (*Chapitre I : §5.2, p.58 et §5.3, p.60, Chapitre II : §5.2, p.107*). Les ordres de grandeur des largeurs de bande passante  $\Delta\lambda$  pour ces couples de matériaux à la longueur d'onde de centrage  $\lambda_0$  de 3  $\mu\text{m}$  sont respectivement de 860 nm pour le ZnS/ $\text{MgF}_2$  et 1  $\mu\text{m}$  pour le ZnS/ $\text{BaF}_2$ .

#### 3.2.2.1 Empilement de couches minces ZnS/ $\text{MgF}_2$

Le premier filtre optique étudié est un empilement antireflet dans le domaine spectral de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ . L'empilement antireflet est constitué de ZnS/ $\text{MgF}_2$  en 2 couches minces sur un substrat de Silicium de 525  $\mu\text{m}$  d'épaisseur poli des deux faces pour tester les caractéristiques optiques de ces deux matériaux lors des mises en multicouches. La cible spectrale de ce filtre optique est une transmission maximale entre 1,5  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ . Nous avons pu définir le seuil de transmission cible à 98 %.

b)



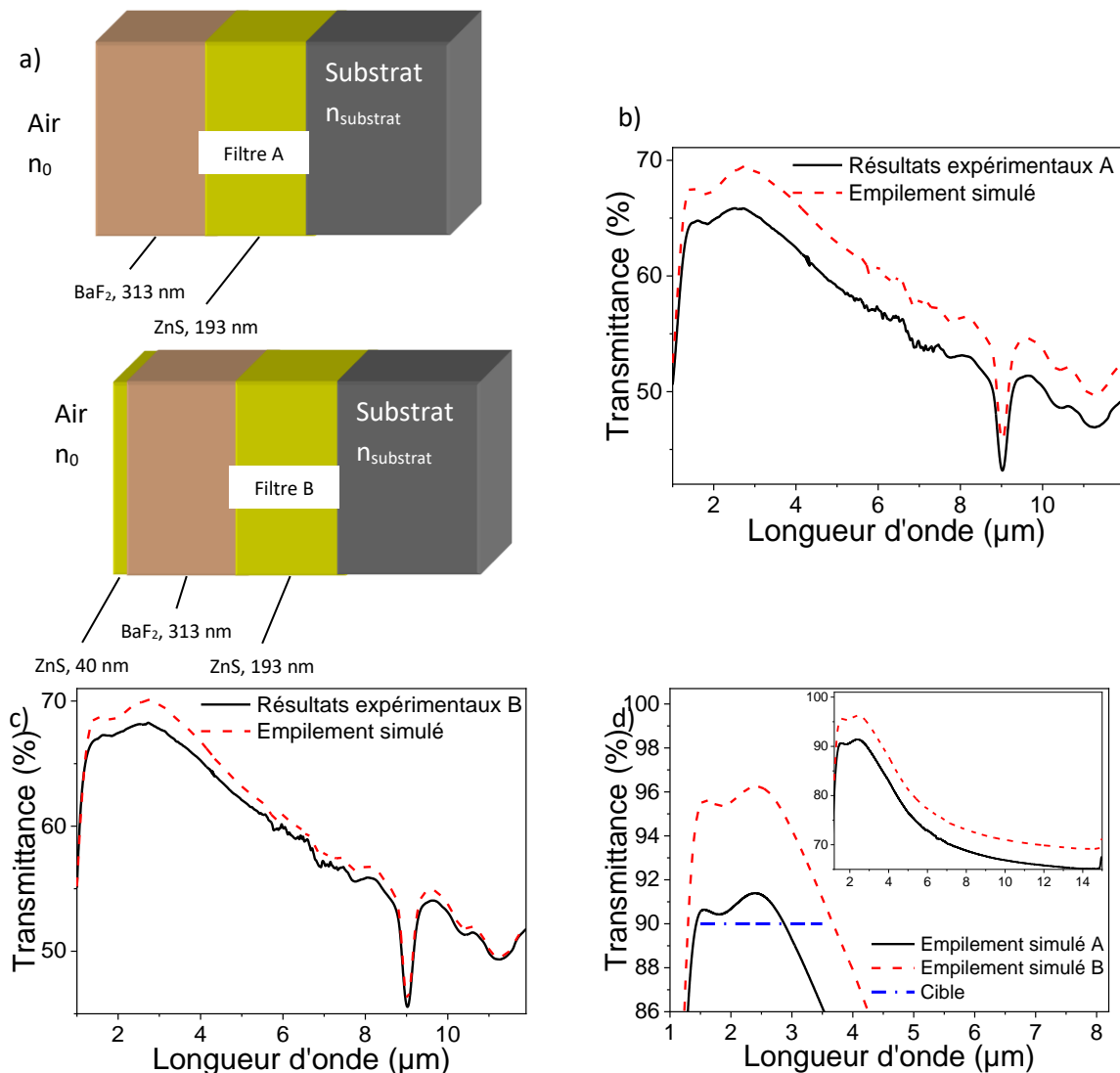
**Figure 121** : a) Schéma de l'empilement antireflet, b) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'antireflet ZnS/MgF<sub>2</sub> en 2 couches minces sur un substrat de silicium poli des 2 faces, c) Simulation du spectre de transmittance  $T\%$  de l'antireflet ZnS/MgF<sub>2</sub> en 2 couches minces sur un substrat de Silicium semi-infini.

La **Figure 121 a)** présente le schéma de l'empilement et les **Figure 121 b)** et c) présentent les réponses spectrales expérimentales et simulées de l'empilement antireflet en ZnS/MgF<sub>2</sub> réalisé en deux couches minces. Sur la **Figure 121 b)** une frange d'absorption à 3 µm est observable. Elle correspond à des molécules d'eau adsorbées en surface et dans la couche mince de MgF<sub>2</sub>. Nous avons réalisé le dépôt de filtre à 150 °C ce qui peut expliquer pourquoi cette frange d'absorption est présente. Dans le Chapitre III, nous avons observé que le MgF<sub>2</sub> était peu absorbant, dense et mécaniquement bon avec des dépôts à une température de substrat  $T_{sub}$  supérieure 250 °C. Cette observation n'a pas été mise en place, car un tel chauffage peut endommager les pièces des clients qui vont recevoir le filtre optique.

Nous avons remarqué que malgré la mauvaise tenue mécanique du matériau MgF<sub>2</sub> sur les substrats de Silicium, cet effet s'est avéré moindre qu'avec une couche de ZnS entre le matériau et le substrat de Silicium. Nous avons constaté que la fissuration et le décollement en paillettes de la couche mince de MgF<sub>2</sub> sont apparus quelques jours après le dépôt. La couche de ZnS est restée sur le substrat. Nous avons ensuite procédé aux mêmes expériences avec le couple ZnS- BaF<sub>2</sub>.

### 3.2.2.2 Empilement de couches minces ZnS/BaF<sub>2</sub>

Nous avons poursuivi l'étude des matériaux à faible indice dans le moyen infrarouge avec le BaF<sub>2</sub>. Le BaF<sub>2</sub> est le deuxième matériau d'indice de réfraction bas ( $n \approx 1,45$ ) dans le domaine spectral de 1 µm à 10 µm, il possède un indice de réfraction légèrement plus haut que le MgF<sub>2</sub>. Comme pour le MgF<sub>2</sub>, nous allons étudier la mise en empilement du BaF<sub>2</sub> avec le ZnS et traiter la réalisation d'un empilement antireflet qui est constitué du couple ZnS/BaF<sub>2</sub> en deux couches minces sur un substrat de Silicium de 525 µm d'épaisseur poli des deux faces. La cible spectrale de ce filtre optique est une transmission supérieure à 90 % entre 1,5 µm et 3,5 µm.



**Figure 122** : a) Schéma des empilements, b) Spectre de transmittance de l'antireflet ZnS/BaF<sub>2</sub> en 2 couches minces sur un substrat de Silicium poli des 2 faces, c) Spectre de transmittance de l'antireflet ZnS/BaF<sub>2</sub> en 3 couches minces sur un substrat de Silicium poli des 2 faces, d) Simulation des spectres de transmittance de l'antireflet ZnS/BaF<sub>2</sub> en 2 et 3 couches minces sur substrat de Silicium semi-infini.

La **Figure 122 a)** présente les schémas des deux empilements A et B et les **Figure 122 b), c) et d)** présentent les réponses spectrales des empilements antireflets composés de ZnS/BaF<sub>2</sub>. La réponse spectrale de l'empilement A présenté sur la **Figure 122 b)** est en accord avec la simulation sur un substrat de Silicium et les caractéristiques optiques du matériau BaF<sub>2</sub> sont bien définies (cf. III. §2.3, p.140). Nous rappelons aussi que dans le Chapitre III, nous avons observé que la partie absorbante des matériaux est surévaluée et cela est directement dû à la méthode des enveloppes de Swanepoel. Le coefficient d'extinction sera supérieur à la valeur réelle.

Nous avons effectué plusieurs mesures de rugosité de surface au profilomètre à stylet DEKTAK pour étudier l'effet de la mise en empilement face à l'écart moyen de rugosité  $R_a$  (cf. Chapitre II : §6.2.2, p.115). La première mesure de rugosité est réalisée sur l'empilement antireflet A de BaF<sub>2</sub>, la rugosité est de 19,5 nm. Nous avons précédemment vérifié l'écart moyen de rugosité du substrat de Silicium qui est de 0,9 nm ce qui est en accord avec les données du fournisseur. Ensuite nous avons vérifié l'écart moyen de rugosité  $R_a$  d'une couche de ZnS de 200 nm qui est de 2,6 nm. L'écart moyen

de rugosité a été multiplié par 8 avec la croissance de BaF<sub>2</sub> sur la couche mince de ZnS de 200 nm. Pour lever l'ambiguïté sur l'origine de cet effet d'augmentation de la rugosité moyenne, nous avons déposé une couche de BaF<sub>2</sub> de 330 nm directement sur un substrat de Silicium, la mesure de l'écart moyen de rugosité  $R_a$  est de 4,6 nm. La mesure de rugosité n'a pu être effectuée que deux fois, car le film mince de BaF<sub>2</sub> s'est fissuré et il s'est décollé en paillettes ce qui dénote une mauvaise adhérence sur le substrat de Silicium poli alors que la couche de ZnS est restée sur le substrat. Les pertes optiques du filtre A sont à la fois dues à l'aspect absorbant des matériaux, mais aussi dues à la diffusion sur la surface rugueuse du filtre. Nous avons par la suite déposé une couche très fine de ZnS pour réduire l'adsorption des contaminants à la surface du BaF<sub>2</sub>. Cette méthode de blindage des couches minces sensibles à l'environnement extérieur est aussi utilisée pour des matériaux comme le CaF<sub>2</sub>, ZnSe ou encore l'argent. Le résultat présenté par le filtre B est très encourageant, car nous avons pu améliorer la réponse spectrale du filtre A de 2,5 % en réalisant une couche de 40 nm de ZnS. Le dépôt a tenu quelques jours grâce à l'ajout de l'épaisseur de ZnS avant de se fissurer et de se décoller en paillettes. Cette combinaison en trois couches minces doit être investiguée pour déterminer la structure optimale pour obtenir un empilement viable optiquement et mécaniquement. Le tableau suivant récapitule l'étude des rugosités pour l'empilement ZnS/BaF<sub>2</sub>.

**Tableau 43** : Récapitulatif des mesures de rugosité au profilomètre à stylet DEKTAK.

	L'écart moyen de rugosité $R_a$	Commentaires
Substrat de Silicium	0,9 nm	Silicium CZ, 625 $\mu$ m, poli des deux faces
Filtre A	19,5 nm	Dépôt des 2 couches successivement
Couche de ZnS sur Silicium	2,6 nm	200 nm
Couche de BaF <sub>2</sub> sur Silicium	4,6 nm	330 nm, décollement après 48h
Filtre B	10,2 nm	40 nm de ZnS

Le **Tableau 44** récapitule les observations des mesures de rugosité pour toute la campagne de réalisation de l'empilement antireflet de 1  $\mu$ m à 5  $\mu$ m de trois couches minces en ZnS/BaF<sub>2</sub>.

Grâce à ces observations, nous avons étudié l'importance de la propagation de la rugosité lors de la mise en multicouche des matériaux. Le ZnS est un matériau avec une microstructure en colonne lors des dépôts par évaporation sous vide alors que la BaF<sub>2</sub> a une microstructure granulaire avec un fort taux de pores dans les joints de grains. La combinaison des deux microstructures va produire une forte augmentation des pertes optiques par diffusion due la rugosité et une absorption aux interfaces. Nous avons pu remarquer que l'ajout d'une couche de protection de ZnS sur le BaF<sub>2</sub> tend à réduire l'adsorption à l'interface air-couche mince et la rugosité du matériau. Cet effet a été aussi observé avec l'utilisation d'une couche d'YF<sub>3</sub> sur BaF<sub>2</sub> par N. Demarest [317].

#### **Conclure sur les filtres optiques multicouches avec les couples ZnS/ MgF<sub>2</sub> et ZnS/ BaF<sub>2</sub>.**

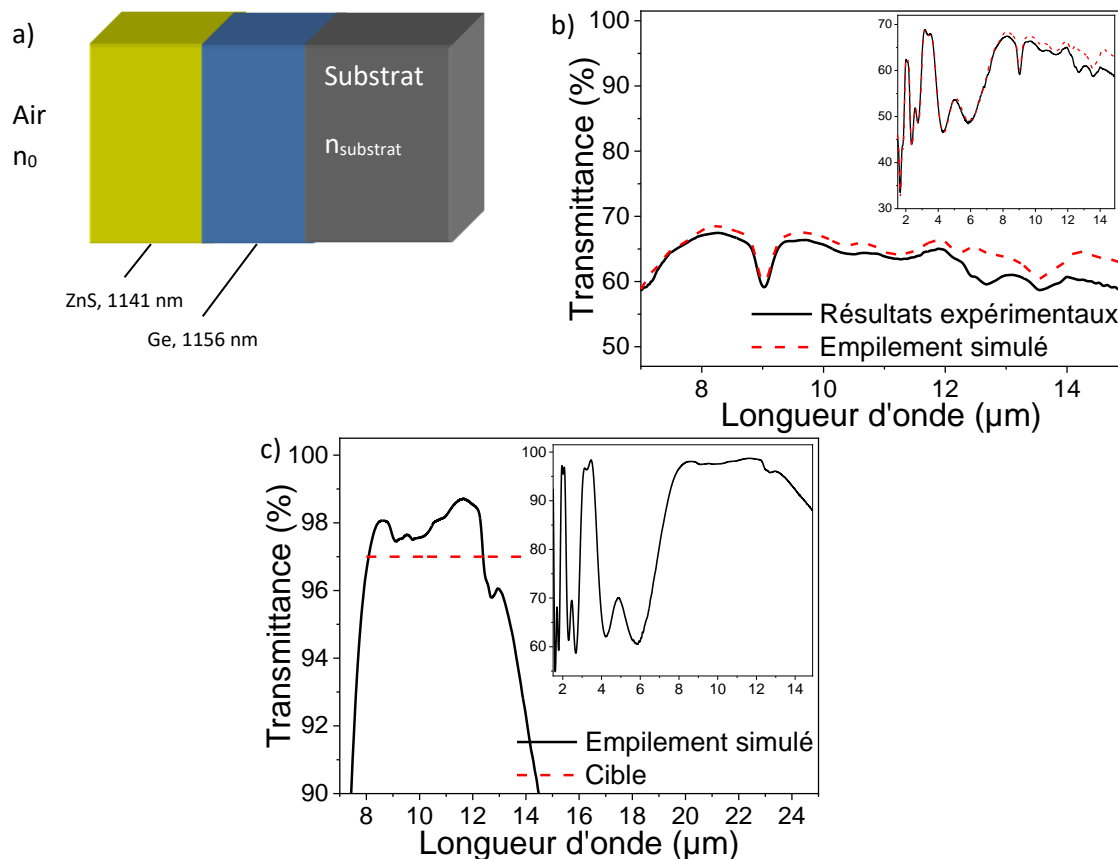
Sur les plans des performances optiques, les améliorations, présentées dans le Chapitre III sur les matériaux ZnS, MgF<sub>2</sub> et BaF<sub>2</sub>, ont eu un effet bénéfique lors de leurs mises en multicouches. Mais les performances mécaniques restent un point problématique. Que se soit pour adhérer à un substrat ou adhérer à une autre couche mince, les deux fluorures ont besoin d'une haute température du substrat supérieure à 250 °C lors de leur croissance pour obtenir une adhérence et une tenue mécanique favorable. Les solutions sont peu nombreuses pour pallier cette problématique. Il faut soit déposer une couche mince d'interface fine qui peut améliorer l'adhérence ou bien combler le manque

d'énergie de la faible température du substrat par un autre levier (chimie, flux de particules énergétiques, etc.) ou enfin utiliser un mélange de matériaux possédant les caractéristiques optiques des fluorures et une bonne tenue mécanique (solution déjà évoquée dans le Chapitre III lors de l'étude des dépôts en monocouche du  $MgF_2$  et  $BaF_2$ ).

Nous allons maintenant poursuivre l'étude sur les filtres optiques multicouches dans le domaine des longueurs d'onde infrarouge lointaines (LWIR). Systématiquement, nous présentons le schéma de l'empilement, le résultat expérimental de l'empilement sur un substrat de Silicium et enfin la réponse spectrale de l'empilement simulé sur un substrat semi-infini.

### 3.2.3 Réalisation de filtres optiques dans le domaine des longueurs d'onde infrarouges longues (**LWIR**) de 8 $\mu m$ à 15 $\mu m$

Nous avons réalisé un premier empilement antireflet de 8  $\mu m$  à 14  $\mu m$  en deux couches minces pour effectuer une vérification des constantes optiques près de l'absorption multiphonon du Germanium au voisinage de 10  $\mu m$  et dans la bande d'absorption multiphonon du ZnS.



**Figure 123** : a) Schéma de l'empilement, b) Spectre de transmittance de l'antireflet Ge/ZnS en 2 couches sur un substrat de Silicium poli des 2 faces, c) Simulation du spectre de transmittance de l'antireflet Ge/ZnS en 2 couches sur un substrat de Silicium semi-infini

La **Figure 123 a)** présente le schéma de l'empilement et les **Figure 123 b)** et c) présentent les réponses spectrales des empilements antireflet expérimentaux et simulés sur substrat fini et semi-infini. Les épaisseurs des matériaux dans cette gamme de longueurs d'onde sont plus importantes, 2 à 3 fois plus grandes que celles étudiées dans le domaine 3  $\mu m$  à 5  $\mu m$ . Sur la **Figure 123 b)**, l'empilement expérimental à un seuil de transmission plus bas que l'empilement simulé de 8 à 14  $\mu m$ . Cette

différence vient du fait que nous ne sommes plus dans l'hypothèse de transparence parfaite des matériaux, mais dans un cas de matériau faiblement absorbant voire absorbant. La plus grande contribution est celle du Silicium qui possède une absorbance multiphonon à partir de 6,5  $\mu\text{m}$  (cf. *Chapitre I : §3.5, Figure 65, p.102*). Ensuite le ZnS a sa bande d'absorption multiphonon qui commence à 10  $\mu\text{m}$  et enfin le Germanium qui voit sa bande d'absorption multiphonon commencée à 11  $\mu\text{m}$ . Cette incertitude d'indice de réfraction  $\Delta n$  s'ajoute à l'incertitude d'épaisseur déposée  $\Delta e$  comme présenté dans le **Tableau 44**. Les incertitudes d'indice de réfraction  $\Delta n$  sont calculées à partir de la formule (31) et les incertitudes d'épaisseur déposées  $\Delta e$  sont obtenues par l'analyse des images réalisées au MEB.

**Tableau 44** : Récapitulatif des  $\Delta e$  et  $\Delta n$  estimées pour l'empilement antireflet de 3,5  $\mu\text{m}$  à 4,5  $\mu\text{m}$  en 4 couches et l'empilement antireflet de 8  $\mu\text{m}$  à 14  $\mu\text{m}$  en 2 couches.

