

# THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016

École Doctorale : Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique

Secteur de recherche : Milieux denses et matériaux

Présentée par :

**Cécile MARSAL**

---

### **Couches nanostructurées élaborées par dépôt en incidence oblique pour l'optimisation des performances optiques dans le visible et le proche infrarouge**

---

Directeurs de thèse : **Fabien PAUMIER** et **Thierry GIRARDEAU**

Soutenue le 29 novembre 2022

Devant la Commission d'Examen

### **JURY**

---

|               |   |              |
|---------------|---|--------------|
| N. MARTIN     | Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté | Rapporteur   |
| F. CAPON      | Maître de conférences, Université de Lorraine     | Rapporteur   |
| M.-P. BESLAND | Directrice de recherche, IMN Nantes               | Examinatrice |
| C. MARCEL     | Ingénieure, CEA Le Ripault Monts                  | Examinatrice |
| R.-M. SAUVAGE | Responsable Innovation DGA, Pôle MCM              | Examinatrice |
| C. TROMAS     | Professeur, Université de Poitiers                | Examinateur  |
| F. PAUMIER    | Maître de conférences, Université de Poitiers     | Examinateur  |
| T. GIRARDEAU  | Professeur, Université de Poitiers                | Examinateur  |

---





---

# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les directeurs de thèse, Dr. Fabien Paumier, Pr. Thierry Girardeau et Dr. Cyril Dupeyrat, pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant ces trois années de doctorat. Je les remercie pour tous leurs conseils et leurs remarques constructives qu'ils m'ont fait. J'ai fait le bon choix de venir faire ma thèse dans ce laboratoire au sein d'une belle équipe qui m'a permis de passer aux mieux les périodes difficiles comme celle des confinements liés à la crise sanitaire de la COVID-19. J'ai particulièrement apprécié leur bienveillance, leur exigence, même si parfois celle-ci était exacerbée (c'est un petit clin d'œil pour Thierry). J'ai surtout apprécié leur simplicité et leur aisance à transmettre leur savoir. Je sais qu'on leur dit souvent mais je tiens à le rappeler : tous les trois vous vous complétez très bien. Fabien, tu n'es jamais à court d'idées, Thierry, tu sais expliquer simplement quelque chose de complexe et Cyril, tu apportes ta vision industrielle.

Je remercie les rapporteurs Pr. Nicolas Martin et Dr. Fabien Capon ainsi que les autres membres du jury, Marie-Paule Besland, Corinne Marcel, Rose-Marie Sauvage, Christophe Tromas et Sylvain Faure, d'avoir accepté d'examiner mes travaux ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté aux résultats de ce manuscrit.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe PRIMÉO. Je remercie Dr. Baptiste Giroire pour son aide précieuse dans mes travaux et ses nombreux conseils sur powerpoint qui me serviront encore par la suite. Je remercie Maxime Parailous et Jérémy Coutard pour leur aide et leurs nombreux conseils et échanges lors de la détermination des conditions d'évaporation du dioxyde de silicium sur le nouveau bâti DIVA (avec les petits et gros grains de dioxyde de silicium). Je remercie Dr. Florian Brenet pour ses magnifiques images MEB du traitement antireflet omnidirectionnel constitué de cinq couches

hélicoïdales. Je remercie Dr. Florian Maudet pour les différents échanges que nous avons eus concernant les simulations par éléments finis de type "*Finite Difference Time Domain*" (FDTD®). Je remercie aussi Etienne Panchout, Arnaud Broche, Valentin Bouvier, Dr. Yonathan Corredores et Melvin Palmier.

Je remercie toutes les personnes du bureau d'études ayant contribué au développement et à la mise en place du bâti DIVA, Bruno Lamongie, Marc Marteau, Yoann Robin, Fabrice Berneau, Kevin Dessieux et Frédéric Gacioch. Un grand merci à Marc Marteau qui m'a formée sur ce nouveau bâti DIVA et qui a toujours résolu les problèmes techniques rencontrés. Pour cela, je remercie aussi Yoann Robin. Un grand merci également à Fabrice Berneau qui a développé et conçu une interface LabView permettant de piloter les angles  $\alpha$  et  $\varphi$  du porte-échantillons *in situ*. C'est grâce à cette interface que j'ai pu réaliser tous les travaux présentés dans ce manuscrit. Je remercie également l'équipe de l'atelier, Claude Veillon, Patrick Tanguy et Nicolas, d'avoir réalisé des porte-échantillons adaptés à nos substrats.