Filtre	Dérives	Ge	ZnS	Commentaire
Antireflet 3,5-4,5 $\mu\text{m}$ , Ge/ZnS, 4 couches	$\Delta n$	(1)2,9 % (2)1,2 %	(1)7,2 % (2)3,2 %	Mise en évidence l'effet bénéfique de l'optimisation des paramètres de dépôt
	$\Delta e$	(1)1,2 % (2)1,3 %	(1)3,9 % (2)3,1 %	Mise en évidence l'effet bénéfique de l'amélioration des procédés de dépôt des matériaux
Antireflet 8-14 $\mu\text{m}$ , Ge/ZnS, 2 couches	$\Delta n$	(2)1,4 %	(2)2,8 %	Bonne maîtrise des caractéristiques optiques
	$\Delta e$	(2)1,6 %	(2)3,4 %	Procédure de dépôt des épaisseurs physiques encore très restrictive pour le ZnS

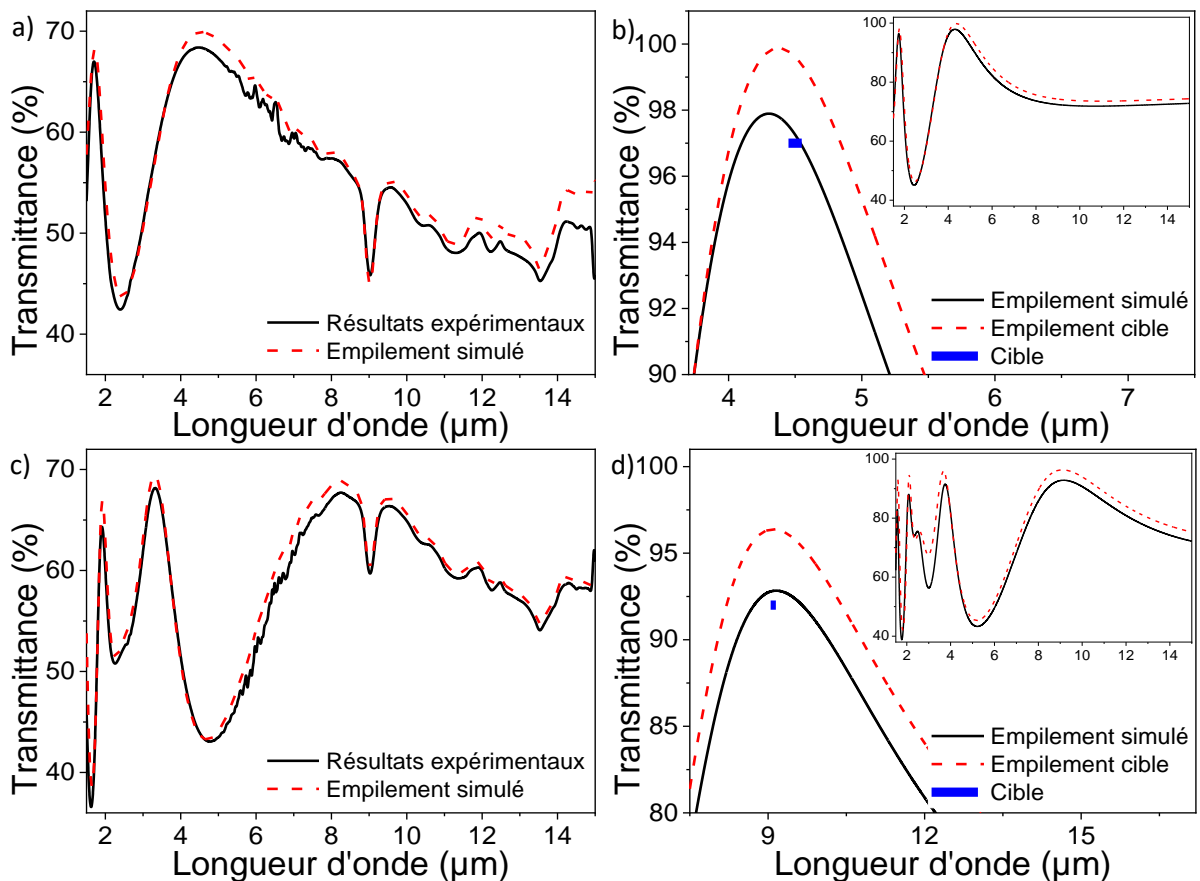
(1) Résultats expérimentaux avant optimisation des dépôts, (2) après optimisation des dépôts.

Les optimisations des constantes optiques des matériaux et des méthodes de dépôt nous ont permis d'aboutir aux résultats du **Tableau 44**. On observe nettement une réduction des incertitudes d'épaisseur  $\Delta e$  et des constantes optiques  $\Delta n$  et  $\Delta k$  entre les dépôts réalisés avant les optimisations et les résultats après les optimisations. Le **Tableau 44** fait état de l'évolution des incertitudes  $\Delta e$  et  $\Delta n$  en fonction des deux premiers filtres optiques étudiés. Nous avons observé une diminution des incertitudes pour  $\Delta e$  et  $\Delta n$  dans le domaine 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  ce qui traduit une meilleure maîtrise des réalisations dans ce domaine. En comparaison, nous ne pouvons pas avoir la même certitude dans le domaine entre 8  $\mu\text{m}$  et 14  $\mu\text{m}$  avec l'étude d'un antireflet composé de si peu de couches minces. Il faut étudier d'autres types d'empilements multicouches comme les miroirs de Bragg ou les cavités Fabry-Perot et avec un plus grand nombre  $p$  de couches minces ( $p > 5$ ). Pour conclure sur la réalisation de ce filtre optique, l'optimisation des conditions de dépôt a eu aussi un effet bénéfique sur les constantes optiques dans le domaine spectral de 8  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Nous allons poursuivre nos études avec la réalisation de filtres optiques antireflet en deux couches sur des verres de chalcogénure.

Plusieurs empilements antireflets constitués de deux couches minces de Ge/ZnS ont été déposés « à froid » sur des verres de chalcogénure. Le dépôt de couches minces « à froid » signifie que nous ne chauffons pas l'enceinte ni les substrats durant la procédure de dépôt. Cette modification du processus de réalisation est une occasion de vérifier si l'on peut observer les variations induites par un changement des protocoles de dépôts des couches minces.

Nous présentons dans les **Figure 124 a), b), c) et d)** deux empilements de couches minces antireflet Ge/ZnS à 4,5  $\mu\text{m}$  et à 9,1  $\mu\text{m}$ . Les **Figure 124 a) et b)** présentent les réponses spectrales expérimentales et simulées d'un filtre antireflet monochromatique à 4,5  $\mu\text{m}$ . Les **Figure 124 b) et d)** regroupent les simulations des empilements de couches minces sur des substrats semi-infinis de Silicium. Le filtre optique antireflet illustré sur la **Figure 124 a)** présente une différence entre l'expérience et la simulation. Nous avons vérifié avec le Logiciel The Essential Macleod© que cet écart

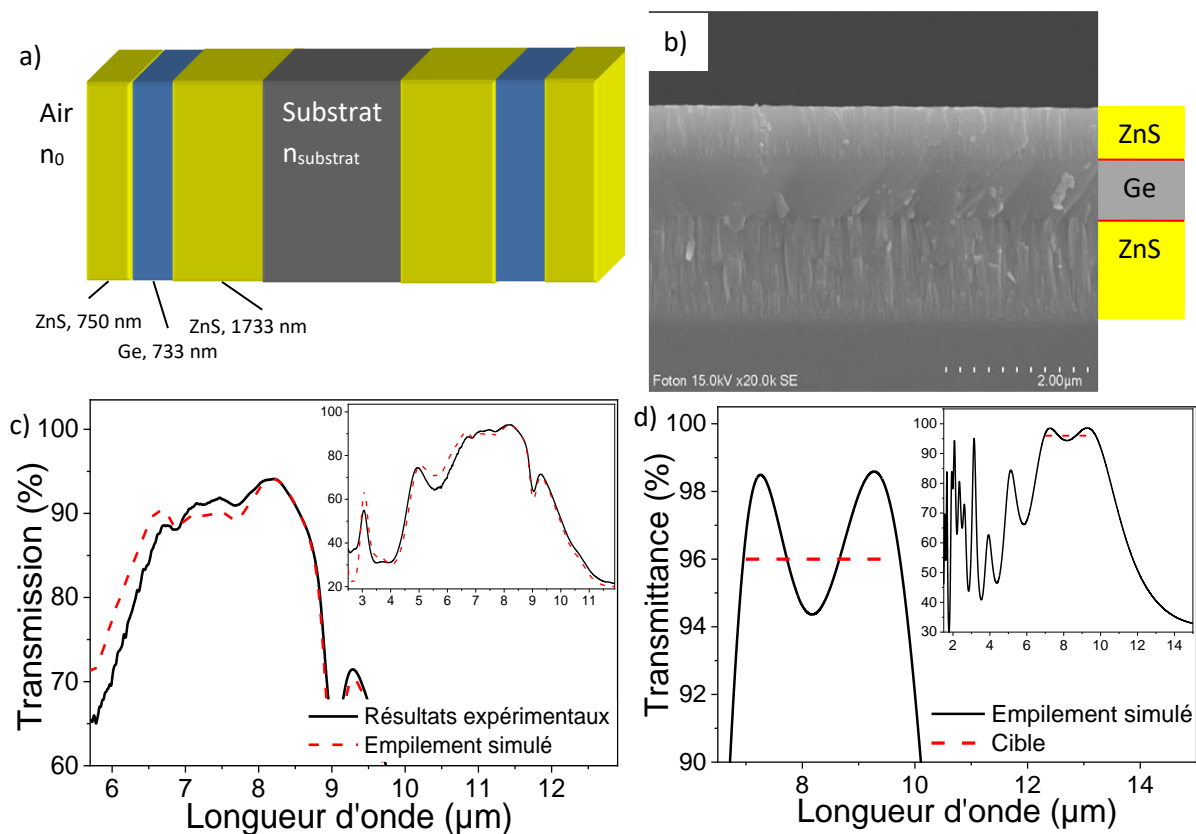
de transmission ne vient pas exclusivement de l'incertitude sur l'épaisseur optique  $\delta(ne)$ . Réaliser le dépôt « à froid » c'est-à-dire sans chauffer l'enceinte à 150 °C, produit un défaut d'énergie de croissance de couche mince qui n'est pas compensé par les autres paramètres de dépôt. Pour évaluer l'impact général de ce changement de procédure de dépôt, nous présentons la réalisation d'un autre filtre optique antireflet à 9,1  $\mu\text{m}$ . Les **Figure 124** c) et d) présentent les réponses spectrales expérimentales et simulées d'un filtre antireflet monochromatique à 9,1  $\mu\text{m}$ . On constate que le dépôt « à froid » dans le domaine des longues longueurs d'onde (*LWIR*) présente une transmittance maximale plus basse que la réponse spectrale de l'empilement simulé présentée sur la **Figure 124** c) et la réponse spectrale de l'empilement cible présentée sur la **Figure 124** d) identiquement à ce que l'on a observé à 4,5  $\mu\text{m}$ . Ces deux figures montrent que la maîtrise des conditions de dépôt des matériaux actuelle est telle qu'on peut observer et étudier l'impact d'autres paramètres de dépôt comme la température du substrat sur les constantes optiques optimisées et améliorées du Germanium et du ZnS. Il est évident que la concordance ne soit pas parfaite entre la réalisation « à froid » et la réalisation dite standard, car l'optimisation des constantes optiques des matériaux et des méthodes de dépôts ne prenait pas en compte le paramètre de température du substrat. À l'avenir, il faudra surveiller l'influence de l'effet de la température en général sur les performances optiques des filtres optiques réalisés dans le domaine du moyen infrarouge.



**Figure 124** : a) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'antireflet Ge/ZnS à 4,5  $\mu\text{m}$  en 2 couches sur substrat de Silicium poli des 2 faces, b) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'empilement de Ge/ZnS à 4,5  $\mu\text{m}$  en 2 couches sur substrat de chalcogénure semi-infini, c) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'antireflet Ge/ZnS à 9,1  $\mu\text{m}$  en 2 couches sur substrat de Silicium poli des 2 faces, d) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'empilement de Ge/ZnS à 9,1  $\mu\text{m}$  en 2 couches sur substrat de chalcogénure semi-infini.

Les conditions de dépôt optimisées permettent de réaliser des filtres optiques dans le Moyen Infrarouge de manière répétable, reproductible et robuste. Ce constat est effectif pour des filtres à faible nombre de couches ou  $p$  est inférieur cinq couches minces. Il est en revanche nécessaire d'être vigilant si l'on modifie les processus de réalisation surtout si ces modifications sont influencées par la modification d'un ou de plusieurs paramètres importants du dépôt de couches minces. Pour cela, il faut systématiquement se référer au **Tableau 4** de **Ritter** (*Chapitre I : §5, p.54*).

La réalisation suivante est un filtre optique antireflet en Ge/ZnS sur le domaine spectral de 7  $\mu\text{m}$  à 9,5  $\mu\text{m}$  en trois couches minces déposé à 150  $^{\circ}\text{C}$  sur les deux faces d'un échantillon de Silicium ; présentée dans les **Figure 124**. La cible spectrale de ce filtre optique est l'obtention d'un seuil de transmission supérieur à 95 % de 7  $\mu\text{m}$  à 9,5  $\mu\text{m}$ .



**Figure 125** : a) Schéma de l'empilement sur les deux faces d'un substrat de Silicium, b) Image MEB de l'empilement antireflet en Ge/ZnS de 7 à 9,5  $\mu\text{m}$  en 3 couches sur une face d'un substrat de Silicium poli des deux faces, c) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'antireflet Ge/ZnS de 7 à 9,5  $\mu\text{m}$  en 3 couches déposées sur les deux faces d'un substrat de Silicium, d) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'empilement simulé Ge/ZnS de 7 à 9,5  $\mu\text{m}$  en 3 couches sur un substrat de Silicium de semi-infini.

La **Figure 125 a)** présente le schéma de réalisation et la structure des empilements antireflets à large bande de 7  $\mu\text{m}$  à 9,5  $\mu\text{m}$  en trois couches sur les deux faces du substrat de Silicium de l'empilement antireflet sur substrat de Silicium. La **Figure 125 b)** présente un cliché MEB d'un empilement de couches minces antireflet Ge/ZnS de 7  $\mu\text{m}$  à 9,5  $\mu\text{m}$  en trois couches minces sur une face. On observe à nouveau la structure dense du Germanium et la structure colonnaire du ZnS. L'empilement antireflet a nécessité le dépôt de 2450 nm de ZnS. Nous avons pu réaliser ce dépôt en une seule fois grâce à la nouvelle méthode de dépôt du ZnS avec trois sillons par creuset et trois creusets disponibles lors du dépôt. Les **Figure 125 c)** et d) présentent les résultats expérimentaux et les



simulations associées. La **Figure 125 c)** présente le spectre expérimental de l'empilement sur un substrat fini de Silicium (présence du pic d'absorption O-H à 9  $\mu\text{m}$ ). La faible différence de seuil de transmission entre l'empilement simulé et l'empilement expérimental dans la **Figure 125 c)** nous confirme la bonne maîtrise des paramètres de dépôts. On constate ici encore les bienfaits de l'optimisation des monocouches de Ge et ZnS qui se sont propagés à l'empilement multicouches à faible nombre de couches minces et des épaisseurs physiques de couches minces intermédiaires voir importantes avec  $e_{cm}$  comprises entre 600 nm et 1800 nm. Bien que nous soyons dans la zone d'absorption multiphonon du ZnS et au seuil de cette même zone pour le Germanium, la **Figure 125 c)** montre que les résultats sont robustes et fiables. On remarque de plus que, dans la **Figure 125 d)**, la simulation de l'empilement sur substrat semi-infini est correcte pour la réalisation d'un empilement antireflet à 96% de transmission sur une largeur de bande spectrale  $\Delta\lambda$  de 2,5  $\mu\text{m}$ .

Pour conclure sur les filtres optiques à faible nombre de couches minces, nous avons étudié plusieurs empilements composés de deux à quatre couches minces dans les domaines spectraux des courtes longueurs d'onde (**SWIR**) de 1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ ) jusqu'aux grandes longueurs d'onde (**LWIR**) de 8  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ ). Ces multicouches nous ont permis de confirmer l'amélioration des constantes optiques des matériaux avec les conditions de dépôt optimisées pour un faible nombre de couches minces, mais aussi quelle que soit le domaine spectral d'activité du filtre optique et pour des largeurs de bande passante  $\Delta\lambda$  importante. La robustesse des constantes optiques obtenues face à des changements de procédure de dépôts comme la réduction de la température du substrat, paramètre de dépôt majeur indiqué par le **Tableau 4** de **Ritter, Chapitre I : §5, p.54**. Enfin, nous avons pu observer que les constantes optiques du Germanium optimisées étaient robustes et fiables pour des épaisseurs physiques inférieures à 600 nm, fait que nous n'avons pas pu étudier ou observer dans l'étude des constantes optiques des monocouches Germanium du **Chapitre III, §3.2, p143**.

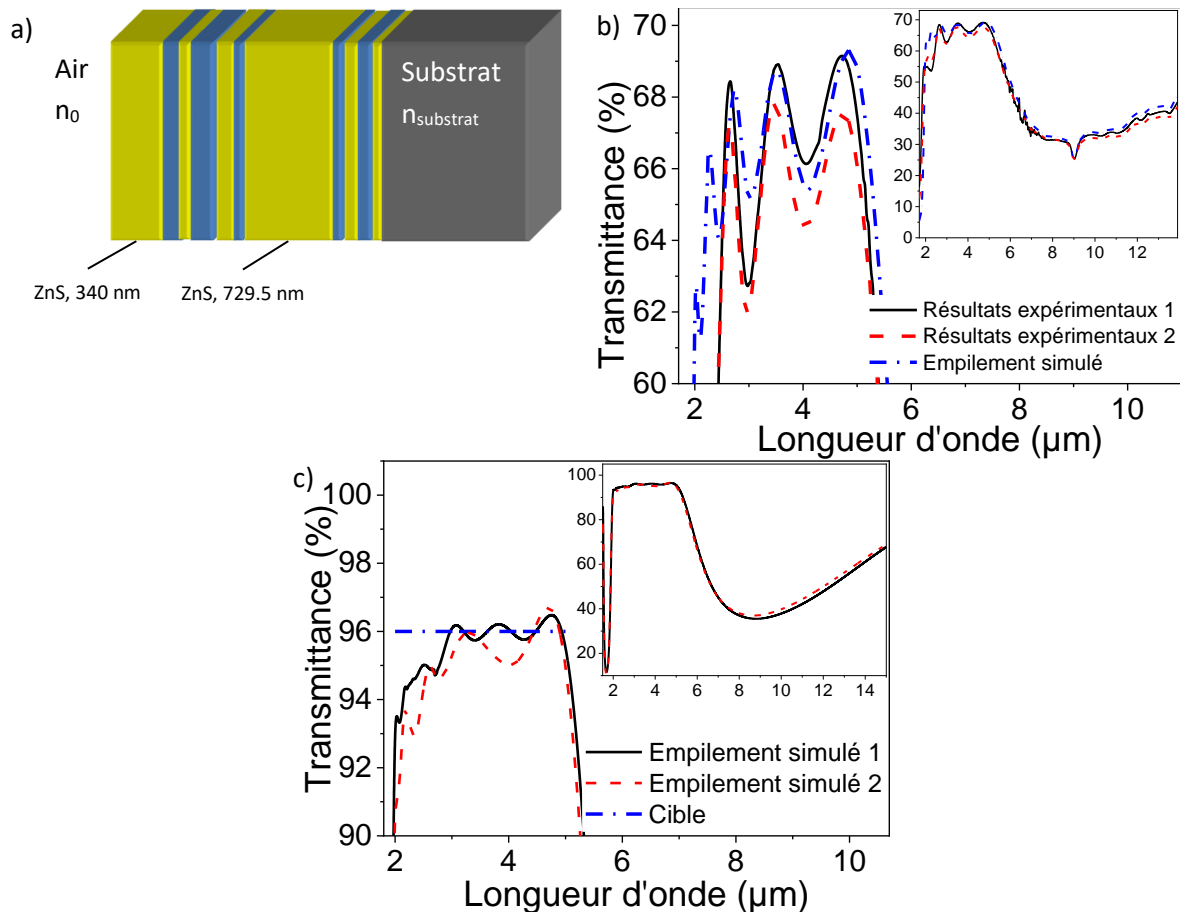
Maintenant, il nous faut mener la même méthode d'étude pour un plus grand nombre de couches minces. Nous allons procéder à la même méthodologie de réalisation et d'analyse pour des empilements à nombre de couches minces intermédiaires  $p$  compris entre 5 et 11 couches minces.

### **3.3 Filtres optiques à nombre de couches minces intermédiaires**

Les matériaux étudiés en monocouche sont le plus souvent, présentés comme étant très faiblement absorbants, voire non absorbants. Dans le domaine Visible - Proche Infrarouge, cette hypothèse est valable dans la grande majorité des cas, car l'épaisseur physique des matériaux à déposer est très faible, de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Pour les composants optiques réalisés dans le Moyen Infrarouge, cette hypothèse doit être utilisée avec précaution. En effet, l'épaisseur des matériaux nécessaires aux fonctions optiques dans le MIR augmente fortement de la centaine de nanomètres au micromètre. Ainsi, un empilement antireflet à 8  $\mu\text{m}$  de quelques couches possède des épaisseurs de l'ordre de 600 nm à 1100 nm pour chaque couche mince et une épaisseur totale minimale du même ordre de grandeur que les épaisseurs des couches minces. Nous avons, pour tester cet effet, conçu et réalisé plusieurs empilements antireflets avec un nombre de couches minces supérieur à 5. Ces empilements de couches minces agissent dans le domaine spectral de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  ce qui correspond aux domaines **SWIR**, **MWIR** et **LWIR**.

Pour commencer, nous allons étudier la mise en empilement dans le domaine spectral des courtes longueurs d'onde infrarouge (**SWIR**) de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ . Le premier empilement est un revêtement

antireflet composé de 11 couches minces de Ge/ZnS. Cet empilement antireflet doit atteindre une transmission de 96 % de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  pour une largeur de bande spectrale de 3  $\mu\text{m}$ .

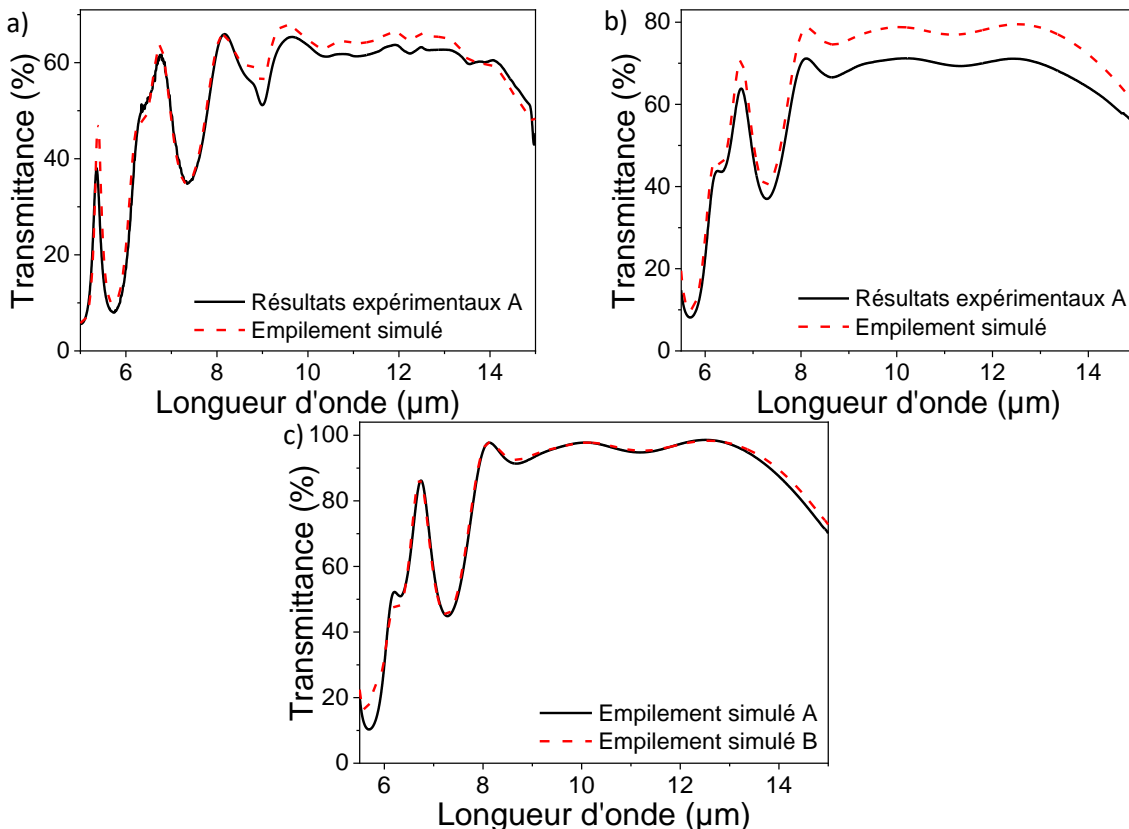


**Figure 126** : a) Schéma de l'empilement, b) Spectre de transmittance de deux réalisations (1) à  $t_0$  et (2) à  $t_0+3$  jours de l'antireflet Ge/ZnS de 2 à 5  $\mu\text{m}$  en 11 couches minces sur un substrat de Silicium poli des 2 faces, c) Spectre de transmittance  $T\%$  des empilements simulés (1) et (2) de l'antireflet Ge/ZnS de 2 à 5  $\mu\text{m}$  en 11 couches minces sur un substrat de Silicium semi-infini.

La **Figure 126 a)** présente le schéma de l'empilement et les **Figure 126 b) et c)** présentent les réponses spectrales de l'empilement antireflet à large bande entre 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  en 11 couches minces, son épaisseur totale est 1,95  $\mu\text{m}$ . Les épaisseurs physiques des couches minces évoluent respectivement de 60 nm à 200 nm pour le Germanium et de 60 nm à 760 nm pour le ZnS, ce qui nous permet de vérifier si les constantes optiques du Germanium optimisées sont aussi robustes et fiables pour des épaisseurs physiques inférieures à 600 nm, mais aussi avec un plus grand nombre de couches minces réalisées. Le domaine spectral d'activité de ce filtre optique est proche de la bande d'absorption électronique du Germanium massif (à 1,8  $\mu\text{m}$ ). Le domaine d'activité de l'empilement antireflet est plus large que la largeur de la bande passante  $\Delta\lambda$  du couple de matériaux Ge/ZnS d'où l'utilisation d'un nombre de couches minces  $p$  supérieur à 5. Les écarts de transmission entre l'empilement simulé et les résultats expérimentaux entre 2  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  sont dus à l'absorption du Germanium entre 1,8  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$  et aux incertitudes d'épaisseur optique  $\delta(ne)$  égales à 1,9 %. La difficulté majeure de réalisation de cet empilement se situe dans notre capacité à mener la procédure de dépôt en un seul essai avec une méthode de dépôt du ZnS permettant d'exploiter un maximum de matière. La procédure de dépôt du ZnS développée dans le *Chapitre III : §2.2, p.130* a permis de résoudre cette difficulté, nous avons

réussi à déposer une épaisseur totale égale à  $1,40\ \mu\text{m}$  de ZnS. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la simulation. Nous avons également pu vérifier la reproductibilité et leur robustesse.

Nous allons maintenant étudier un empilement de couches minces dans le domaine spectral des grandes longueurs d'onde infrarouge (LWIR) de  $8\ \mu\text{m}$  à  $15\ \mu\text{m}$ . Nous présentons un empilement antireflet de 10 couches minces de Ge/ZnS de  $8\ \mu\text{m}$  à  $14\ \mu\text{m}$  réalisé sur des substrats en verre de chalcogénure. Les échantillons de verre de chalcogénure font  $1\ \text{mm}$  d'épaisseur pour  $12\ \text{mm}$  de diamètre.

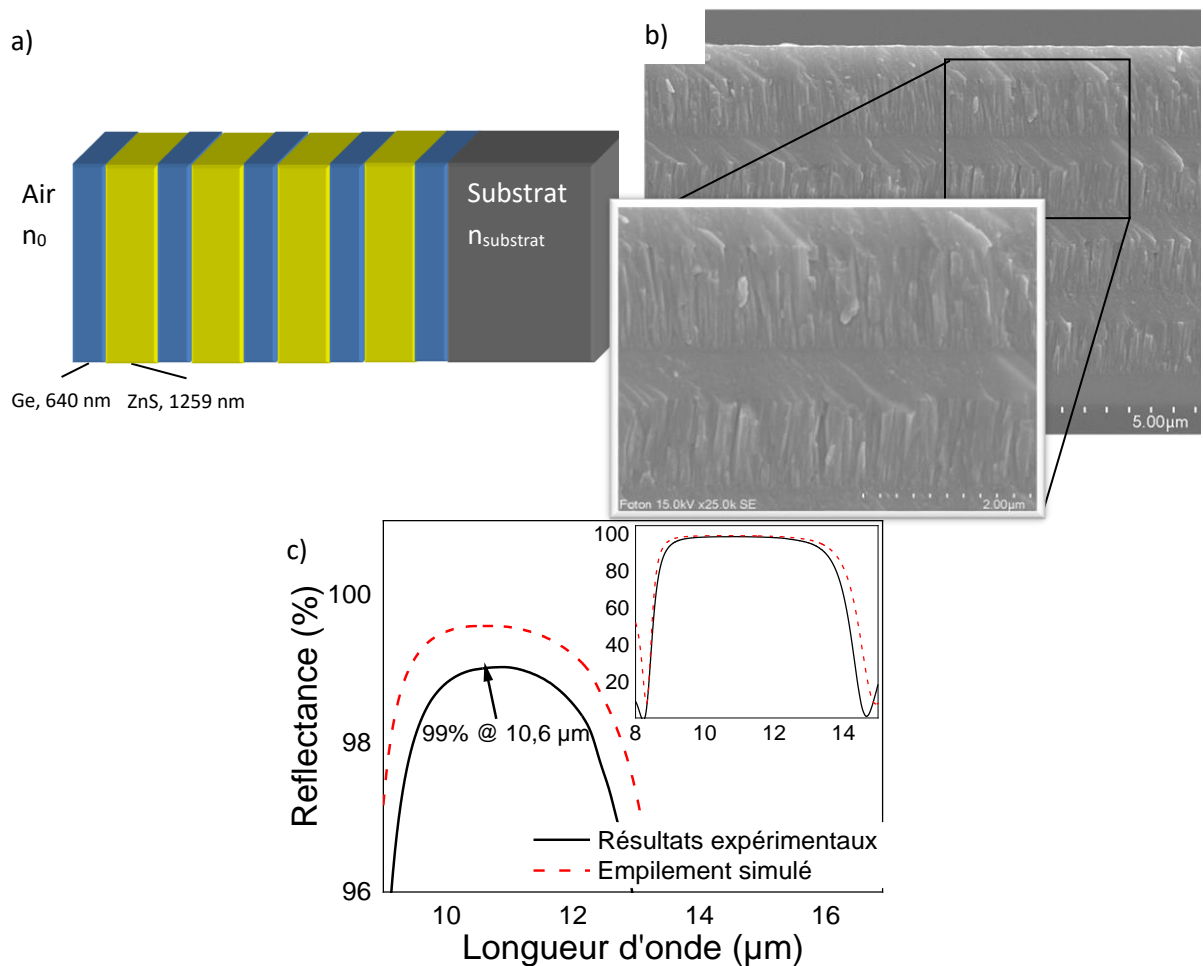


**Figure 127** : a) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'antireflet A en Ge/ZnS de  $8$  à  $14\ \mu\text{m}$  en 10 couches sur un substrat de silicium, b) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'antireflet B en Ge/ZnS de  $8$  à  $14\ \mu\text{m}$  en 10 couches sur un substrat de verre de chalcogénure, c) Spectres de transmittance  $T\%$  des empilements antireflets simulés sur un substrat de Silicium semi-infini.

Les **Figure 127** a), b) et c) présentent la réalisation de l'empilement antireflet sur un substrat de verre de chalcogénure et sur un substrat de Silicium avec une épaisseur physique totale de  $7,3\ \mu\text{m}$ . Les **Figure 127** a) et b) présentent les réponses expérimentales et simulées de l'empilement antireflet respectivement sur un substrat de silicium et sur un échantillon de verre de chalcogénure, on peut remarquer que sur le substrat de chalcogénure, la réponse est  $7\ \%$  en deçà de la valeur obtenue par la simulation. Cette différence de seuil de transmission est due aux pertes optiques liées à la rugosité de la surface de l'échantillon de verre de chalcogénure ( $R_a > 50\ \text{nm}$ ) et un défaut de parallélisme entre les surfaces de l'échantillon. En effet, comparé au dépôt réalisé sur l'échantillon de Silicium, l'écart de transmission du dépôt réalisé sur l'échantillon de verre de chalcogénure ne peut pas être dû aux incertitudes de dépôt lors de la réalisation de l'empilement. La **Figure 127** c) montre ce fait et la mise en empilement des monocouches de matériaux est maîtrisée et en accord entre l'expérience et la simulation. Enfin, les différences visibles entre la réponse spectrale expérimentale et la réponse

spectrale simulée de la **Figure 127 a)** sont dues principalement aux incertitudes d'épaisseurs optiques  $\delta(ne)$  égales à 1,6 %. Cet empilement nous permet de conclure que les bienfaits de l'optimisation des constantes optiques des matériaux et des méthodes de dépôts sont aussi vérifiables pour des empilements de 10 couches minces dans le domaine spectral des longues longueurs d'onde infrarouge (**LWIR**) de 8  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  comme illustré sur la **Figure 127 a)**. De plus, la bonne maîtrise des conditions de dépôt nous permet de détecter si un substrat possède des défauts pouvant nuire aux performances optiques ou mécaniques du filtre optique réalisé montré par les **Figure 127 a)** et b).

Le dernier empilement de couches minces de ce paragraphe va nous permettre de vérifier la robustesse des matériaux face à l'augmentation de l'épaisseur physique dans le domaine de 8  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  (**LWIR**). Nous avons réalisé un empilement de couches minces du type miroir de Bragg centré à 10,6  $\mu\text{m}$ . Les deux difficultés majeures rencontrées sont la réalisation de l'empilement en une seule procédure de dépôt avec des épaisseurs physiques épaisses et d'être dans les zones de faible absorption pour les deux matériaux utilisés.



**Figure 128** : a) Schéma de l'empilement, b) Image MEB du miroir Ge/ZnS à 10,6  $\mu\text{m}$  en 9 couches sur 1 face du substrat de silicium, c) Spectre de réflectance  $R\%$  du miroir Ge/ZnS à 10,6  $\mu\text{m}$  en 9 couches sur 1 face du substrat de silicium.

Les **Figure 128 a)** et b) présentent le schéma de l'empilement et le cliché MEB du prototype réalisé sur un substrat de Silicium. La **Figure 128 c)** présente la réponse spectrale centrée à 10,6  $\mu\text{m}$  du miroir réalisé avec 9 couches minces de Ge/ZnS. La **Figure 128 b)** présente une nouvelle fois la microstructure colonnaire du ZnS et la microstructure dense du Germanium. L'empilement optique fait

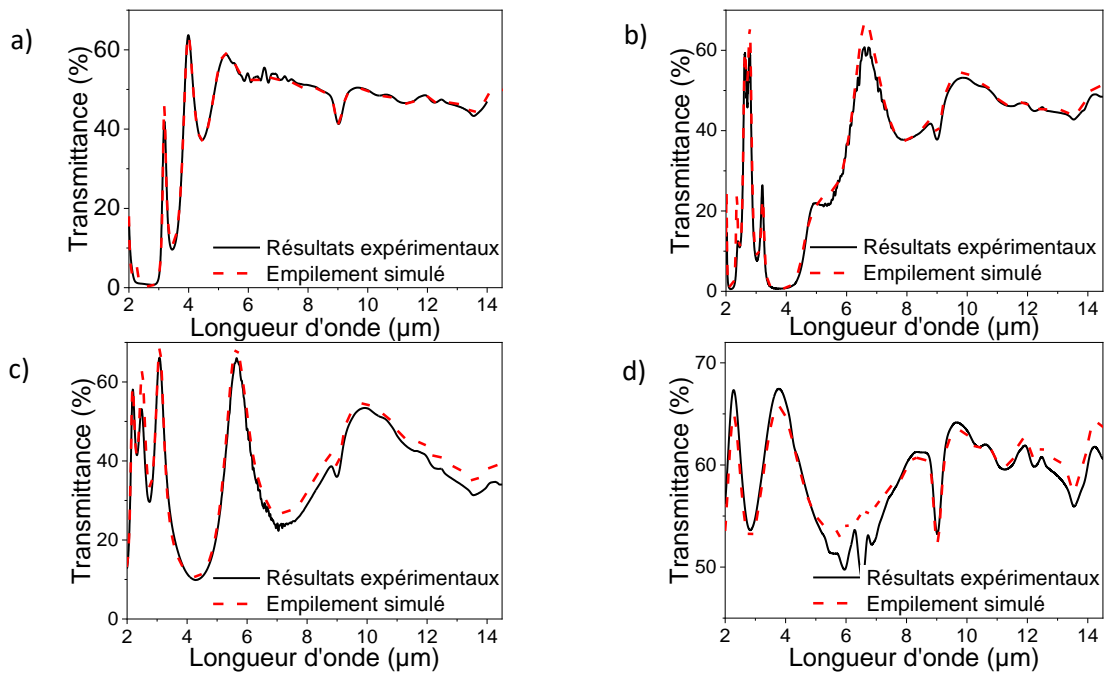
8,23  $\mu\text{m}$  d'épaisseur au total pour 9 couches minces. Dans la **Figure 128 c)**, nous observons un écart entre les résultats expérimentaux et l'empilement simulé dû aux incertitudes d'épaisseur optiques  $\delta(ne)$  et aux pertes optiques non quantifiées. Ce type de miroir utilisé dans les lasers à  $\text{CO}_2$  doit combiner un très haut seuil de réflectivité avec une absorption très faible, voire nulle, ce qui est un véritable défi dans le moyen infrarouge. La plupart des matériaux dans ce domaine spectral deviennent absorbants près de 10  $\mu\text{m}$ . Les miroirs ont déjà été étudiés par l'entreprise Kerdry, mais les pertes optiques et surtout l'absorption des matériaux ne permettaient pas de dépasser les 96% de réflectance. L'optimisation des conditions de dépôt du Germanium et la meilleure maîtrise des conditions de dépôt du ZnS nous ont permis d'atteindre 99% de réflexion. La difficulté de réalisation pour cet empilement vient de la réalisation en 2 étapes nécessaires, au vu des épaisseurs des couches minces à déposer, sans provoquer de pertes optiques trop importantes. Cet empilement du type miroir de Bragg nous a permis de vérifier l'absorbance des matériaux dans le domaine de 8  $\mu\text{m}$  à 14  $\mu\text{m}$  et de confirmer les capacités de réalisation d'empilement de couches minces avec plus de 5 couches minces de forte épaisseur.

Pour conclure sur les filtres optiques à nombre de couches minces intermédiaires, nous avons vérifié que nos procédures étaient fiables, robustes et répétables dans les domaines spectraux des courtes longueurs d'onde infrarouge (SWIR) de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  et des longues longueurs d'onde infrarouge (LWIR) de 8  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Dans chacun des cas présentés, nous avons observé l'accord entre les résultats expérimentaux et les simulations sur substrat fini et substrat semi-infini aux incertitudes d'épaisseur optiques  $\delta(ne)$  près. Nous avons pu aussi confirmer que la bonne maîtrise des conditions de dépôts nous permettait d'observer si les incertitudes ou les défauts d'un dépôt pouvaient venir du substrat de croissance. Nous avons démontré la capacité de nos procédures de dépôt de couches minces à produire des filtres optiques de qualité. Il ne nous reste qu'à étudier la réalisation de filtres optiques à grand nombre de couches minces pour finaliser l'étude des filtres optiques que ce soit en fonction du nombre de couches minces ou en fonction du domaine spectral d'activité.

### **3.4 Filtres optiques à grand nombre de couches minces**

Pour réaliser des fonctions optiques complexes, l'empilement de couches minces qui constitue le composant optique va voir son nombre de couches minces augmenter de manière importante. Les filtres optiques complexes conjuguent souvent plusieurs fonctions optiques. Un filtre dichroïque aura une fonction miroir ou absorbante et une fonction antireflet, tout comme un filtre multi passe-bande qui est la combinaison de plusieurs cavités Fabry-Perot.