Je souhaite remercier Marie-Noëlle Branlé qui a toujours été présente et très réactive lors de mes (nombreux) problèmes informatiques et notamment lors de la crise sanitaire.

Je remercie mes amis doctorants, Axel Zuber, Thibault Chommaux, Florian Brette, Razvan Burcea, Charlélie Chil et Emmanuel Fodeke, mon collègue de bureau, pour ces trois années passées ensemble. Merci à vous tous pour les moments que l'on a partagés. Je remercie l'ensemble des doctorants qui forme l'AESM, et grâce à qui l'ambiance du laboratoire reste aussi bonne.

Pour terminer, je souhaite remercier mes parents, mon père Christophe, ma mère Muriel, mon petit frère Damien et ma petite sœur Jade, ma famille plus largement et mes amis, qui m'ont soutenue pendant toute cette période. J'ai une attention particulière pour Rémy, mon futur conjoint, qui m'a soutenue et qui a su être à l'écoute et patient pendant ces trois années.

---

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction générale</b>   | <b>1</b>  |
| Bibliographie . . . . .  | 4         |
| <b>I Intérêts de la nanostructuration de surface pour la photonique</b>                        | <b>5</b>  |
| Introduction . . . . .   | 8         |
| 1 Photonique . . . . .   | 9         |
| 2 Revêtements de surface bio-inspirés . . . . .  | 10        |
| 3 Traitements antireflets . . . . .  | 17        |
| 4 Filtres polarimétriques . . . . .  | 28        |
| Conclusion . . . . .   | 35        |
| Points clés . . . . .  | 36        |
| Bibliographie . . . . .  | 37        |
| <b>II Élaboration de nouvelles morphologies de nanostructures - Développement du bâti DIVA</b> | <b>47</b> |
| Introduction . . . . .   | 51        |
| 1 Dépôts physiques en phase vapeur . . . . .   | 52        |
| 2 Dépôts en incidence oblique . . . . .  | 56        |
| 3 Nouvelles morphologies de nanostructures accessibles . . . . .                               | 66        |
| 4 Dispositifs expérimentaux . . . . .  | 76        |
| 5 Les couches OAD étudiées : conditions expérimentales . . . . .                               | 80        |
| Conclusion . . . . .   | 84        |

---

|   |            |
|---|------------|
| Points clés . . . . .   | 85         |
| Bibliographie . . . . .   | 86         |
| <b>III Optique des matériaux isotropes et anisotropes</b>   | <b>95</b>  |
| Introduction . . . . .  | 98         |
| 1 Polarisation de la lumière . . . . .  | 98         |
| 2 Description des différents types d'anisotropie optique . . . . .  | 100        |
| 3 États de polarisation d'un milieu anisotrope . . . . .  | 103        |
| 4 Propagation dans une lame biréfringente uniaxe à faces parallèles . . . . .   | 105        |
| 5 Lois de dispersion . . . . .  | 107        |
| 6 Les moyens de caractérisation optique . . . . .   | 118        |
| Conclusion . . . . .  | 132        |
| Points clés . . . . .   | 134        |
| Bibliographie . . . . .   | 135        |
| <b>IV Caractérisations optiques et morphologiques avancées des nanostructures<br/>élaborées par OAD</b>                 | <b>141</b> |
| Introduction . . . . .  | 144        |
| 1 Films denses à $\alpha = 0^\circ$ . . . . .   | 145        |
| 2 Films nanostructurés monocouches . . . . .  | 148        |
| 3 Empilement de ces nouvelles morphologies de nanostructures . . . . .  | 173        |
| 4 Diffusion générée par les différentes architectures OAD . . . . .   | 177        |
| Conclusion . . . . .  | 190        |
| Points clés . . . . .   | 192        |
| Bibliographie . . . . .   | 193        |
| <b>V Fonctions optiques adressées</b>   | <b>195</b> |
| Introduction . . . . .  | 199        |
| 1 Développement d'antireflets large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnels<br>ultra-hautes performances . . . . . | 200        |
| 2 Filtres polarimétriques rectilignes . . . . .   | 214        |
| 3 Polariseurs circulaires . . . . .   | 223        |
| Conclusion . . . . .  | 236        |
| Points clés . . . . .   | 239        |