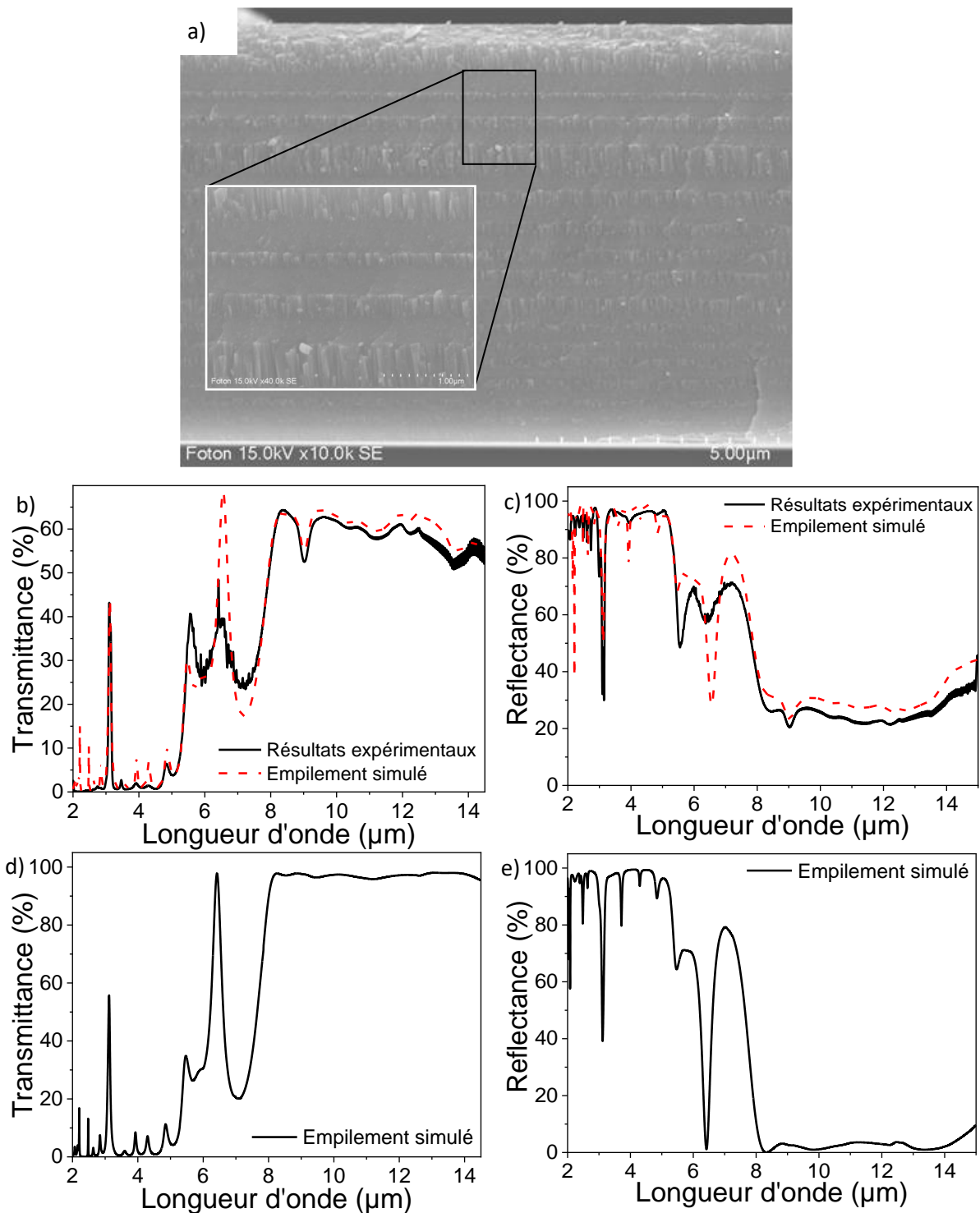
Avec les résultats obtenus pour des filtres optiques à nombre de couches minces intermédiaires dans les domaines 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  (**SWIR**) et 8  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  (**LWIR**), nous avons pu concevoir et réaliser un filtre dichroïque d'une trentaine de couches minces similaires à celui présenté dans le paragraphe 2.2 : *les étapes de conception d'un filtre optique, p.185*. Nous présentons la réalisation de ce filtre dichroïque miroir entre 2  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  et antireflet de 8  $\mu\text{m}$  à 14  $\mu\text{m}$  en Ge/ZnS composé de 29 couches minces.



**Figure 129 :** a) Spectre de transmittance de l'étape 1 du filtre dichroïque Ge/ZnS en 29 couches sur 1 face, b) Spectre de transmittance de l'étape 2 du filtre dichroïque Ge/ZnS en 29 couches sur 1 face, c) Spectre de transmittance de l'étape 3 du filtre dichroïque Ge/ZnS en 29 couches sur 1 face, d) Spectre de transmittance de l'étape 4 du filtre dichroïque Ge/ZnS en 29 couches sur 1 face

Les **Figure 129** a), b), c), et d) présentent le spectre de transmittance à chaque étape de réalisation du filtre dichroïque à 29 couches minces. Entre chaque étape, nous devons remettre l'enceinte à la pression atmosphérique pour recharger les creusets d'évaporation, effectuer les mesures optiques et disposer de nouveaux échantillons de Silicium de contrôle. La première étape est la réalisation des 12 premières couches minces. Cette première étape présentée sur la **Figure 129** a) montre des résultats expérimentaux en bon accord avec la simulation. La deuxième étape montrée par la **Figure 129** b) présente les résultats expérimentaux des 10 couches minces suivantes. La seconde étape montre aussi un bon accord entre la simulation de l'empilement et les résultats expérimentaux sur un substrat de Silicium de 650  $\mu\text{m}$  poli des deux faces. La troisième étape illustrée sur la **Figure 129** c) montre la réalisation des 6 couches minces suivantes, cette étape est, elle aussi, correcte expérimentalement. Enfin, la dernière étape présentée par la **Figure 129** d) présente une seule monocouche de ZnS de 1203 nm. Pour chacune des étapes, la simulation est en accord avec les résultats expérimentaux. Les deux premières étapes représentent des empilements à grand nombre de couches minces. Ces étapes confirment ce que nous avons observé dans les paragraphes précédents sur les empilements avec un nombre de couches minces supérieur ou égal à 10, ils sont fiables et maîtrisés que ce soit unitairement ou empilés les uns sur les autres. Les deux dernières étapes représentent les empilements à faible nombre de couches minces et nombre de couches minces intermédiaire. Comme pour les deux étapes précédentes, les résultats sont en accord avec ce que nous avons observé dans les paragraphes précédents pour ces deux types d'empilements. Un autre point remarquable, les étapes de dépôts sont fiables sur tout le domaine spectral de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Pour conclure, l'empilement total est en accord avec les résultats expérimentaux comme le montrent les **Figure 130**. Nous avons quand même observé un léger début de dérive de la réponse spectrale due aux incertitudes  $\delta(ne)$  et à la surévaluation des constantes optiques à partir de l'étape 2. Ces résultats démontrent que

les méthodes de contrôle de dépôt et la maîtrise du procédé de dépôt sont complémentaires et que l'amélioration de l'une doit aussi entraîner une amélioration de l'autre.



**Figure 130 :** a) Image MEB du filtre dichroïque Ge/ZnS en 29 couches minces sur une face du substrat de silicium, b) Spectre de transmittance  $T\%$  d'un filtre dichroïque Ge/ZnS en 29 couches minces sur un substrat de silicium, c) Spectre de réflectance  $R\%$  d'un filtre dichroïque Ge/ZnS en 29 couches minces sur un substrat de silicium, d) Spectre de transmittance  $T\%$  de l'empilement simulé sur un substrat de Silicium semi-infini, e) Spectre de réflectance  $R\%$  de l'empilement simulé sur un substrat de Silicium semi-infini

La **Figure 130 a)** présente le cliché MEB du filtre dichroïque pour une épaisseur totale de 9,12  $\mu\text{m}$ . Les **Figure 130 b)** et **c)** présentent les spectres de transmittance et de réflectance du filtre dichroïque déposé sur un substrat de silicium de 625  $\mu\text{m}$  d'épaisseur poli des deux faces. Les **Figure 130 d)** et **e)** présentent les simulations de l'empilement dichroïque de 29 couches minces sur des substrats semi-infinis. Nous pouvons remarquer que dans le spectre de réflectance du filtre présenté sur la **Figure 130 c)**, des franges d'absorption entre 2 et 5  $\mu\text{m}$  sont observables ainsi qu'un grand pic de transmission à 3,1  $\mu\text{m}$ . Les pics d'absorption sont dus à l'industrialisation du filtre optique vis-à-vis des 4 étapes nécessaires à sa réalisation. En effet, les étapes de dépôts produisent des dérives mineures qui, prisent indépendamment les unes des autres, ne sont que peu impactantes, vont s'accumuler et réduisent la qualité de l'empilement final. Le pic à 3,1  $\mu\text{m}$  est dû directement à la structure de l'empilement, l'ajout d'un seul motif, un couple Ge/ZnS, permettra de le faire disparaître. Ce pic de transmission est très sensible aux incertitudes d'épaisseur optiques  $\delta(ne)$  et aux pertes optiques non quantifiées. Dans les **Figure 130 b)** et **c)**, le pic est très bien résolu pour les spectres en transmission  $T\%$  alors qu'un décalage de 20 % du seuil de réflexion est visible sur les spectres en réflexion. Dans la globalité, l'accord est satisfaisant entre les résultats expérimentaux et les simulations pour ce filtre optique. Ces résultats ont été possibles grâce au contrôle rigoureux de chacune des étapes de dépôt du filtre dichroïque. La mise en place de procédé de remise en dépôt très strict et l'intégration de ces dérives dans la conception théorique de l'empilement de couches minces peuvent contrebalancer ces effets jusqu'à une certaine mesure. Nous avons réussi à relier les caractéristiques optiques des matériaux en monocouche avec les filtres optiques qui en sont composés. Nous avons pu observer l'importance des dérives d'épaisseur déposée  $\Delta e$  et d'indice de réfraction  $\Delta n$ .

Nous avons, au travers de la réalisation de ce filtre dichroïque de 29 couches minces, démontré la capacité de l'entreprise Kerdry à produire des empilements de couches minces à grand nombre de couches, fiables et robustes, dans le moyen infrarouge.

## **4 Conclusion**

- Dans ce Chapitre IV nous avons présenté la mise en application des couches minces étudiées dans le Chapitre III. Rappelons avant tout la méthodologie mise en place dans ce Chapitre. Nous avons classé les empilements multicouches en trois catégories, les empilements à faible nombre de couches minces  $p$  inférieurs à cinq couches minces, les empilements à nombre de couches minces intermédiaires  $p$  comprises entre 5 et 11 et les empilements à grand nombre de couches minces  $p$  supérieurs à 11 couches minces.
- Ensuite, pour étudier les empilements multicouches dans chacune des catégories précédentes, nous avons séparé le domaine spectral de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  en trois domaines, le **SWIR** de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ , le **MWIR** de 5  $\mu\text{m}$  à 8  $\mu\text{m}$  et le **LWIR** de 8  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Dans chaque domaine, nous avons réalisé des empilements pour étudier les effets de la mise en empilement.

Progressivement, nous avons observé que l'augmentation du nombre de couches minces de 2 à 11 était bien maîtrisée. Les constantes optiques optimisées et les améliorations des méthodes de dépôts étaient robustes et fiables et cela quel que soit le filtre optique dans le domaine de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Nous avons aussi pu observer d'autres effets majeurs comme la possibilité d'identifier l'impact d'un changement des procédés de dépôts sur la réponse spectrale d'un filtre optique au même type que l'effet sur une monocouche ou l'effet des défauts possibles d'un substrat sur le résultat final. Nous avons démontré que l'amélioration des conditions des dépôts des couches minces nous a permis



d'améliorer les réponses spectrales des filtres optiques réalisés avec ces films minces. Tous les filtres optiques réalisés nous ont permis de vérifier que les pertes optiques étaient faibles, voire négligeables, dans tout le domaine spectral de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Nous avons remarqué qu'aux limites des bandes d'absorption électronique et multiphonon, nous observions des diminutions des seuils de transmission ou réflexion de 1% à 4%. Enfin, nous avons pu vérifier que l'optimisation des constantes optiques du Germanium était fiable et répétable pour des couches minces de 90 nm à plus de 700 nm, fait que nous n'avions pas étudié lors de l'étude des constantes optiques du matériau.

Pour finir, nous avons pu réaliser un filtre dichroïque, empilement de plus de 20 couches minces sur tout le domaine de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$ . Les acquis des dépôts précédents, les bienfaits de l'optimisation des constantes optiques et les améliorations des méthodes de dépôt ont rendu la réalisation du filtre dichroïque correct et en accord pour une possible commercialisation.

# Conclusion générale

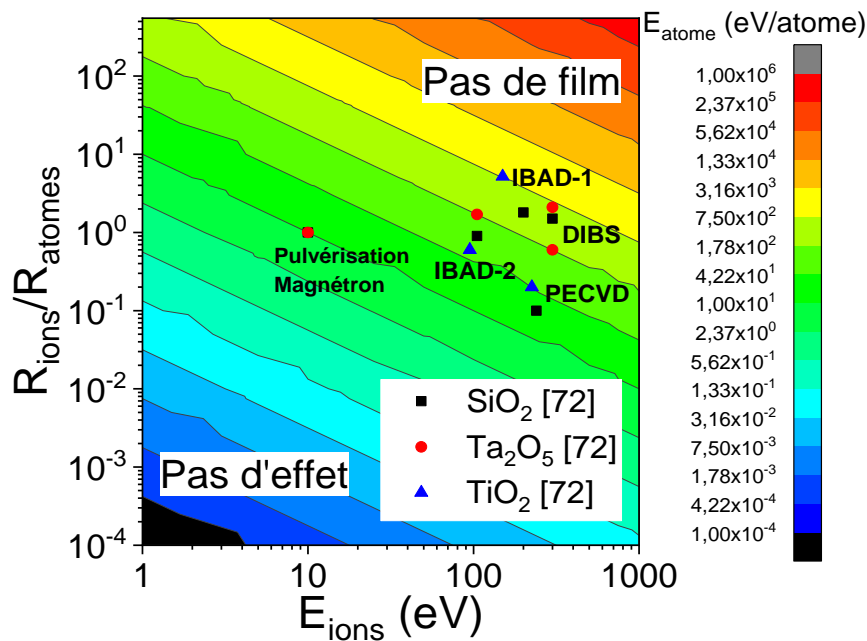
Actuellement, l'industrie des filtres optiques multicouches tend à se diriger vers des fonctions optiques de plus en plus complexes avec de multiples bandes d'activité spectrale sur des grandes largeurs spectrales qui peuvent être supérieures au micromètre. Cette tendance implique de disposer d'empilements de couches minces comportant de plus en plus de couches minces et d'une épaisseur totale de plus en plus grande, quel que soit le domaine spectral. Les industriels souhaitent aussi miniaturiser et alléger les composants optiques ce qui induit la mise en place de plusieurs fonctions optiques pour un même empilement de couches minces.

Ce projet de recherche s'est inscrit dans le cadre d'un contrat CIFRE entre l'entreprise Kerdry et l'institut FOTON (UMR CNRS 6082 - Université de Rennes 1). Les travaux exposés dans ce manuscrit de thèse présentent la recherche et la réalisation de filtres optiques multicouches dans le domaine spectral de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $15 \mu\text{m}$  notamment dans le moyen infrarouge. Ce domaine spectral est composé de plusieurs bandes spectrales de l'UV jusqu'à l'infrarouge.

L'obtention des nouveaux filtres optiques multicouches plus performants et plus robustes a fait émerger plusieurs problématiques. La première est de réussir à améliorer et optimiser les procédés de dépôts pour obtenir des couches minces de qualité supérieure. La deuxième problématique est le déploiement de nouveaux matériaux, pour avoir la possibilité de réaliser de nouveaux empilements optiques afin d'élargir l'offre de l'entreprise. Enfin, la dernière problématique est la réalisation des filtres optiques à grand nombre de couches minces pour couvrir tous les types de fonctions optiques possibles.

Dans le cadre de cette thèse, l'évaporation par faisceau d'électrons avec assistance ionique est utilisée sous vide ce qui implique de bien comprendre la dynamique des systèmes de mise sous vide avec le détail du système de pompage, des divers types de dégazages ou bien de la qualité d'atmosphère résiduelle et son impact sur les couches minces. L'atmosphère résiduelle va contaminer les monocouches et influencer sur leur coefficient d'extinction et l'absorption.

La couche mince est obtenue en évaporant une source solide par un bombardement électronique de forte puissance. La vapeur générée est caractérisée par une distribution d'énergie et de densité des atomes évaporés. Ces deux observables conditionnent la qualité des couches minces. De plus, pour améliorer les caractéristiques optiques, les couches minces subissent un bombardement ionique de compactage. Cette assistance ionique possède elle aussi une distribution d'énergie et de densité des ions propre. Les interactions de ces deux flux de particules au cours du transport et de la croissance vont aboutir à la couche mince. Dans le Chapitre II, nous avons estimé théoriquement l'ordre de grandeur de ces quatre observables pour mieux appréhender les capacités de notre procédé. Nous nous sommes rendus compte que l'énergie des atomes évaporés était faible et qu'elle serait problématique pour obtenir une couche mince avec des caractéristiques optiques et mécaniques intéressantes pour l'industrie. Pour remédier à cela, l'assistance ionique de compactage va apporter une part de l'énergie manquante lors de la croissance. Cet apport va directement influencer sur la mobilité des atomes à la surface de croissance et améliorer la croissance de la couche mince. Nous avons illustré cette efficacité de procédé de dépôt avec assistance ionique grâce à la **Figure A**.



**Figure A** : Évolution de l'énergie par atome déposé en fonction de la variation des taux d'arrivée des ions, des atomes évaporés et de l'énergie des ions  $E_i$  [214] [222].

Dans le Chapitre III, nous avons présenté l'étude des conditions de dépôt des couches minces pour obtenir l'indice de réfraction le plus haut possible et le coefficient d'extinction le plus faible possible quelle que soit l'épaisseur des couches minces. Nous avons d'abord étudié les procédures de dépôts du Germanium et du Sulfure de Zinc pour les améliorer et pour les optimiser. Nous avons pu corriger l'excès de dépôt d'épaisseur de Germanium au fur et mesure que la hauteur de source diminuait et nous avons augmenté l'épaisseur totale, de  $1,2 \mu\text{m}$  à  $3,6 \mu\text{m}$ , de Sulfure de Zinc déposable par dépôt. Ces améliorations permettent de réduire les erreurs et le nombre d'étapes de dépôt.

Par la suite, nous avons étudié le déploiement des fluorures  $\text{MgF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ . Les dépôts de ces matériaux à basse température ont présenté deux faits importants. Premièrement, le manque d'énergie dans le bilan de croissance des monocouches se voit directement sur la tenue mécanique des matériaux. Malgré un indice de réfraction en accord avec la littérature, les deux fluorures ont démontré une forte tendance au décollement et à la fissuration. Deuxièmement, nous avons aussi observé que l'assistance ionique de compactage avait un effet positif sur l'indice de réfraction et l'adhérence au fur et à mesure que la densité de courant d'ions augmentait. Nous avons alors conclu que les deux fluorures avaient une faible adhérence et un bon indice de réfraction et que ces deux faits étaient directement dépendants de l'énergie disponible lors de la croissance.

Ensuite, nous avons mené une première étude sur les constantes optiques du Germanium en fonction de deux paramètres de dépôts principaux : la vitesse de dépôt et l'épaisseur. Lors de cette étude de criblage, nous avons décomposé l'étendue des vitesses de dépôt et de l'épaisseur en trois catégories chacune. Nous avons remarqué que les caractéristiques optiques avaient un comportement non monotone avec l'augmentation de l'épaisseur physique de  $300 \text{ nm}$  à plus de  $1 \mu\text{m}$ , mais aussi avec l'augmentation de la vitesse de dépôt de  $3$  à  $15 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous avons observé qu'aux faibles épaisseurs de monocouches de Germanium, les caractéristiques optiques sont dispersées. Puis, avec l'augmentation de l'épaisseur, elles se stabilisent. Pour la vitesse de dépôt, nous avons remarqué une variation instable des constantes optiques qui est souvent le signe d'interactions plus complexes entre les paramètres de

dépôt. Nous avons conclu que le système de dépôt d'une couche mince est multivariant et que d'autres paramètres interagissaient avec les deux premiers que nous venions de cribler.