|   |            |
|---|------------|
| Bibliographie . . . . .                                   | 240        |
| <b>Conclusion générale et perspectives</b>                | <b>243</b> |
| <b>A Évolution du projet DIVA au cours de cette thèse</b> | <b>251</b> |



---

# Introduction générale

Les traitements optiques (antireflet, filtre, polariseur, miroir ou lame dichroïque...) sont aujourd'hui sources de différenciation technologique dans le monde de l'optronique. La performance de ces traitements revêt d'un intérêt primordial pour la performance globale des systèmes optiques. En effet, quel que soit le domaine d'application (civil ou militaire) et quel que soit le domaine spectral (du visible à l'infrarouge lointain), les pièces optiques doivent aujourd'hui répondre aux impératifs récurrents de performances, de coût et à un besoin de plus en plus affiché : la multifonctionnalité (impliquant un besoin de caractère multifonctionnel des matériaux qui les constituent). Le premier axe d'amélioration de ces systèmes concerne bien entendu leurs éléments de base : la lentille, qui permet la mise en forme du rayonnement sur le détecteur ainsi que leurs traitements (antireflet, fonction générale de protection : désembuage, hydrophobicité).

Aujourd'hui, à chaque type d'optique, domaine spectral et application visés correspond un traitement différent, généralement complexe et nécessitant de fortes épaisseurs de matériaux souvent onéreux. Le travail central de cette thèse repose sur l'utilisation d'une technique d'élaboration de couches minces novatrice et source potentielle de designs optiques nouveaux, performants et plus économiques que les technologies classiques. Cette technique reconnue de fonctionnalisation de surface et de films minces par dépôt PVD ("*Physical Vapor Deposition*") en incidence oblique est la technique dite OAD ("*Oblique-Angle Deposition*"). Cette technologie permet de fabriquer des architectures 3D nanoporeuses dont la microstructure, et donc les propriétés fonctionnelles peuvent être précisément pilotées notamment *via* des mouvements *in situ* du porte-échantillons. Elle permet en particulier d'accéder à des indices optiques spécifiques non accessibles par des matériaux denses. Dans ce domaine, la technique OAD constitue une réelle rupture technologique, capable de proposer des solutions

nouvelles pour contrôler et piloter à souhait les propriétés optiques des couches minces.

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de la thèse de Florian Maudet qui a démontré que cette technique OAD est parfaitement adaptée à la réalisation de traitements antireflets "très haute transmission" appliqués aux optiques Bas Niveau de Lumière (BNL) [1]. En effet, le résultat majeur sur lequel repose l'ensemble de sa thèse, est la large plage d'indices optiques accessibles par cette technique : pour le  $\text{SiO}_2$  il est possible de faire varier l'indice de  $n = 1,48$  à  $n = 1,17$  (à 800 nm), pour le  $\text{TiO}_2$   $n = 2,20$  à  $n = 1,63$  (à 800 nm) et pour le germanium  $n = 4,00$  à  $n = 1,77$  (à 4000 nm). Les résultats obtenus sur bâtis existants équipés de porte-échantillons inclinés et fixes permettant la croissance OAD ont démontré l'intérêt, la faisabilité et les performances d'antireflets multicouches nanostructurées. Toutefois, l'absence de rotation *in situ* du porte-échantillons rendait obligatoire l'ouverture du bâti entre deux couches. Il était alors fastidieux d'élaborer des architectures multicouches complexes et maîtrisées. En outre, les gradients de porosité et les anisotropies optiques des monocouches inhérentes à leur morphologie de croissance étaient plus subis que maîtrisés. Enfin, la pollution chimique au sein des couches (notamment dans les traitements infrarouges) détériorait leurs performances et les films poreux élaborés étaient relativement fragiles. Optimiser la robustesse mécanique de ces couches est mené en parallèle de cette thèse *via* le projet ANR ASTRID Maturation ARCHITEC (2020-2023, "*Antireflective Reinforced nanostruCtures by HybrId TEChnologies*").