Nous avons alors poursuivi nos travaux avec l'étude des constantes optiques en fonction des conditions de dépôt par la méthode du plan d'expériences. Elle permet d'étudier et d'analyser les systèmes multiparamètres (méthode d'étude et d'analyse multivariante). Nous avons élaboré un plan d'expériences qui a permis d'étudier quatre paramètres de dépôt : la vitesse de dépôt, le vide avant dépôt, la pression de dépôt et la densité de courant d'ions de l'assistance ionique (IAD). Nous avons fixé la température à 150 °C et l'épaisseur à 640 nm. Les procédures de dépôt étant destinées à la production, nous ne pouvions pas chauffer les pièces des clients de manière importante. L'épaisseur de 640 nm est suffisante pour permettre l'extraction des constantes optiques grâce à la méthode des enveloppes de Swanepoel avec une bonne précision.

Ce plan d'expériences constitué de 30 essais nous a permis de rendre compte de plusieurs faits intéressants. Nous avons observé une très forte interaction entre le flux d'atomes évaporés et le flux d'ions de compactage et nous avons conclu que si l'on modifie le premier flux il faut ajuster le second flux. Nous avons remarqué que les deux paramètres de pression avaient un effet négatif et direct sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Le test de validation à la fin du plan d'optimisation nous a permis de confirmer l'efficacité d'une telle méthode et d'obtenir un jeu de conditions de dépôt optimisées pour le Germanium que nous avons utilisé dans le Chapitre IV pour la mise en empilement.

L'évolution des conditions de dépôt du Germanium avant et après les optimisations est résumée dans le **Tableau A** :

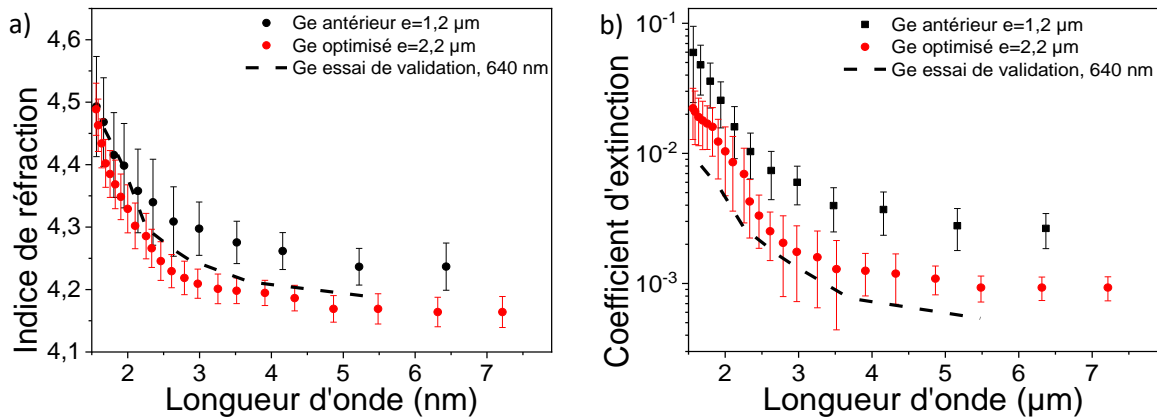
**Tableau A** : Récapitulatifs des conditions de dépôt du Germanium avant et après optimisation.

Paramètres	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Vide avant dépôt ( $10^{-6}$ mbar)	Pression de dépôt ( $10^{-4}$ mbar)	IAD ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Valeurs optimisées	8	0,70	0,50	0,65
Valeurs antérieures	10	1 à 3	1 à 2	0,25-0,45

Le **Tableau A** montre plusieurs points importants :

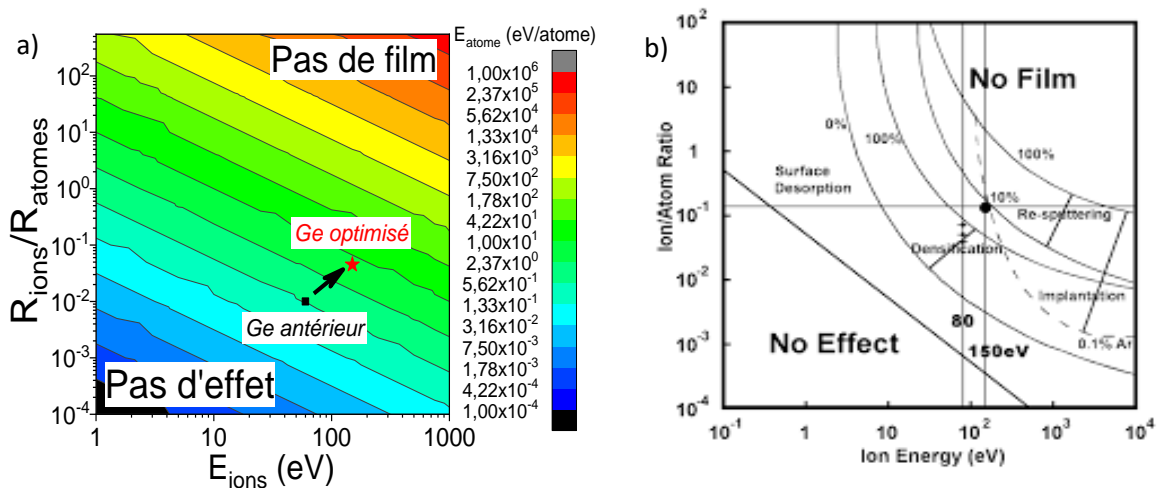
- Les deux paramètres de pression ont été réduits de plus d'un facteur 2, ce qui est en accord avec l'hypothèse de réduction de la dissipation de l'énergie des flux d'atomes évaporés et d'ions lors du transport dans l'enceinte.
- La vitesse de dépôt a été réduite de 20% et l'IAD a été augmentée de 40%, ceci en accord avec l'interaction forte de ces deux paramètres. La réduction de la vitesse de dépôt a réduit le nombre d'atomes évaporés ainsi que leurs énergies alors que l'on a augmenté le nombre d'ions de compactage et leurs énergies.

Ces observations vont de pair avec les améliorations des constantes optiques du Germanium résumées dans la **Figure B** :



**Figure B** : Indice de réfraction a) et coefficient d'extinction b) des monocouches de Germanium de 650 nm à 2,2 μm en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

En réduisant la pression dans l'enclume et en augmentant le ratio du flux d'ions sur le flux d'atomes évaporés ainsi que l'énergie par atome déposés, nous avons optimisé les constantes optiques. Nous avons réduit l'absorption du matériau ainsi que l'indice de réfraction, ce fait est en accord avec l'objectif de ces travaux de thèse, obtenir l'indice de réfraction  $n$  le plus haut possible avec le coefficient d'extinction  $k$  le plus faible possible. Sur la **Figure C**, nous avons pu déplacer la zone de réalisation de notre matériau dans la zone de densification du graphique ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux. Nous avons réduit le coefficient d'extinction de 40%.



**Figure C** : a) Évolution de l'énergie par atome déposé en fonction de la variation des taux d'arrivée des ions et des atomes évaporés, b) Effet d'un faisceau d'ions en fonction de l'énergie des ions et du ratio flux ions sur flux atomes à la surface de croissance de couche mince [310]

Grâce à la **Figure C**, on peut rendre compte de l'efficacité de l'évaporation par faisceau d'électrons avec assistance ionique de compactage avec la comparaison des deux **Figures C** a) et b). Dans le Chapitre III, nous avons répondu à plusieurs objectifs de ces travaux de thèse. Nous avons mis en place plusieurs améliorations des procédures de dépôt des couches minces pour réduire les incertitudes sur les épaisseurs lors des dépôts. Nous avons déployé de nouveaux matériaux comme le  $MgF_2$  et  $BaF_2$  avec des bonnes conclusions sur les constantes optiques, cependant des améliorations sont encore nécessaires sur la tenue mécanique et le vieillissement. Enfin, nous avons mis en place un plan d'expériences pour étudier et optimiser les constantes optiques en fonction des paramètres de dépôt. Le plan d'expériences a montré son efficacité et sa justesse pour traiter l'optimisation des matériaux. Avec un ensemble de conditions de dépôt optimisées pour le Germanium, nous avons réalisé un test de validation concluant comme présenté dans le **Tableau A** et sur la **Figure B**. La méthode

des plans d'expériences pourra ainsi être déployée pour étudier d'autres matériaux comme le ZnS ou le TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> présents dans la base de données de l'entreprise Kerdry.

Avec les améliorations des procédures de dépôts des couches minces et l'optimisation des conditions de dépôt pour obtenir des couches minces de Germanium, de ZnS, de MgF<sub>2</sub> et le BaF<sub>2</sub> nous avons pu étudier la mise en empilement des matériaux. Nous avons divisé l'étude de la mise en empilement en plusieurs catégories selon le domaine spectral et le nombre de couches minces. Nous avons séparé l'étendue spectrale en trois domaines le SWIR de 2 à 5 μm, le MWIR de 5 à 8 μm et le LWIR de 8 à 15 μm. Nous avons aussi divisé la mise en empilement en fonction de l'augmentation du nombre de couches minces avec les empilements à faible nombre de couches minces  $p$  inférieurs à 5, les empilements à nombre de couches minces intermédiaires  $p$  compris entre 5 et 11, et les empilements à grand nombre de couches minces  $p$  supérieur à 11.

Chacune des étapes de cette étude nous a permis de vérifier l'efficacité des améliorations et des optimisations des conditions de dépôt. Nous avons aussi pu confirmer la faisabilité de plusieurs filtres optiques proposés dans le catalogue de l'entreprise Kerdry.

Nous avons, dans un premier temps, réalisé des filtres antireflets sur la totalité du domaine spectral à faible nombre de couches minces. Nous avons réalisé un empilement antireflet de 3 μm à 5 μm Ge/ZnS en quatre couches minces et un antireflet de 8 à 14 μm Ge/ZnS en deux couches. Les empilements théoriques et expérimentaux étaient en accord que ce soit pour les épaisseurs des couches minces ou entre les spectres simulés et expérimentaux. Nous avons ensuite réalisé des empilements antireflets dans le domaine 1 à 5 μm constitués de ZnS/MgF<sub>2</sub> et ZnS/BaF<sub>2</sub>. Sur le plan optique, nous avons eu des résultats en accord entre la simulation et les résultats expérimentaux contrairement aux tenues mécaniques et aux vieillissements qui restent à améliorer. Nous nous sommes rendus compte que les fluorures étaient très sensibles au déficit d'énergie lors de la croissance en couche mince et cela au travers des paramètres de dépôts comme la température du substrat ou de l'efficacité de l'IAD.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des empilements avec un nombre de couches minces intermédiaires sur le domaine spectral de 2 μm à 14 μm. Un empilement antireflet de 2 μm à 5 μm Ge/ZnS en 11 couches minces, un empilement antireflet de 10 couches minces de Ge/ZnS de 8 μm à 14 μm sur des substrats en verre de chalcogénure et un miroir Ge/ZnS à 10,6 μm en 9 couches minces ont été conçus et réalisés. Pour ces trois filtres, nous avons observé, que malgré l'augmentation du nombre de couches minces et de l'épaisseur totale de l'empilement, jusqu'à 8,2 μm pour le miroir, les résultats expérimentaux correspondaient à la simulation.

Enfin, nous avons réalisé un filtre optique à grand nombre de couches minces de 2 μm à 14 μm. Dans les premiers paragraphes du Chapitre IV, nous avons présente les étapes de conception et de réalisation d'un filtre dichroïque de plus de vingt couches minces. Nous avons déposé cet empilement en 4 étapes et nous avons contrôlé tout au long de la procédure la correspondance entre les épaisseurs des couches, les spectres de transmittance et de réflectance théoriques et les spectres de transmittance et de réflectance expérimentaux.

Nous avons obtenu une correspondance satisfaisante entre les empilements théoriques et expérimentaux réalisés dans ce Chapitre. Nous avons testé la robustesse des améliorations et optimisations que nous avons déployées pour les matériaux lors de la mise en empilement. Dans ce Chapitre, nous avons répondu à deux objectifs de ces travaux de thèse : la vérification de la mise en

empilements des matériaux améliorés et optimisés avec une augmentation progressive du nombre de couches mince sur le domaine spectral de 2  $\mu\text{m}$  à 14  $\mu\text{m}$ , mais aussi le développement d'un nouveau produit pour l'entreprise Kerdry.

Les perspectives se séparent en deux catégories : Les perceptives pour les matériaux en monocouches sont les suivantes :

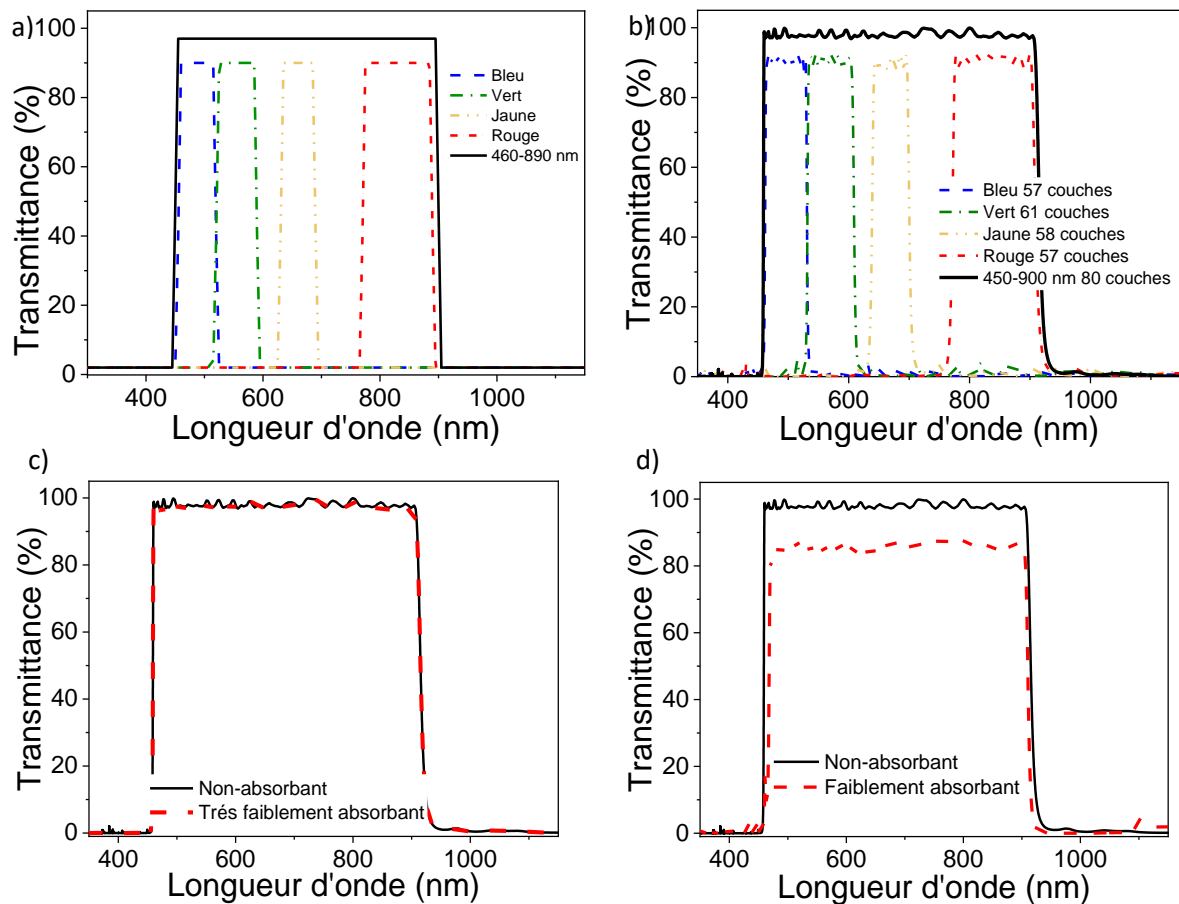
- Nous avons évoqué la possibilité de remplacer les matériaux  $\text{MgF}_2$  et le  $\text{BaF}_2$  à très bas indice de réfraction  $n$  inférieur 1,6 dans le moyen infrarouge par des matériaux composites comme l'IR-F625, matériau composé d'Y-Ba-fluorure ou l'IR-F900. Encapsuler les couches minces de  $\text{MgF}_2$  et le  $\text{BaF}_2$  par des couches de ZnS ou de Germanium très fine est une autre approche pour conserver les propriétés optiques, améliorer la tenue mécanique et réduire le vieillissement.

- Nous avons observé que la méthode des plans d'expériences était une bonne procédure pour étudier et optimiser les constantes optiques des matériaux en fonction des paramètres de dépôt. Les résultats obtenus pour le Germanium peuvent être étendus à d'autres matériaux comme le silicium en déployant le même plan d'expérience. Pour des matériaux qui possèdent plusieurs éléments dans leurs compositions chimiques comme le ZnS ou les oxydes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$ , l'utilisation des plans d'expériences devra prendre en compte la décomposition et la différence de vitesse de dépôt entre les diverses composantes lors de l'évaporation. L'intérêt des plans d'expériences réside dans l'obtention systématique de conditions de dépôt optimisées pour chaque matériau et ensuite tester la mise en empilements des matériaux.

Les perspectives pour les filtres optiques multicouches sont les suivantes :

- La méthode d'étude de la mise en multicouche des matériaux dans le moyen infrarouge peut être étendue au domaine UV-visible-proche infrarouge avec en exemple la conception de plusieurs filtres antireflet à grand nombre de couches minces dans le domaine spectral 0,3  $\mu\text{m}$  de 2  $\mu\text{m}$ .

En parallèle des travaux de réalisation des filtres optiques dans le moyen infrarouge, nous avons réalisé des études de simulation pour les filtres optiques à grand nombre de couche dans le domaine UV-visible-proche infrarouge en reprenant la procédure de mise en empilement développé dans le Chapitre IV. Nous avons étudié des filtres optiques passe-bande répartis de la manière suivante : quatre filtres passe-bande en  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dans le bleu, le vert, le jaune et le rouge et un filtre à large passe bande sur tout le domaine spectral de 450 à 900 nm. Ils sont présentés dans les Figures D. Nous avons observé les qualités optiques des 5 empilements optiques présentés sur les Figures D a) et b), elles tendent à fortement baisser avec une faible variation du coefficient d'extinction  $k$  des deux matériaux en  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  de quelque  $10^{-4}$  à quelque  $10^{-3}$ . À l'exemple des Figures D c) et d), il faut aussi ajouter toutes les autres pertes optiques dues aux procédés de réalisation des empilements de couches minces, comme celles produites par la diffusion de surface due à la rugosité, l'absorption aux interfaces due aux impuretés, ou bien due à la limitation du nombre de couches minces déposables par essai, qui est de l'ordre de quelques dizaines de couches minces par procédure de dépôt. Cette limitation du nombre de couches minces disponibles est principalement technologique, car les sources utilisées pour réaliser le dépôt s'usent relativement vite en évaporation sous vide par faisceau d'électrons.



**Figure D :** a) Spécification en transmission  $T\%$  des filtres passe-bande en  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  de 400 à 900 nm à grand nombre de couches, b) Simulation des spectres de transmission  $T\%$  avec Essential Macleod© des empilements en  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  de à grand nombre de couches non-absorbantes sur un substrat de BK7 semi-infini, c) et d) Simulation spectres de transmission  $T\%$  avec Essential Macleod© d'un empilement large passe-bandes en  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  de 400 à 900 nm à grand nombre de couches minces non-absorbantes, très faiblement absorbantes et faiblement absorbantes sur un substrat de BK7 semi-infini.

À l'image des expériences réalisées dans le domaine du moyen infrarouge avec les matériaux Germanium et ZnS, pour étudier la mise en multicouche du  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , il faut d'abord étudier un filtre optique avec le plus faible nombre de couches dans une zone de transparence des matériaux bien maîtrisés. Alors logiquement, pour étudier la mise en empilement  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , le filtre optique dans le rouge (790-900 nm) de 57 couches minces est un bon premier candidat. L'empilement de 57 couches minces est réalisable en trois étapes de 19 couches minces de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  avec bien sûr en amont une étude d'optimisation des conditions de dépôts du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{SiO}_2$  par le biais d'un plan d'expériences pour obtenir les constantes optiques les plus fiables possibles.