L'objectif principal de cette thèse est bien sûr d'améliorer les performances des designs, mais pour qu'un design soit très performant, il faut que la morphologie des objets nanométriques qui composent la globalité de l'empilement soit parfaitement contrôlée. **Le premier objectif de ce travail de thèse est donc de parvenir à une croissance OAD totalement contrôlée (et non subie) de ces objets nanométriques.** Pour atteindre cet objectif, les dépôts seront effectués sur un nouveau bâti d'élaboration dédié à la croissance OAD et équipé de rotations *in situ* du porte-échantillons. La technique OAD étant encore relativement récente (initiée en 1997 par M. Brett), il n'existe aujourd'hui sur le marché aucun bâti OAD "clé en main". C'est la raison pour laquelle l'Institut Pprime et Safran Electronics&Defense Saint-Benoît (formant le laboratoire commun PRIMEO, Partenariat pour la Recherche et l'Innovation en Matériaux Émergents pour la phOtonique) se sont engagés depuis 2016 (projet européen IMATOP décembre 2016 - juin 2021) dans le développement "en interne" d'une enceinte expérimentale unique nommée DIVA (Dépôt en Incidence VARIABLE). Ce bâti permettra de fabriquer diverses architectures et de suivre leur formation en temps réel grâce à des techniques de caractérisation *in situ* (optique, contrainte par mesure de courbure, etc). Pour profiter d'un large éventail de microstructures et pour faciliter le transfert technologique vers SAFRAN E&D, ce bâti est



basé sur deux techniques d'élaboration physique : dépôts par faisceaux d'ions et par évaporation par canon à électrons dans des géométries inspirées de machines de dépôts existantes. Le bâti DIVA étant disponible depuis la fin d'année 2019, cette thèse a contribué à son développement.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre montre les potentialités des nanomatériaux pour améliorer des fonctions optiques, notamment les traitements antireflets large bande spectrale allant du visible au proche infrarouge (de 400 à 1800 nm) et les filtres polarimétriques qui présentent quant à eux un niveau de maturité moindre et qui constituent une nouvelle application envisagée au cours de cette thèse.

Le deuxième chapitre constitue un état de l'art visant à présenter les processus de croissance des films OAD ainsi que les algorithmes de rotation possibles du porte-échantillons permettant d'élaborer de nouvelles morphologies de nanostructures diverses et variées de façon contrôlée.

Le troisième chapitre repose principalement sur le comportement anisotrope des matériaux. Les modèles optiques ainsi que les différentes techniques de caractérisation optiques expérimentales utilisés sont décrits.

Le quatrième chapitre vise à caractériser finement les propriétés optiques et microstructurales de chacune des nouvelles morphologies de nanostructures élaborée par OAD. Leur diffusion, phénomène limitant leurs performances optiques aux faibles longueurs d'onde, a également été étudiée et simulée par éléments finis.

Le cinquième chapitre a pour objectif de démontrer l'intérêt des nouvelles nanostructures pour trois fonctions optiques. L'optimisation des performances optiques des traitements antireflets large bande est tout d'abord présentée, dans le visible au proche infrarouge de 400 à 1800 nm, en développant leur caractère omnidirectionnel, ceci afin d'élargir l'acceptance angulaire de la fonction antireflet. Ce chapitre vise ensuite à prouver la faisabilité de filtres polarimétriques rectilignes grâce à la maîtrise de la biréfringence d'un empilement de couches nanostructurées. Enfin, la preuve de concept de la réalisation de polariseurs circulaires par une monocouche OAD finement calibrée est démontrée.

Au risque de surprendre le lecteur, la conclusion de cette thèse vise à synthétiser les résultats obtenus et ouvre également sur quelques perspectives envisageables d'après les travaux réalisés.

## Bibliographie

- [1] F. Maudet, *Couches nanostructurées par dépôt en incidence oblique : corrélations microstructure et propriétés optiques pour application aux traitements antireflets hautes performances dans le visible étendu et l'infrarouge*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2018.

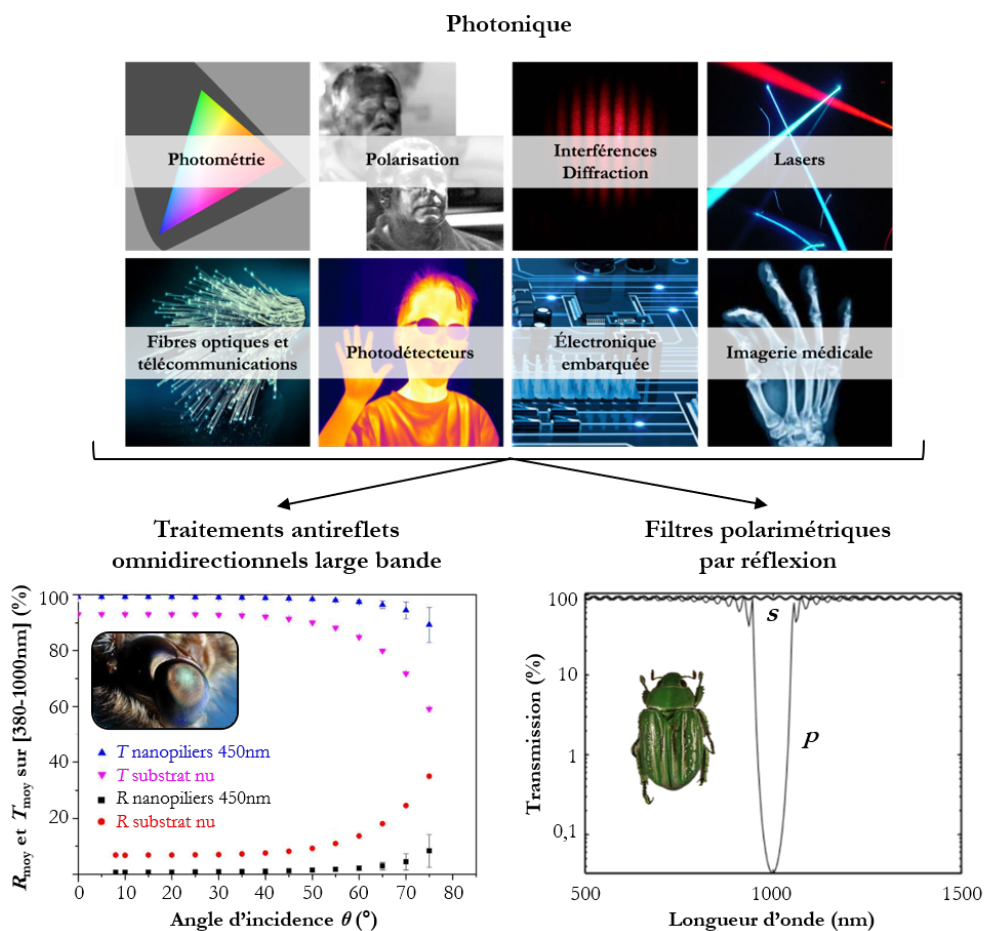
---

---

# Chapitre I

---

## Intérêts de la nanostructuration de surface pour la photonique



*"There is plenty of room at the bottom", Richard Feynman*



## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction</b> . . . . .   | <b>8</b>  |
| <b>1 Photonique</b> . . . . .   | <b>9</b>  |
| <b>2 Revêtements de surface bio-inspirés</b> . . . . .                | <b>10</b> |
| 2.1 Revêtements fonctionnels bio-inspirés . . . . .                   | 10        |
| 2.2 Revêtements optiques bio-inspirés . . . . .                       | 12        |
| <b>3 Traitements antireflets</b> . . . . .                            | <b>17</b> |
| 3.1 Généralités . . . . .   | 18        |
| 3.2 Traitements antireflets sur un large domaine spectral . . . . .   | 20        |
| 3.2.1 Traitements antireflets interférentiels . . . . .               | 20        |
| 3.2.2 Traitements antireflets à gradient d'indice . . . . .           | 21        |
| 3.2.2.1 Généralités . . . . .   | 21        |
| 3.2.2.2 Traitements optimisés pour l'omnidirectionnalité . . . . .    | 24        |
| <b>4 Filtres polarimétriques</b> . . . . .                            | <b>28</b> |
| 4.1 Généralités . . . . .   | 28        |
| 4.2 Principe . . . . .  | 29        |
| 4.3 Performances et cahier des charges . . . . .                      | 30        |
| 4.4 Les technologies de polariseurs rectilignes commerciaux . . . . . | 32        |
| <b>Conclusion</b> . . . . .   | <b>35</b> |
| <b>Points clés</b> . . . . .  | <b>36</b> |
| <b>Bibliographie</b> . . . . .  | <b>37</b> |