## Bibliographie du Chapitre I

- [1] Fan, B., M. Suzuki, et al. (2006). "Ion-assisted deposition of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  multilayers for mass production." *Applied Optics* 45(7): 1461-4.
- [2] Palade, C., I. Dascalescu, et al. (2017). Photosensitive  $\text{GeSi}/\text{TiO}_2$  multilayers in VIS-NIR. 2017 International Semiconductor Conference (CAS).
- [3] Poortmans, J. and V. Arkhipov (2006). *Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization and Applications*.
- [4] Macleod, H. A. (2018). *Thin-Film Optical Filters*, 5e éd., Introduction : 1.2 Thin-Film Filters, p.5, NW: Taylor and Francis Group.
- [5] Willey, R. R. (2011). *Practical Design of Optical Thin Films*, Willey Optical.
- [6] Stojcevski, D. (2016). Développement d'un contrôle optique multicritère : application à la détermination d'indice in situ, Ecole Centrale Marseille.
- [7] B. Osting, «Bragg structure and the first spectral gap,» *Applied Mathematics Letters*, vol. 25, p. 1926–1930, 2012
- [8] Nguyen, K. N. (2012). Étude et caractérisation des propriétés d'absorption électromagnétique du Silicium micro/nano-structure.
- [9] Tutashkonko, S. (2013). Elaboration du Ge mésoporeux et étude de ses propriétés physico-chimiques en vue d'applications photovoltaïques.
- [10] Tajik, N., M. H. Ehsani, et al. (2018). "Effect of GLAD technique on optical properties of ZnS multilayer antireflection coatings." *Materials Research Bulletin* 100: 265-274.
- [11] Maudet, F. (2015). Élaboration de nouveaux traitements optiques hautes performances grâce à l'utilisation de la croissance en incidence rasante : 34.
- [12] Leem, J. W., D.-H. Jun, et al. (2013). "Single-material zinc sulfide bi-layer antireflection coatings for GaAs solar cells." *Optics Express* 21: A821-A828.
- [13] Cobo Santamaria, S. (2007). Dépôt en couches minces et nano-structuration de complexes bistables à transition de spin et à transfert de charge : Elaboration et propriétés physiques : 1 vol. (183 p.)
- [14] Lazzarino, F. (2005). Étude et caractérisation des films minces lors du procédé de lithographie par nano-implosion, Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- [15] Kaminska, K., M. Suzuki, et al. (2004). "Simulating structure and optical response of vacuum evaporated porous rugate filters." *Journal of Applied Physics* 95(6): 3055-3062.
- [16] Bovard, B. G. (1993). "Rugate filter theory: an overview." *Applied Optics* 32(28) : 5427-5442.
- [17] Abelès, F. (1948). "Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés." *Ann. Phys.* 12(5) : 596-640.
- [18] Abelès, F. (1950). "La détermination de l'indice et de l'épaisseur des couches minces transparentes." *J. Phys. Radium* 11(7) : 310-314.
- [19] Abelès, F. (1950). "La théorie générale des couches minces." *J. Phys. Radium* 11(7) : 307-309.

- [20] Griesmann, U. (2015). "A Thin Film Multilayer Toolbox for Octave and MATLAB." from <https://github.com/ulfagri/tftb-toolbox>.
- [21] Larouche, S. (2007). "OPENFILTERS." <https://www.polymtl.ca/larfis/en/links>.
- [22] Poelman, D. and P. F. Smet (2003). "Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review." *Journal of Physics D : Applied Physics* 36(15) : 1850-1857.
- [23] Optics, E. (2019). "Verre Optique." from <https://www.edmundoptics.fr/resources/application-notes/optics/optical-glass/>.
- [24] Swanepoel, R. (1983). "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon." *Journal of Physics E : Scientific Instruments* 16(12) : 1214-1222.
- [25] Swanepoel, R. (1985). "Determining refractive index and thickness of thin films from wavelength measurements only." *Journal of the Optical Society of America A* 2(8) : 1339-1343.
- [26] E. Ghodsi, F. (2005). "Determination of the optical constants and thickness of semitransparent thin films using successive interference fringes of transmission spectra." *Surface Review and Letters (SRL)* 12 : 425-431.
- [27] Poelman, D. and P. F. Smet (2003). "Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review." *Journal of Physics D : Applied Physics* 36(15) : 1850-1857.
- [28] Minkov, D. A. (1989). "Method for determining the optical constants of a thin film on a transparent substrate." *Journal of Physics D : Applied Physics* 22(1) : 199-205.
- [29] Manley, P., G. Yin, et al. (2014). "A method for calculating the complex refractive index of inhomogeneous thin films." *Journal of Physics D : Applied Physics* 47(20) : 205301.
- [30] J.P Borgogno, P. Roche, G. Albrand, (1987) "Un modèle de couche inhomogène valable dans un large domaine spectral et pour une incidence quelconque." *Thin Solid Films* 146(12) : 145-154.
- [31] del Pozo, J. M. and L. Diaz (1992). "A comparison of methods for the determination of optical constants of thin films." *Thin Solid Films* 209(1) : 137-144.
- [32] Pekker, D. and L. Pekker (2003). "A method for determining thickness and optical constants of absorbing thin films." *Thin Solid Films* 425(1) : 203-209.
- [33] Mouchart, J., G. Lagier, et al. (1985). "Determination des constantes optiques n et k de matériaux faiblement absorbants." *Applied Optics* 24(12) : 1808-1814.
- [34] Shaaban, E., I. S. Yahia, et al. (2012). "Validity of Swanepoel's Method for Calculating the Optical Constants of Thick Films." *Acta Physica Polonica A* 121 : 628-635.
- [35] Szczyrbowski, J. and A. Czapla (1979). "On the determination of optical constants of films." *Journal of Physics D : Applied Physics* 12(10) : 1737-1751.
- [36] Manificier, J. C., J. Gasiot, et al. (1976). "A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film." *Journal of Physics E : Scientific Instruments* 9(11) : 1002-1004.
- [37] Djuricic, A. B., T. Fritz, et al. (2000). "Improved method for determination of optical constants of organic thin films from reflection and transmission measurements." *Applied Optics* 39(7) : 1174-1182.
- [38] Li, X., C. Wang, et al. (2016). "A New Method for Determining the Optical Constants of Highly Transparent Solids." *Applied Spectroscopy* 71(11) : 70-77.
- [39] Mathar, R. (2006). "Refractive Index of Humid Air in the Infrared: Model Fits." *J. Opt. A : Pure Applied Opt.* 9 : 470-476.

- [40] Marquez, E., J. Ramirez-Malo, et al. (1992). "Calculation of the thickness and optical constants of amorphous arsenic sulphide films from their transmission spectra." *Journal of Physics D : Applied Physics* 25(3): 535-541.
- [41] Forouhi, R. and I. Bloomer (1986). "Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics." *Physical review. B, Condensed matter* 34 : 7018-7026.
- [42] Gao, L., F. Lemarchand, et al. (2011). "Comparison of different dispersion models for single layer optical thin film index determination." *Thin Solid Films* 520(1) : 501-509.
- [43] Goh, E. S. M., T. P. Chen, et al. (2010). "Thickness effect on the band gap and optical properties of Germanium thin films." *Journal of Applied Physics* 107(2) : 024305.
- [44] Kramers, H. A. (1927). *La diffusion de la lumière par les atomes. Atti del Congresso Internazionale dei Fisici. Como. 2* : 545-557.
- [45] Kronig, R. d. L. (1926). "On the Theory of Dispersion of X-Rays." *Journal of the Optical Society of America* 12(6) : 547-557.
- [46] Born, M. and E. Wolf (1999). *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*.
- [47] Atchison, D. A. and G. Smith (2005). "Chromatic dispersions of the ocular media of human eyes." *Journal of the Optical Society of America A* 22(1) : 29-37.
- [48] White, H. E. and F. A. Jenkins (1976). *Fundamentals of Optics, The McGraw-Hill Companies*.
- [49] Tatian, B. (1984). "Fitting refractive-index data with the Sellmeier dispersion formula." *Applied Optics* 23(24) : 4477-4485.
- [50] Liddell, H. M. (1974). "Theoretical determination of the optical constants of weakly absorbing thin films." *Journal of Physics D : Applied Physics* 7(11) : 1588-1596.
- [51] Ritter, E. (1981). "Properties of optical film materials." *Applied Optics* 20(1) : 21-25.
- [52] Traylor Kruschwitz, J. D. and W. T. Pawlewicz (1997). "Optical and durability properties of infrared transmitting thin films." *Applied Optics* 36(10) : 2157-2159.
- [53] Pellicori, S. F. and C. L. Martinez (2011). "UV optical properties of thin film oxide layers deposited by different processes." *Applied Optics* 50(28) : 5559-5566.
- [54] Lyngnes, O. (2009). *Characterization of Ion Beam Sputtered Optical Thin Film Materials for Use at Infrared Wavelengths Interference Coatings, Optical Society of America*
- [55] Melnikaitis, A., T. Tolenis, et al. (2011). "Characterization of zirconia and niobia silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering." *Applied Optics* 50(9): C188-C196.
- [56] Thielsch, R., A. Gatto, et al. (2002). "A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and HfO<sub>2</sub> single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition." *Thin Solid Films* 410(1): 86-93.
- [57] Field, E., J. Bellum, et al. (2016). *Laser Damage Comparisons of Broad-Bandwidth, High-Reflection Optical Coatings Containing TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, or Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> High Index Layers*.
- [58] Zukic, M., D. G. Torr, et al. (1990). "Vacuum ultraviolet thin films. 1: Optical constants of BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> thin films." *Applied Optics* 29(28) : 4284-4292.

- [59] Gao, L., F. Lemarchand, et al. (2013). "Refractive index determination of SiO<sub>2</sub> layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs." *Journal of the European Optical Society - Rapid publications* 8.
- [60] Pellicori, S. F. and C. L. Martinez (2011). "UV optical properties of thin film oxide layers deposited by different processes." *Applied Optics* 50(28) : 5559-5566.
- [61] Narasimha Rao, K. and S. Mohan (1989). "Influence of substrate temperature and post-deposition heat treatment on the optical properties of SiO<sub>2</sub> films." *Thin Solid Films* 170(2) : 179-184.
- [62] Kischkat, J., S. Peters, et al. (2012). "Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride." *Applied Optics* 51(28) : 6789-6798.
- [63] Niederwald, H. r., S. Laux, et al. (1999). "Ion-assisted deposition of oxide materials at room temperature by use of different ion sources." *Applied Optics* 38(16) : 3610-3613.
- [64] Lee, C.-C. and S.-L. Ku (2010). "Infrared interference coating by use of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> films with ion-assisted deposition." *Applied Optics* 49(3) : 437-441.
- [65] Alvisi, M., G. De Nunzio, et al. (1999). "Deposition of SiO<sub>2</sub> films with high laser damage thresholds by ion-assisted electron-beam evaporation." *Applied Optics* 38(7) : 1237-1243.
- [66] Gallais, L., H. Krol, et al. (2007). "Laser damage resistance of silica thin films deposited by Electron Beam Deposition, Ion Assisted Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering." *Thin Solid Films* 515(7) : 3830-3836.
- [67] Liu, W.-J., X.-J. Guo, et al. (2005). "The study of optical and microstructural evolution of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films by plasma ion assisted deposition method." *Surface and Coatings Technology* 196(1) : 69-75.
- [68] Pimenta, S., S. Cardoso, et al. (2015). "Design and fabrication of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and MgO/TiO<sub>2</sub> based high selective optical filters for diffuse reflectance and fluorescence signals extraction." *Biomedical Optics Express* 6(8): 3084-3098.
- [69] Bhatt, V. and S. Chandra (2007). "Silicon dioxide films by RF sputtering for microelectronic and MEMS applications." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 17 : 1066-1077.
- [70] Wang, X., H. Masumoto, et al. (1999). "Microstructure and optical properties of amorphous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films synthesized by helicon plasma sputtering." *Thin Solid Films* 338(1) : 105-109.
- [71] Bischoff, M., T. Nowitzki, et al. (2014). "Postdeposition treatment of IBS coatings for UV applications with optimized thin-film stress properties." *Applied Optics* 53(4) : A212-A220.
- [72] Souche, D., A. Brunet-Bruneau, et al. (1998). "Visible and infrared ellipsometry study of ion assisted SiO<sub>2</sub> films." *Thin Solid Films* 313-314 : 676-681.
- [73] Thielsch, R. and N. Kaiser (2001). *Mechanical stress, and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the DUV spectral region. Optical Interference Coatings, Banff, Optical Society of America.*
- [74] Fang, M., D. Hu, et al. (2010). "Evolution of stress in evaporated silicon dioxide thin films." *Chinese Optics Letters* 8(1) : 119-122.
- [75] Robic, J. Y., H. Leplan, et al. (1996). "Residual stress in silicon dioxide thin films produced by ion-assisted deposition." *Thin Solid Films* 290-291 : 34-39.
- [76] Flory, F., G. Albrand, et al. (1986). "Optical Study of The Growth of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> Layers Obtained by Ion Assisted Deposition." *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering.*

- [77] Bendavid, A. and P. Martin (2014). "Review of thin film materials deposition by the filtered cathodic vacuum arc process at CSIRO." *Journal of the Australian Ceramic Society* 50 : 86.
- [78] Atanassov, G., J. Turlo, et al. (1999). "Mechanical, optical and structural properties of TiO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> thin films deposited by plasma ion assisted deposition." *Thin Solid Films* 342(1) : 83-92.
- [79] Alvarez-Herrero, A., A. J. Fort, et al. (1999). "Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on TiO<sub>2</sub> layers optical properties." *Thin Solid Films* 349(1) : 212-219.
- [80] Chen, T., C. Luo, et al. (2011). "Effect of Ion Beam Bombarding on Stress in TiO<sub>2</sub> Thin Films." *Physics Procedia* 18 : 136-142.
- [81] Lee, C.-C., H.-C. Chen, et al. (2005). "Effect of thermal annealing on the optical properties and residual stress of TiO<sub>2</sub> films produced by ion-assisted deposition." *Applied Optics* 44(15) : 2996-3000.
- [82] Yokota, K., K. Nakamura, et al. (2002). "Preferential orientation of high permittivity TiO<sub>2</sub> deposited on Si wafers by an IBAD technique." *Surface and Coatings Technology* 158-159 : 573-576.
- [83] Bhattacharyya, D., N. K. Sahoo, et al. (2000). "Spectroscopic ellipsometry of TiO<sub>2</sub> layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation." *Thin Solid Films* 360(1) : 96-102.
- [84] Leprince-Wang, Y., D. Souche, et al. (2000). "Relations Between the Optical Properties and the Microstructure of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Ion-Assisted Deposition." *Thin Solid Films* 359 : 171-176.
- [85] Yao, J., C. Xu, et al. (2009). "Effects of deposition rates on laser damage threshold of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> high reflectors." *Applied Surface Science* 255 : 4733-4737.
- [86] Linsbod, R., E. Ritter, et al. (2003). "Evaluation of the oxidation of TiO<sub>2</sub> films during reactive evaporation of Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> and during exposure of the films to the atmosphere." *Applied Optics* 42(22) : 4580-4583.
- [87] Lehmann, H. W. and K. Frick (1988). "Optimizing deposition parameters of electron beam evaporated TiO<sub>2</sub> films." *Applied Optics* 27(23) : 4920-4924.
- [88] Selhofer, H., E. Ritter, et al. (2002). "Properties of titanium dioxide films prepared by reactive electron-beam evaporation from various starting materials." *Applied Optics* 41(4): 756-762.
- [89] Ohring, M. (2001). *Materials Science of Thin Films*. Materials Science of Thin Films. A. Press : 101.
- [90] Li, C., Z. Zheng, et al. (2000). "TiO<sub>2-x</sub> films prepared by ion beam assisted deposition." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 169 : 21-25.
- [91] Lin, S.-S., S.-C. Chen, et al. (2009). "TiO<sub>2</sub> nanoceramic films prepared by ion beam assisted evaporation for optical application." *Ceramics International* 35(4) : 1581-1586.
- [92] Yasuda, Y., K. Kamikuri, et al. (2012). "Low-temperature deposition of crystallized TiO<sub>2</sub> thin films." *Thin Solid Films* 520(10) : 3736-3740.
- [93] Yang, T.-S., C.-B. Shiu, et al. (2004). "Structure and hydrophilicity of titanium oxide films prepared by electron beam evaporation." *Surface Science* 548(1) : 75-82.
- [94] Andre, B., L. Poupinet, et al. (2000). "Evaporation and ion assisted deposition of HfO<sub>2</sub> coatings: Some key points for high power laser applications." *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18(5) : 2372-2377.
- [95] Jerman, M., Z. Qiao, et al. (2005). "Refractive index of thin films of SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> as a function of the films mass density." *Applied Optics* 44(15) : 3006-3012.
- [96] Gilo, M. and N. Croitoru (1999). "Study of HfO<sub>2</sub> films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source." *Thin Solid Films* 350(1) : 203-208.

- [97] Lehan, J. P., Y. Mao, et al. (1991). "Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films." *Thin Solid Films* 203(2) : 227-250.
- [98] Stenzel, O., S. Wilbrandt, et al. (2011). "Plasma ion assisted deposition of hafnium dioxide using argon and xenon as process gases." *Optical Materials Express* 1(2) : 278-292.
- [99] Cherkaoui, K., A. Negara, et al. (2006). Electrical Properties of HfO<sub>2</sub> Films Formed by Ion Assisted Deposition. 2006 25th International Conference on Microelectronics.
- [100] Torchio, P., A. Gatto, et al. (2002). "High-reflectivity HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ultraviolet mirrors." *Applied Optics* 41(16) : 3256-3261.
- [101] Zukic, M., D. G. Torr, et al. (1990). "Vacuum ultraviolet thin films. 2: Vacuum ultraviolet all-dielectric narrowband filters." *Applied Optics* 29(28) : 4293-4302.
- [102] Kaneriy, R. (2010). Improved Magnesium Fluoride (MgF<sub>2</sub>) Process by Ion-Assisted Deposition. Society of Vacuum Coaters International Annual Technical Conference Proceedings. Orlando, Society of Vacuum Coaters. 53 : 313-319.
- [103] Kennemore, C. M. and U. J. Gibson (1984). "Ion beam processing for coating MgF<sub>2</sub> onto ambient temperature substrates." *Applied Optics* 23(20) : 3608-3611.
- [104] Martin, P. J., W. G. Sainty, et al. (1987). "Influence of ion assistance on the optical properties of MgF<sub>2</sub>." *Applied Optics* 26(7) : 1235-1239.
- [105] Thomas, H. A., L. John Philip, et al. (1990). Ion-beam-sputtered metal fluorides, SPIE.
- [106] Quesnel, E., L. Dumas, et al. (2000). "Optical and microstructural properties of MgF<sub>2</sub> UV coatings grown by ion beam sputtering process." *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18(6) : 2869-2876.
- [107] Olsen, A. L. and W. R. McBride (1963). "Transmittance of Single-Crystal Magnesium Fluoride and IRTRAN-1 in the 0.2 to 15 μm Range." *Journal of the Optical Society of America* 53(8) : 1003\_1-1005.
- [108] Wikipedia, t. f. e. (2019). "Bridgman–Stockbarger technique." from [https://en.wikipedia.org/wiki/Bridgman%E2%80%93Stockbarger\\_technique](https://en.wikipedia.org/wiki/Bridgman%E2%80%93Stockbarger_technique).
- [109] Dumas, L., E. Quesnel, et al. (2002). "Optical properties of magnesium fluoride thin films produced by argon ion-beam assisted deposition." *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20(1) : 102-106.
- [110] Tsou, Y. and F. C. Ho (1996). "Optical properties of hafnia and coevaporated hafnia: magnesium fluoride thin films." *Applied Optics* 35(25) : 5091-5094.
- [111] Scaglione, S., D. Flori, et al. (1991). "Modification of optical and mechanical properties of BaF<sub>2</sub> bombarded by either Xe or Ar ion." *Journal of Vacuum Science & Technology A* 9(3) : 1197-1200.
- [112] Gao, Y., R. W. Cline, et al. (1991). "Reactive evaporation of BaF<sub>2</sub> in water vapour for in situ growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films." *Canadian Journal of Physics* 69(2) : 131-136.
- [113] Usami, K., I. Takahashi, et al. (1995). "Preparation of BaF<sub>2</sub> thin films for the application to MIS tunnel emitter." *Synthetic Metals* 71(1) : 2267-2268.
- [114] Kavyashree, R. Pandey, et al. (2017). "Fractal analysis of BaF<sub>2</sub> thin films deposited on different substrates." *Condensed Matter : Materials Science*.
- [115] Pulker, H. K. (1982). Stress, Adherence, Hardness, And Density of Optical Thin Films, SPIE.
- [116] Sri ranga sai praveen kumar, V., S. Parinam, et al. (2015). Design of Alternately Stacked ZnS/MgF<sub>2</sub> and CdS/MgF<sub>2</sub> Ultra-Thin Multilayer Optical Filters.