### Introduction

Considérées comme l'un des moteurs de la prochaine révolution industrielle, les nanotechnologies présentent un potentiel de développement et d'applications considérables en particulier dans le domaine des matériaux. La science des matériaux repose sur les relations entre leurs propriétés, leur morphologie et leur mise en forme. Ainsi, des modifications nano- ou micrométriques sont susceptibles de faire considérablement évoluer les propriétés physiques des matériaux. En modifiant les matériaux à des échelles aussi petites, des propriétés macroscopiques peuvent être nettement affectées voire exaltées. Ces nouvelles approches ouvrent la voie à de nombreux développements en matériaux dans les domaines de l'optique, l'électronique, la santé, l'énergie, l'aéronautique, l'aérospatial, etc. Finalement, les nanotechnologies sont un secteur particulièrement pluridisciplinaire [1]. C'est dans ce contexte que le biomimétisme a trouvé un nouveau moteur d'étude et de développement. Ce domaine de recherche et d'innovation tente d'imiter artificiellement des mécanismes observés dans la nature afin de les intégrer à de nouvelles technologies.

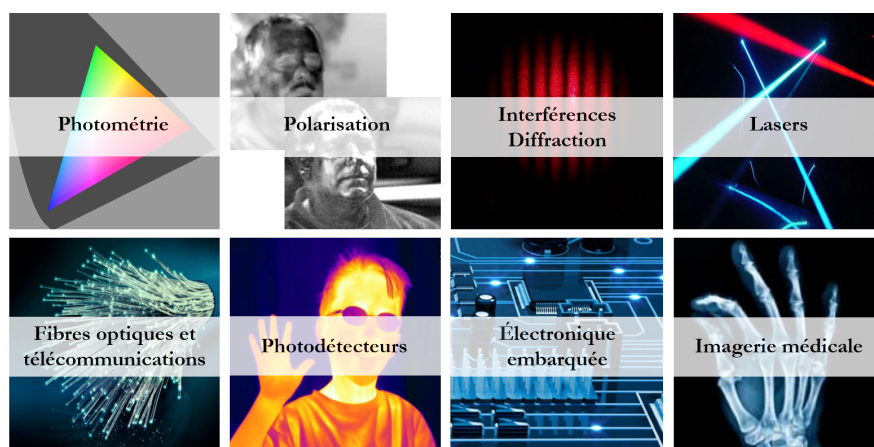
Nanostructurer la surface d'un matériau permet d'en modifier la topologie, l'organisation physique ou la composition chimique pour contrôler, exalter, voire même donner certaines propriétés lors de son interaction avec son environnement (mouillabilité, comportement optique, tribologie...). C'est aussi l'une des techniques mises en œuvre dans la fabrication de composants miniaturisés (circuits électroniques intégrés, biopuces...) que l'on retrouve dans de nombreux objets de la vie courante (ordinateur, téléphone portable, automobile) ou qui sont d'un intérêt sociétal majeur (diagnostic médical, applications biologiques, militaires et spatiales). La possibilité d'accéder à des propriétés nouvelles par le biais de la nanostructuration de surface donne des opportunités d'amélioration des performances de ces films, ouvrant ainsi des perspectives académiques et industrielles inimaginables auparavant. Aujourd'hui, celles qui suscitent le plus grand intérêt visent les domaines de l'énergie et de la catalyse, des capteurs et récepteurs, et de l'optique mais une liste plus exhaustive d'applications pourrait être donnée en ajoutant les barrières thermiques, la nano-mécanique, les systèmes magnétiques, les systèmes micro-fluidiques, les cristaux photoniques, etc [2–6].

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer l'intérêt de la nanostructuration de surface pour la photonique. Tout d'abord, il est rappelé ce que représente ce domaine en plein essor. En effet, "la photonique a été retenue par l'Union Européenne comme l'une des six technologies-clés du 21<sup>ème</sup> siècle ("Key Enabling Technology KET") car elle apporte un potentiel considérable d'innovation et de

différenciation dans tous ses domaines applicatifs. Certains mêmes prédisent que la photonique sera au 21<sup>ème</sup> siècle ce que l'électronique a été au 20<sup>ème</sup> siècle!" [7]. Quelques revêtements de surface bio-inspirés qui connaissent un essor considérable ces dernières années sont ensuite mentionnés. Enfin, l'étude des propriétés optiques contrôlées par la nanostructuration de surface est principalement adressée dans cette thèse. Elle se focalisera principalement sur les traitements antireflets large bande spectrale allant du visible au proche infrarouge (SWIR, "*Short-Wave InfraRed*"), soit de 400 à 1800 nm. Dans cette partie sera également décrit le principe de polarisation de la lumière, en introduisant la notion de filtres polarimétriques en géométrie plane intégrable sur capteur. L'intérêt croissant de l'imagerie augmentée en temps réel sera aussi discuté. Il est important de noter que le principe des traitements antireflets est maîtrisé (thèse de Florian Maudet [8]). En revanche, les filtres polarimétriques présentent un niveau de maturité moindre et constituent une nouvelle application découverte au cours de cette thèse.

## 1 Photonique

La photonique désigne les sciences et les techniques qui génèrent, émettent, détectent, collectent, transmettent, amplifient, modulent ou maîtrisent les flux de photons. Il s'agit d'un domaine très vaste qui regroupe : i) l'optique oculaire/classique pour l'ophtalmie et la lunetterie ; ii) l'optique de précision avec des composants de forte puissance permettant d'agrandir, de zoomer et d'observer ce qui n'est pas visible à l'œil nu, et qui seront par la suite intégrés dans des jumelles, télescopes ou encore des microscopes ; iii) l'optronique ou optoélectronique davantage orientée vers le domaine de la Défense. Cette technologie de nature transverse est discrète mais pourtant omniprésente dans notre quotidien. Elle apporte un potentiel considérable d'innovation et de différenciation dans tous ses domaines applicatifs (Fig.I.1).



**Figure I.1** – Les différents domaines d'application de la photonique [9–14]

Son large panel d'applications la rend indispensable à de nombreux secteurs tels que le médical et le vivant (endoscopie, diagnostics), l'usine du futur (contrôle non destructif, logistique), l'environnement (surveillance des sols et des végétations, détection / mesure de pollution), l'agriculture et l'agroalimentaire (capteurs embarqués), l'éclairage (optique) et le transport et la mobilité (aéronautique, ferroviaire, maritime, voiture autonome, fibre optique) [15–21].

Les dispositifs optiques permettant de guider, de manipuler et de détecter la lumière sont essentiels aux systèmes photoniques modernes. L'amélioration des composants de base comme les sources lasers et les détecteurs permet d'accroître les performances actuelles et permet d'accéder à des bandes spectrales peu exploitées jusqu'à maintenant (THz, rayons X et gamma) pour aboutir à des dispositifs offrant de nouvelles fonctionnalités. Ce travail de thèse s'intéresse à des éléments de base de ces technologies : les lentilles, les hublots et les caméras qui captent, concentrent et dirigent la lumière, et plus particulièrement, au développement de traitements de surface optiques complexes. Tout comme de nombreuses technologies, l'inspiration principale de ces traitements se trouve dans la nature.