- [117] Li, H. H. (1984). "Refractive Index of ZnS, ZnSe, and ZnTe and Its Wavelength and Temperature Derivatives." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 13(1) : 103-150.
- [118] Ghorashi, S. M. B., A. Behjat, et al. (2010). "Effects of air annealing on the optical, electrical, and structural properties of nanostructured ZnS/Au/ZnS films." *Applied Surface Science* 257 : 1602-1606.
- [119] Firoozifar, S., A. Behjat, et al. (2011). "A study of the optical properties and adhesion of zinc sulfide anti-reflection thin film coated on a Germanium substrate." *Applied Surface Science - APPL SURF SCI* 258 : 818-821.
- [120] Perales, F., D. Soto, et al. (2010). "Dependence of optical and structural properties of ZnS and MgF<sub>2</sub> multilayers as a function of the number of layers." *Thin Solid Films* 518 : 4221-4224.
- [121] Prakash, D., A. M. Aboraia, et al. (2016). "Determination of the optical constants and film thickness of ZnTe and ZnS thin films in terms of spectrophotometric and spectroscopic ellipsometry." *Ceramics International* 42(2, Part A) : 2676-2685.
- [122] Gruyters, J. T. and N. A. Krijzer (1972). "Determination of changes in optical thickness of evaporated layers from peak shifts of multilayer Fabry-Perot interference filters." *Thin Solid Films* 13(2) : 299-302.
- [123] Gu, P.-F., Y. M. Chen, et al. (1989). "Properties of dielectric coatings produced by ion assisted deposition." *Applied Optics* 28(16) : 3318-3322.
- [124] Vankar, V. D., D. K. Pandya, et al. (1979). "Structural and optical properties of ZnS-MgF<sub>2</sub> alloy films." *Thin Solid Films* 59(1) : 43-49.
- [125] Siqueiros, J. M., R. Machorro, et al. (1988). "Determination of the optical constants of MgF<sub>2</sub> and ZnS from spectrophotometric measurements and the classical oscillator method." *Applied Optics* 27(12) : 2549-2553.
- [126] Mohamed, S. H., M. El-Hagary, et al. (2010). "Thickness and annealing effects on the optoelectronic properties of ZnS films." *Journal of Physics D: Applied Physics* 43(7) : 075401.
- [127] Baldassarre, L., E. Calandrini, et al. (2014). Mid-infrared plasmonic platform based on heavily doped epitaxial Ge-on-Si: Retrieving the optical constants of thin Ge epilayers. 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz) : 1-3.
- [128] Siklitsky, V. (2019). "SiGe - Silicon Germanium: Optical properties." from <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/optic.html>.
- [129] Oliveira, F. (2011). "Photonic integrated circuit (PIC) devices for inter- and intra-chip optical communication using GeSn alloy layers grown on Silicon substrates."
- [130] Besson, A. (2015). "In2p3 : formation detecteurs et semi-conducteurs." from [http://www.in2p3.fr/actions/formation/DetAMesure-15/cours\\_detecteurs\\_semiconducteurs\\_vf\\_web.pdf](http://www.in2p3.fr/actions/formation/DetAMesure-15/cours_detecteurs_semiconducteurs_vf_web.pdf).
- [131] Harris, T. (2010). *Optical Properties of Si, Ge, GaAs, GaSb, InAs, and InP at Elevated Temperatures*. Department of the Air Force, Air University : 75.
- [132] Perez, G., I. Genova, et al. (2004). "Design, preparation, and characterization of high-performance narrow-bandpass filters for the infrared range." *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 5250 : 564-574.
- [133] Lukes, F. (1960). "Optical constants of thin Germanium films." *Czechoslovakij fiziceskij zurnal* B 10(1) : 59-65.
- [134] Hawkins, G. and R. Hunneman (2004). "The temperature-dependent spectral properties of filter substrate materials in the far-infrared (6-40 μm)." *Infrared Physics & Technology* 45(1) : 69-79.
- [135] Theye, M. L. (1970). "Influence of deposition conditions on the properties of amorphous Germanium films." *Optics Communications* 2(7): 329-332.



- [136] Li, H. H. (1980). "Refractive index of silicon and Germanium and its wavelength and temperature derivatives." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 9(3) : 561-658.
- [137] Oh, T. I. (1988). "Broadband AR coatings on Germanium substrates using ion-assisted deposition." *Applied Optics* 27(20) : 4255-4259.
- [138] Blum, N. A. and C. Feldman (1976). "The crystallization of amorphous Germanium films." *Journal of Non-Crystalline Solids* 22(1) : 29-35.
- [139] Khan, A. F., M. Mehmood, et al. (2010). "Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of nanostructured Ge thin films." *Applied Surface Science* 256(7) : 2031-2037.
- [140] Sorianello, V., L. Colace, et al. (2011). "Micro-Raman characterization of Germanium thin films evaporated on various substrates." *Microelectronic Engineering* 88(4) : 492-495.
- [141] Akl, A. A. and H. Howari (2009). "Nanocrystalline formation and optical properties of Germanium thin films prepared by physical vapor deposition." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(10) : 1337-1343.
- [142] Perez, G., A. M. Bernal-Oliva, et al. (2005). "Optical and structural characterisation of single and multilayer Germanium/silicon monoxide systems." *Thin Solid Films* 485(1) : 274-283.
- [143] Wolter, S. D., T. Tyler, et al. (2012). "Surface characterization of oxide growth on porous Germanium films oxidized in air." *Thin Solid Films* 522: 217-222.
- [144] Ku, S.-L., C.-C. Lee, et al. (2008). "Optical and structural properties of Ge films from ion-assisted deposition." *Thin Solid Films* 517(2) : 704-708.
- [145] Wales, J., G. J. Lovitt, et al. (1967). "Optical properties of Germanium films in the 1-5  $\mu\text{m}$  range." *Thin Solid Films* 1(2) : 137-150.
- [146] Al-Mahasneh, A. A., H. A. Al Attar, et al. (2003). "Spectroscopic ellipsometry of single and multilayer amorphous Germanium/aluminum thin film systems." *Optics Communications* 220(1) : 129-135.
- [147] Davey, J. E., R. J. Tiernan, et al. (1963). "The effect of vacuum-evaporation parameters on the structural, electrical and optical properties of thin Germanium films." *Solid-State Electronics* 6(3) : 205-216.
- [148] Segond, V. (2018). "Le Monde : Economie." from [https://www.lemonde.fr/economie/article/2018/01/15/optique-la-fin-des-illusions\\_5241697\\_3234.html](https://www.lemonde.fr/economie/article/2018/01/15/optique-la-fin-des-illusions_5241697_3234.html).
- [149] Thornton, J. (2003). "High Rate Thick Film Growth." *Annual Review of Materials Science* 7 : 239-260.
- [150] R. Messier and S. Trolier-McKinstry, "Processing of ceramic thin films," *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Vol. 10, (eds. K.H.I. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan), Pergamon/Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 2001, pp. 9306-9313
- [151] Martin, P. J., A. Bendavid, et al. (1996). "Control of film properties during filtered arc deposition." *Surface and Coatings Technology* 81(1): 36-41.
- [152] Martin, P. (1986). "Ion-enhanced adhesion of thin gold films." *Gold Bulletin - GOLD BULL* 19 : 102-116.

## Bibliographie du Chapitre II

- [153] Gelin, S. (2016). *Dépôt de films d'oxyde de Silicium par vaporisation sous vide : dynamique moléculaire et expériences*, Université PARIS-EST : 164.d

- [154] Martin, P. J., H. A. Macleod, et al. (1983). "Ion-beam-assisted deposition of thin films." *Applied Optics* 22(1) : 178-184.
- [155] Hirvonen, J. K. (1991). "Ion beam assisted thin film deposition." *Materials Science Reports* 6(6) : 215-274.
- [156] Mohan, S. and M. G. Krishna (1995). "A review of ion beam assisted deposition of optical thin films." *Vacuum* 46(7) : 645-659.
- [157] Pulker, H. K. (1999). "Optical coatings deposited by ion and plasma PVD processes." *Surface and Coatings Technology* 112(1) : 250-256.
- [158] Singh, J. and D. E. Wolfe (2005). "Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)." *Journal of Materials Science* 40(1) : 1-26.
- [159] Rauschenbach, B. (2000). *Ion assisted deposition of thin layers*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.
- [160] Carter, C. B. and M. G. Norton (2007). *Thin Films and Vapor Deposition. Ceramic Materials: Science and Engineering*. New York, NY, Springer New York: 494-506.
- [161] Ltd, I. G. (2008). "Optical Monitoring : Delivering High Precision & Yield to the Manufacture of Optical Coatings."
- [162] Thoeni, W. P. (1982). "Deposition of optical coatings: Process control and automation." *Thin Solid Films* 88(4) : 385-397.
- [163] Bergauer, A. and C. Eisenmenger-Sittner. (2019). "Thin Film Technology, Physics of Thin Films." from [https://static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne\\_schichten/german/bibliochr\\_g.htm](https://static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne_schichten/german/bibliochr_g.htm).
- [164] Bonet, C., M. Daguenet, et al. (1974). "Étude théorique de l'évaporation d'une particule sphérique d'un matériau réfractaire dans un plasma thermique." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17(6) : 643-654.
- [165] Saturnin, A. and B. Truffart (1999). Étude des conditions d'échange thermique à la paroi d'un lingot chauffé par un canon à électrons : 56-60.
- [166] Chen, E. (2004). *II. Thin Film Deposition. Applied Physics* 298r, Harvard.
- [167] Drize, A. (2012). *Simulation dynamique de processus de transport et dépôt d'atomes dans un plasma. S. d. mémoire. Oran*
- [168] Karl, H. G., J. S. Douglas, et al. (1986). *Structure And Related Properties Of Thin Film Optical Coatings*, SPIE.
- [169] Martin, P. (1986). "Ion-enhanced adhesion of thin gold films." *Gold Bulletin - GOLD BULL* 19 : 102-116.
- [170] Mattox, D. M. (1998). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Westwood, NJ, William Andrew Publishing.
- [171] ZIMMERMANN, B., G. MATTAUSCH, et al. (2014). "Plasma-based tools for activated EB-PVD of TBC systems." from <https://www.fep.fraunhofer.de/content/dam/fep/de/documents/Poster/2014/5-2014.pdf>.
- [172] Inficon. (2019). "PSG5xx ATM to Medium Vacuum Gauge." from <https://products.inficon.com/en-us/nav-products/product/detail/psg500-copy-of-psg-5xx/>.
- [173] Eisenmenger-Sittner, C. (2019). "PHYSIK UND TECHNOLOGIE DÜNNER SCHICHTEN." from [https://static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne\\_schichten/german/dsvo\\_alt.htm](https://static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne_schichten/german/dsvo_alt.htm).
- [174] Darling, R. B. (2013). *EE-527: Micro Fabrication Photolithography*.
- [175] Rouvière, N. (2006). "Technologie des pompes ioniques et cryogéniques."

- [176] National, A., A. Space, et al. (2017). "A Review of Outgassing and Methods for its Reduction." *Applied Science and Convergence Technology* 26(5) : 95-109.
- [177] Rouviere, N. (2013). *Comment maîtriser la désorption ? ANDROMEDE.*
- [178] Rozanov, L. N. (2018). "Pump-down model of vacuum chambers with adsorbing walls." *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering* 387 : 012067.
- [179] Wanzenboeck, H., G. Hochleitner, et al. (2014). "Mapping of local argon impingement on a virtual surface: an insight for gas injection during FEBID." *Applied Physics A* 117 : 1749-1756.
- [180] LEVALLOIS, R. (2018). *Techniques du Vide : Notions de base et bonnes pratiques. 14ème Rencontres du Réseau des plasmas froids, La Rochelle.*
- [181] Blears, J. (1951). "Application of the mass spectrometer to high vacuum problems." *Journal of Scientific Instruments* 28(S1) : 36-41.
- [182] Priest, J., H. L. Caswell, et al. (1962). "Mechanical stresses in silicon oxide films." *Vacuum* 12(6): 301-306.
- [183] RUSTE, J. (2004). *Chapitre V - Technique du vide. Moret sur Loing.*
- [184] Arianer, J. (2006). *Technique du Vide. Orsay.*
- [185] Wikipedia. (2019). "Elastic collision." from [https://en.wikipedia.org/wiki/Elastic\\_collision](https://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_collision).
- [186] Ferrotec, E.-b. (2019). "Temescal Mount Standard Multi-Pocket E-Guns." from <https://e-beam.ferrotec.com/products/e-beam-guns/standard-multi-pocket-e-guns/>.
- [187] Romanowska, J., M. Zagula-Yavorska, et al. (2013). "Zirconium Modified Aluminide Coatings Obtained by the CVD and PVD Methods." *Open Journal of Metal* 03 : 92-99.
- [188] Wikipédia. (2019). "Thermionic emission." from [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermionic\\_emission](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermionic_emission).
- [189] Hardouin, N. (2016). *Matière et Rayonnements, les techniques expérimentales d'observation et d'analyse des matériaux, Partie 1.*
- [190] Nimmagadda, R. and R. F. Bunshah (1971). "Temperature and Thickness Distribution on the Substrate during High-Rate Physical Vapor Deposition of Materials." *Journal of Vacuum Science and Technology* 8(6) : VM85-VM94.
- [191] Tenchov, C., D. S. Simeonova, et al. (1993). "Evaporation rate distribution during electron beam evaporation." *Measurement Science and Technology* 4(10): 1050-1051.
- [192] Mazurkiewicz, A., J. Smolik, et al. (2014). "Innovative technical solutions for evaporation of multilayer coatings by EB-PVD method." *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 14(2) : 250-254.
- [193] Ferrari, P., S. Rojas, et al. (2014). "Evaporation of low-vapor pressure metals using a conventional mini electron beam evaporator." *Instrumentation Science & Technology* 42 : 142-152.
- [194] Aubreton, P. (2005). *Simulation par la méthode de Monte-Carlo des phénomènes physiques intervenant dans l'élaboration de films réalisés par co-évaporation par faisceaux d'électrons : 1 vol. (156 p.).*
- [195] Artoni, P., E. F. Pecora, et al. (2011). "Kinetics of Si and Ge nanowires growth through electron beam evaporation." *Nanoscale research letters* 6(1) : 162-162.
- [196] Sakai, Y. and K. Takahashi (1963). "Preparation and Properties of Vacuum-deposited Germanium Thin Films." *Japanese Journal of Applied Physics* 2(10) : 629-636.

- [197] Coelho, S., J. Archilla, et al. (2015). "The origin of defects induced in ultrapure Germanium by electron beam deposition." *Quodons in Mica: Nonlinear Localized Travelling Excitations in Crystals* : 363-380.
- [198] Szekely, J. and J. J. Poveromo (1974). "Analysis of vapor deposition processes." *Metallurgical Transactions* 5(1) : 289.
- [199] Williams, C., G. Rughoobur, et al. (2016). "Single-step fabrication of thin-film linear variable bandpass filters based on metal-insulator-metal geometry." *Optical Society of America* 55(32) : 9237-9241.
- [200] Malhotra, C. P., R. L. Mahajan, et al. (2006). "High Knudsen Number Physical Vapor Deposition : Predicting Deposition Rates and Uniformity." *Journal of Heat Transfer* 129(11) : 1546-1553.
- [201] Hertz, H. (1882). "Ueber den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes." *Annalen der Physik* 253(10) : 193-200.
- [202] Knudsen, M. (1909). "Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen." *Annalen der Physik* 334(6) : 179-193.
- [203] Wang, B., X. Fu, et al. (2018). "Simulation and Optimization of Film Thickness Uniformity in Physical Vapor Deposition." *Coatings* 8(9) : 325.
- [204] Celestini, F. and F. Mortessagne (2008). "Cosine law at the atomic scale: Toward realistic simulations of Knudsen diffusion." *Physical Review E* 77(2) : 021202.
- [205] Villa, F. and O. Pompa (1999). "Emission pattern of real vapor sources in high vacuum: an overview." *Applied Optics* 38(4) : 695-703.
- [206] Schiller, S., U. Heisig, et al. (1975). "Alternating ion plating- A method of high-rate ion vapor deposition." *Journal of Vacuum Science and Technology* 12(4) : 858-864.
- [207] Savvides, N. (1988). "Ion-assisted deposition and metastable structures." *Thin Solid Films* 163 : 13-32.
- [208] Hubler, G. K. (1989). "Fundamentals of ion-beam-assisted deposition: Technique and film properties." *Materials Science and Engineering : A* 115 : 181-192.
- [209] Brinkmann, R. P., J. Harhausen, et al. (2015). "Physics of the Advanced Plasma Source: a review of recent experimental and modeling approaches." *Plasma Physics and Controlled Fusion* 58(1) : 014033.
- [210] Beamtec. (2019). "Gridded DC Ion Sources - Kaufman Type." from <http://www.beamtec.de/en/products/ion-beam-sources/gridded-dc-ion-sources/>.
- [211] Kaufman, H. R. and R. S. Robinson (1989). "Broad-beam ion source technology and applications." *Vacuum* 39(11) : 1175-1180.
- [212] Ionsources. (2019). "KDC 75." from <https://ionsources.com/products/kdc-75/>.
- [213] Seshan, K. (2001). *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*. Norwich, NY, William Andrew Publishing : xv-xvi.
- [214] Marushka, V. (2014). *Contrôle des propriétés des couches optiques par bombardement ionique*.
- [215] Zhurin, V. V. (2011). *Industrial Ion Sources : Broadbeam Gridless Ion Source Technology* Front Matter.
- [216] Frey, H. and H. R. Khan (2015). *Handbook of Thin Film Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [217] Lu, Y., X. Xie, et al. (2017). "Improve optics fabrication efficiency by using a radio frequency ion beam figuring tool." *Applied Optics* 56(2): 260-266.
- [218] Dobrowolski, J. A., F. C. Ho, et al. (1987). "Transparent, conducting indium tin oxide films formed on low or medium temperature substrates by ion-assisted deposition." *Applied Optics* 26(24): 5204-5210.

- [219] Scientific, I. (2019). "About Ion beam Scientific." from [http://www.ionbeam.co.uk/about\\_us.php](http://www.ionbeam.co.uk/about_us.php).
- [220] Brown, I. G. (2004). *The Physics and Technology of Ion Sources*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [221] Le Vaguerèse, P. and D. Pigache (1971). "Étude d'une source d'ions de basse énergie et à forte densité de courant." *Revue de Physique Appliquée* 6(3) : 325-327.
- [222] Klemberg-Sapieha, J. E., J. r. Oberste-Berghaus, et al. (2004). "Mechanical characteristics of optical coatings prepared by various techniques: a comparative study." *Applied Optics* 43(13) : 2670-2679.
- [223] Sauerbrey, G. (1959). "The Use of Quartz Oscillators for Weighing Thin Layers and for Microweighing." *Zeitschrift für Physik* 155(2) : 206-222.
- [224] Huang, X., Q. Bai, et al. (2017). "A Practical Model of Quartz Crystal Microbalance in Actual Applications." *Sensors (Basel, Switzerland)* 17(8) : 1785.
- [225] Rousseau, P. (2002). *Influence of the conductivity on the at-cut quartz microbalance in liquid environment: development of a thermal sensor*, Université Paris VI.
- [226] Thierry, P. and L. Daniel (2006). "Microbalance à cristal de quartz." *Techniques de l'ingénieur Méthodes électrochimiques base documentaire : TIB388DUO* (ref. article : p2220).
- [227] Lv, Q., M. Huang, et al. (2018). "Fabrication of broadband antireflection coatings using wavelength-indirect broadband optical monitoring." *Optik* 156 : 325-332.
- [228] Tikhonravov, A., M. Trubetskov, et al. (2013). *Optical monitoring strategies for optical coating manufacturing* : 62-93.
- [229] Reinhold, E., P. Botzler, et al. (1999). "EB-PVD process management for highly productive zirconia thermal barrier coating of turbine blades." *Surface and Coatings Technology* 120-121 : 77-83.
- [230] Cathelinaud, M. (2006). "Les dépôts IB PVD." LMA, Marseille
- [231] Wang, B., X. Fu, et al. (2018). "Simulation and Optimization of Film Thickness Uniformity in Physical Vapor Deposition." *Coatings* 8 : 325.
- [232] Hsu, J.-C. (2014). "Analysis of the thickness uniformity improved by using wire masks for coating optical bandpass filters." *Applied Optics* 53(7) : 1474-1480.
- [233] Liu, C., M. Kong, et al. (2012). "Theoretical design of shadowing masks for uniform coatings on spherical substrates in planetary rotation systems." *Optics Express* 20(21) : 23790-23797.
- [234] Joel, B., C. Chris, et al. (1117). *A method to diagnose and combat index of refraction non-uniformity in evaporative optical coatings*, SPIE.
- [235] Jacobsson, R. and J. O. Martensson (1966). "Evaporated Inhomogeneous Thin Films." *Applied Optics* 5(1) : 29-34.
- [236] Thorlabs. (2019). "Optical Substrates." from [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=6973](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6973).
- [237] SCHOTT. (2019). "Verre NSF11." from [https://shop.schott.com/advanced\\_optics/Products/Optical-Materials/Optical-Glass/Dense-Flint/N-SF11/c/glass-N-SF11](https://shop.schott.com/advanced_optics/Products/Optical-Materials/Optical-Glass/Dense-Flint/N-SF11/c/glass-N-SF11).
- [238] Images, d. A. (2019). "Lumiere-Newtonienne." from [http://www.afhalifax.ca/bete/DALEMBERTIMAGES/LUMIERE-NEWTONIENNE/Opt\\_materials\\_09.pdf](http://www.afhalifax.ca/bete/DALEMBERTIMAGES/LUMIERE-NEWTONIENNE/Opt_materials_09.pdf).
- [239] Thorlabs. (2019). "Silicon Windows." from [https://www.thorlabs.com/NewGroupPage9.cfm?ObjectGroup\\_ID=3979](https://www.thorlabs.com/NewGroupPage9.cfm?ObjectGroup_ID=3979).

- [240] Neyco. (2019). "Materials Silicon Wafer." from [https://www.neyco.fr/uploads/media/category/0001/04/Materials\\_J\\_Silicon%20wafers.pdf](https://www.neyco.fr/uploads/media/category/0001/04/Materials_J_Silicon%20wafers.pdf).
- [241] Thorlabs. (2019). "Germanium Windows." from [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_ID=3980](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_ID=3980).
- [242] Crystran. (2019). "Germanium." from <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/Germanium-ge>.
- [243] Thorlabs. (2019). "Zinc Selenide (ZnSe) Windows." from [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=3981](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=3981).
- [244] Crystran. (2019). "Zinc Selenide." from <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/zinc-selenide-znse>.
- [245] GmbH, I.-V. (2019). "Sulfure de zinc MultiSpectral (ZnS MS)." from <http://www.ii-vi.de/french/Optical-Materials/znsms.html>.
- [246] Neyco. (2019). "Wafers Silicium." from <https://www.neyco.fr/nos-produits/materiaux/substrats-et-monocristaux/wafers-Silicium>.
- [247] Sil-tronix. (2019). "Lingot de Silicium." from <https://www.sil-tronix-st.com/fr/services/lingot-de-Silicium>.
- [248] Bt-Electronics. (2019). "Silicon wafer." from <https://bt-electronics.com/product-details/wafer-Silicium-silicon-wafer>.
- [249] Microelectronics, S. V. (2019). "Wafer Silicium FZ." from <https://www.svmi.com/fr/plaques-de-Silicium/plaques-a-zones-flottantes/>.
- [250] John, H. B., G. K. Simon, et al. (1117). *Refractive index measurements of Ge*, SPIE.
- [251] Decon. (2019). "Decon90." from <http://www.decon.co.uk/french/decon90.asp>.
- [252] Materials, V. E. a. (2017). "Evaporation materials." from <https://www.vem-co.com/guide>.
- [253] Umicore. (2019). "Evaporation materials." from <https://eom.umicore.com/en/tfp/products/evaporation-materials/>.
- [254] Neyco. (2017). *Materials Vacuum Deposition Guide*.
- [255] Umicore (2015). *IR optical materiaux*.
- [256] Ltd, B. O. T. (2019). "MgF<sub>2</sub> Characteristics & Transmission Curve." from <http://www.bbotech.com/product.php?cid=131>.
- [257] Tech., J. (2019). "Magnesium Fluoride (MgF<sub>2</sub>)." from <http://www.janostech.com/knowledge-center/optical-materials-guide/magnesium-fluoride-mgf2.html>.
- [258] Crystran. (2019). "Silica Glass (SiO<sub>2</sub>)." from <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/silica-glass-sio2>.
- [259] Novikova, I. (2019). "Rutile (TiO<sub>2</sub>) coupling prisms." from [http://www.dmphotonics.com/Rutile\\_Refractive\\_Index/Rutile%20TiO2%20Titanium%20Dioxide%20properties.htm](http://www.dmphotonics.com/Rutile_Refractive_Index/Rutile%20TiO2%20Titanium%20Dioxide%20properties.htm).
- [260] Materion. (2019). "HAFNIUM OXIDE FOR OPTICAL COATING." from <https://materion.com/resource-center/product-data-and-related-literature/inorganic-chemicals/oxides/hafnium-oxide-hfo2-for-optical-coating>.
- [261] Elmer, P. (2019). "Lambda 800 900 Brochure." from [http://www.surplusserver.com/PDF/Lambda800\\_900\\_Brochure.pdf](http://www.surplusserver.com/PDF/Lambda800_900_Brochure.pdf).
- [262] (2013). "Instrumental Analysis FT-IR Manual." from [https://instrumentalanalysis.community.uaf.edu/files/2013/01/FT-IR\\_manual.pdf](https://instrumentalanalysis.community.uaf.edu/files/2013/01/FT-IR_manual.pdf).

- [263] Elmer, P. (2019). "Infrared Spectroscopy (FT-IR)." from <http://www.perkinelmer.com>.
- [264] Bruker. (2019). "D2 PHASER." from <https://www.bruker.com/fr/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d2-phaser/overview.html>.
- [265] Inc, V. I. (2019). "Veeco DEKTAK 150 Profilometer." from <https://ir.veeco.com/news-events/press-releases/press-release-details/2009/Veeco-Ships-500th-Dektak-150-Surface-Profiler/default.aspx>.
- [266] Harris, M., H. A. Macleod, et al. (1979). "The relationship between optical inhomogeneity and film structure." *Thin Solid Films* 57(1) : 173-178.
- [267] Southwell, W. H. (1985). "Coating design using very thin high- and low-index layers." *Applied Optics* 24(4) : 457-460.
- [268] Bloom, A. L. (1981). "Refining and optimization in multilayers." *Applied Optics* 20(1) : 66-73.
- [269] Tikhonravov, A. V., M. K. Trubetskov, et al. (2007). "Optical coating design approaches based on the needle optimization technique." *Applied Optics* 46(5) : 704-710.
- [270] W.E Vargas, D. E. Azofeifa et al (2003). "Retrieved optical properties of thin films on absorbing substrates from transmittance measurements by application of a spectral projected gradient method." *Thin Solid Films* 425 : 1- 8
- [271] Bousquet, P. and P. Rouard (1960). "Constantes optiques et structure des couches minces." *J. Phys. Radium* 21(12) : 873-892.
- [272] Crystran. (2012). "Germanium (Ge)." from <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/Germanium-ge>.

## Bibliographie du Chapitre III

- [273] Polyanskiy, M. (2008). "Refractive index database." 2019, from <https://refractiveindex.info>.
- [274] Dodge, M. J. (1984). "Refractive properties of magnesium fluoride." *Applied Optics* 23(13) : 1980-1985.
- [275] L. V. Rodríguez-de Marcos, et al. (2017). "Self-consistent optical constants of MgF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, and CeF<sub>3</sub> films." *Optical Materials Express* 7(3) : 989-1006.
- [276] L. Dumas, et al (2000). "Characterization of magnesium fluoride thin films deposited by direct electron beam evaporation." *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films* 18(2) : 465 - 469.
- [277] Bhatt, M., B. B. Nautiyal, et al. (2010). "High efficiency antireflection coating in MWIR region (3.6 - 4.9 μm) simultaneously effective for Germanium and Silicon optics." *Infrared Physics & Technology* 53(1) : 33-36.
- [278] Umicore. (2019). "Special materials for Precision Optics & Laser Coatings in IR." from <https://eom.umicore.com/storage/eom/tfp/6.pdf>.
- [279] Leng, J., Y. Ji, et al. (2013). "Microstructure and optical properties of Ge films prepared by ion beam assisted deposition." *Chinese Optics Letters* 11.
- [280] Pérez, G., A. M. Bernal-Oliva, et al. (2005). "Optical and structural characterisation of single and multilayer Germanium/silicon monoxide systems." *Thin Solid Films* 485(1) : 274-283.
- [281] Sorianello, V., L. Colace, et al. (2011). "Micro-Raman characterization of Germanium thin films evaporated on various substrates." *Microelectronic Engineering* 88(4) : 492-495.
- [282] Zarei Moghadam, R., H. Ahmadvand, et al. (2016). "Design and fabrication of multi-layers infrared antireflection coating consisting of ZnS and Ge on ZnS substrate." *Infrared Physics & Technology* 75 : 18-21.

- [283] Bhatt, M., B. B. Nautiyal, et al. (2010). "High efficiency antireflection coating in MWIR region (3.6 - 4.9  $\mu\text{m}$ ) simultaneously effective for Germanium and Silicon optics." *Infrared Physics & Technology* 53(1) : 33-36.
- [284] Kala, M. B., P. K. Bandyopadhyay, et al. (2012). "Thorium free antireflection coating in MWIR region on Silicon optics." *Infrared Physics & Technology* 55(5) : 409-411.
- [285] Akl, A. A. and H. Howari (2009). "Nanocrystalline formation and optical properties of Germanium thin films prepared by physical vapor deposition." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(10) : 1337-1343.
- [286] Mouchart, J., G. Lagier, et al. (1985). "Détermination des constantes optiques  $n$  et  $k$  de matériaux faiblement absorbants." *Applied Optics* 24(12) : 1808-1814.
- [287] Manificier, J. C., J. Gasiot, et al. (1976). "A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film." *Journal of Physics E : Scientific Instruments* 9(11) : 1002-1004.
- [288] Swanepoel, R. (1983). "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon." *Journal of Physics E : Scientific Instruments* 16(12) : 1214-1222.
- [289] Marquez, E., J. Ramirez-Malo, et al. (1992). "Calculation of the thickness and optical constants of amorphous arsenic sulphide films from their transmission spectra." *Journal of Physics D: Applied Physics* 25(3) : 535-541.
- [290] Reading, U. o. "Infrared materials data: Silicon." from <https://www.reading.ac.uk/infrared/library/infraredmaterials/ir-infraredmaterials-si.aspx>.
- [291] Aspnes, D. E. and A. Studna (1983). "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV." *Phys. Rev. B* 27.
- [292] Montgomery, D. C., Ed. (2001). *Design and Analysis of Experiments* John Wiley & Sons, inc.
- [293] Karam, S. (2004). *Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt*, Université de Limoges : Faculté des sciences et techniques : 208.
- [294] Baudet, E. (2015). *Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines*, Université Rennes 1.
- [295] Anne, M.-L. (2007). *Chalcogenide glasses for infrared optical range*, Université Rennes 1.
- [296] Knappe, S., C. Elster, et al. (1997). "Optimization of niobium thin films by experimental design." *Journal of Vacuum Science & Technology A* 15(4) : 2158-2166.
- [297] Kaneriyaa, R. (2010). *Improved Magnesium Fluoride (MgF<sub>2</sub>) Process by Ion-Assisted Deposition*. Conference: Society of Vacuum Coaters International Annual Technical Conference. Orlando, Florida, USA. 53 : 313-319.
- [298] Ritter, E. (1976). "Optical film materials and their applications." *Applied Optics* 15(10) : 2318-2327.
- [299] Tien, C.-L. and S.-W. Lin (2006). "Optimization of process parameters of titanium dioxide films by response surfaces methodology." *Optics Communications* 266(2) : 574-581.
- [300] Yuçel, E. and Y. Yuçel (2014). "Optimization of zinc sulphide thin film coating process using response surface methodology." *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* 26: 196-203.
- [301] Jiang, C., S. Guo, et al. (2016). "Optimization of Growth Parameters for Diamond Films Grown by MPCVD Using Response Surface Methodology." *Arabian Journal for Science and Engineering* 41(7) : 2671-2680.
- [302] Ramadan, Z. and I.-T. Im (2019). "Optimization of Operating Parameters in a Planetary CVD Reactor Using Response Surface Methodology." *Silicon* 11(4) : 2067-2074.



- [303] Gupta, S., N. Khatri, et al. (2016). *Optimization of process parameters for fabrication of IR aspheric diffractive based on the response surface methodology*. 13th International Conference on Fiber Optics and Photonics, Kanpur, Optical Society of America.
- [304] Doehlert, D. H. (1970). "Uniform Shell Designs." *Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics)* 19(3): 231-239.
- [305] Rabier, F., M. Karama, et al. (2011). *Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire*. Toulouse, INP Toulouse.
- [306] Liao, D. V., Richard (2012). "Facteurs d'inflation de la variance dans l'analyse des données d'enquêtes complexes." *Techniques d'enquête* 38(1): 57-67.
- [307] Minitab. (2019). "Minitab 11." from <https://www.minitab.com/fr-fr/>.
- [308] NemrodW. (2019). "NemrodW." from <https://www.nemrodw.com/fr>.
- [309] S., U. and P. M. (2019). "The R Project for Statistical Computing." from <https://www.r-project.org/about.html>.
- [310] J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, and H. R. Kaufman, *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, Noyes Publications, New Jersey, 1989

## Bibliographie du Chapitre IV

- [311] J. A. Dobrowolski et al. (1990). "Refinement of optical multilayer systems with different optimization procedures." *Applied Optics* 29(119) : 2876-2893.
- [312] Aguilera, J. A., J. Aguilera, et al. (1988). "Antireflection coatings for Germanium IR optics: a comparison of numerical design methods." *Applied Optics* 27(14) : 2832-2840.
- [313] Pelletier, E. and P. Giacomo (1972). "Contrôle et réalisation de revêtements multidiélectriques présentant des caractéristiques spectrales imposées." *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée* 3(3) : 133-141.
- [314] Tikhonravov, A. V., M. K. Trubetskov, et al. (2006). "Optical coating design algorithm based on the equivalent layers theory." *Applied Optics* 45(7) : 1530-1538.
- [315] Tikhonravov, A. V., M. K. Trubetskov, et al. (2007). "Optical coating design approaches based on the needle optimization technique." *Applied Optics* 46(5) : 704-710.
- [316] Tang, J. F. and Q. Zheng (1982). "Automatic design of optical thin-film systems-merit function and numerical optimization method." *Journal of the Optical Society of America* 72(11) : 1522-1528.
- [317] N. Démarest, *Développement d'empilements métallo-diélectriques : conception, réalisation et caractérisation*, Lannion, 2013



**Titre :** Conception et réalisation de filtres optiques multicouches à grand nombre de couches minces dans le moyen-infrarouge.

**Mots clés :** Filtres optiques, évaporation sous vide par faisceau d'électrons avec assistance ionique de compactage, dépôt de couches minces, plan d'expériences, Germanium, Sulfure de Zinc, Moyen infrarouge

**Résumé :** Les filtres optiques à grand nombre de couches minces constituent un élément clé de la performance et de l'innovation des systèmes optiques. Les revêtements de surface dédiés à l'optique sont des vecteurs de recherche dans tous les secteurs industriels associés à l'optique. La conception et la réalisation des filtres optiques multicouches à grand nombre de couches minces opérant dans le moyen infrarouge de 2  $\mu\text{m}$  à 15  $\mu\text{m}$  sont la problématique de recherche de ces travaux de thèse.

Dans cette thèse, l'accent a été mis sur l'étude, le déploiement, l'amélioration et l'optimisation des procédures de dépôt du Sulfure de Zinc (ZnS) et de Germanium (Ge). L'optimisation des constantes optiques du Germanium en fonction des paramètres de dépôt par la méthode des plans d'expériences est présentée et discutée. Un plan d'expérience a été utilisé pour étudier et optimiser les conditions de dépôt du Germanium. Ce plan d'expérience traitait 4 paramètres de dépôt: la vitesse de dépôt, le vide avant dépôt, la pression de dépôt et l'assistance ionique (IAD).

Les résultats extraits du plan d'expérience comprennent les effets importants de la vitesse de dépôt, de l'assistance ionique de compactage et de leurs interactions. Le plan d'expérience présente les effets dissipatifs du vide avant dépôt et de la pression de dépôt dans l'enceinte de dépôt sur l'énergie de croissance de la couche mince. Pour aboutir à l'obtention d'un ensemble de conditions de dépôt optimisées pour réaliser des couches minces de Germanium avec un indice de réfraction le plus haut possible et un coefficient d'extinction le plus bas possible.

Les mises en empilement des matériaux nous ont permis de réaliser plusieurs types de filtres optiques, des revêtements antireflets de 2  $\mu\text{m}$  à 14  $\mu\text{m}$  composés de 2 à 11 couches minces, un miroir à 10,6  $\mu\text{m}$  en 9 couches minces ou bien un filtre dichroïque composé d'un miroir de 2  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  et d'un revêtement antireflet de 8  $\mu\text{m}$  à 14  $\mu\text{m}$  constitué de 29 couches minces. Nous avons pu étudier la fiabilité et la robustesse des couches minces des matériaux améliorés et optimisés.

---

**Title :** Design and fabrication of multi-layer optical filter with large number of thin layers in the mid-infrared spectral range.

**Keywords :** Ion assisted deposition, E-beam evaporation, optical filter, Germanium, Zinc Sulfide, thin films deposition, Design of experiments, thin layer, mid-infrared

**Abstract :** Optical filters with a large number of thin films are key elements in the performance and innovation of optical systems. The surface coatings dedicated to optics are vectors of research in all the industrial sectors associated with optics. The design and fabrication of multi-layer optical filters with large number of thin layers with applications in the mid-Infrared spectral range (from 2  $\mu\text{m}$  to 15  $\mu\text{m}$ ) are the research problem of this thesis work. In this thesis, the focus was placed on the study, deployment, improvement and optimization of the deposition procedures of Zinc Sulphide (ZnS) and Germanium (Ge). The optimization of the optical constants of Germanium according to the deposition parameters by the design of experiments method is presented and discussed. A design of experiments (DOE) was used to study and optimize Germanium's deposition conditions, the experiment plan dealt with 4 deposition parameters: deposition speed, pre-deposition vacuum, deposition pressure and ion assisted support (IAD)

The results extracted from the DOE include the significant effects of deposition rate, IAD and their interactions as well as the dissipative effect of pre-deposition vacuum and deposition pressure in the deposition chamber on the growth energy of the thin layer. In order to achieve a set of optimized deposition conditions to achieve thin layers of Germanium with the highest possible refractive index and the lowest possible extinction coefficient. The stacking of Ge and ZnS thin layers enabled us to fabricate several types of optical filters namely an antireflective coatings from 2  $\mu\text{m}$  to 14  $\mu\text{m}$  composed of 2 to 11 thin layers, a 9 thin-layers mirror at 10,6  $\mu\text{m}$  or a dichroic filter consisting of a 2  $\mu\text{m}$  to 5  $\mu\text{m}$  mirror and an 8  $\mu\text{m}$  to 14  $\mu\text{m}$  antireflective coating consisting of 29 thin-film. Furthermore, we were able to study the reliability and robustness of the thin layers of improved and optimized materials.