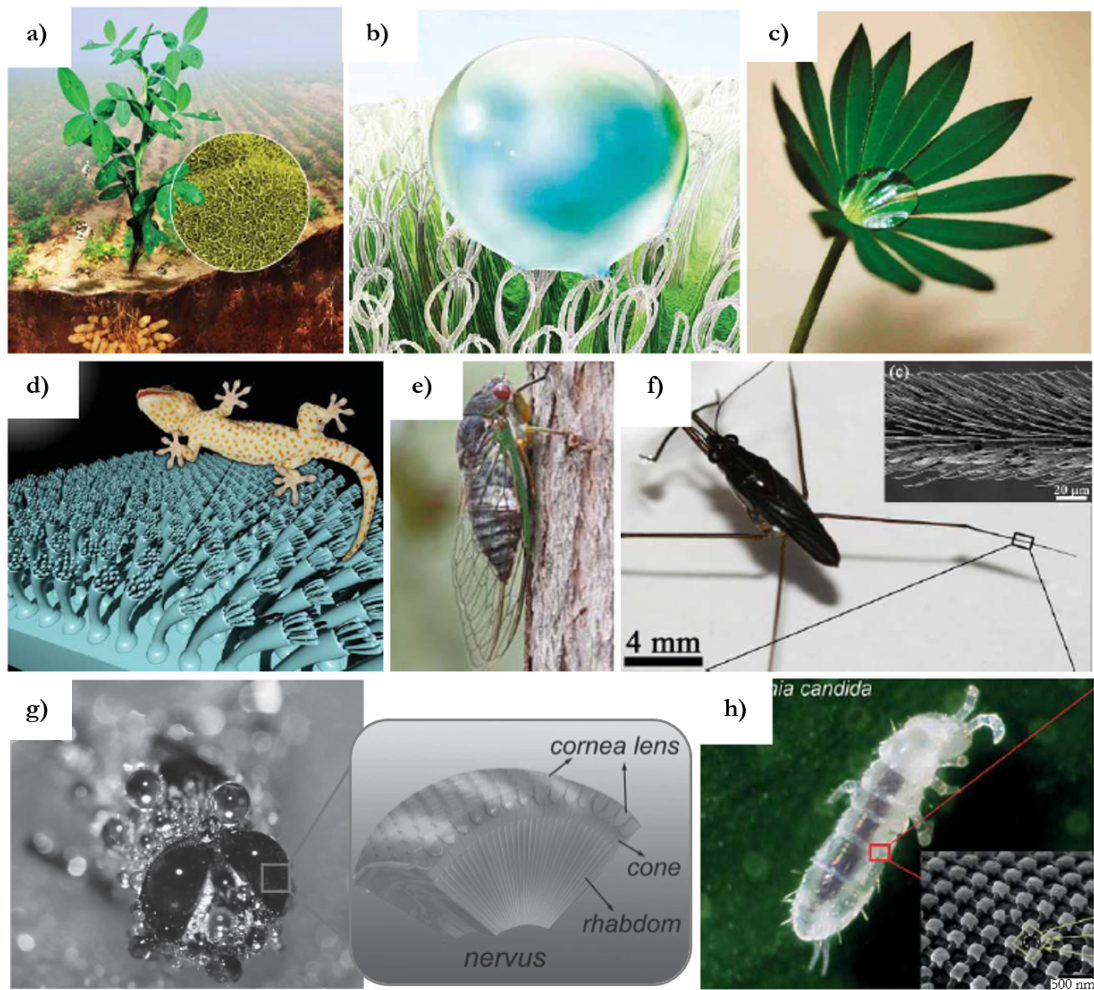
## 2 Revêtements de surface bio-inspirés

Le développement de nanomatériaux multifonctionnels bio-inspirés connaît un essor considérable ces dernières années. De nombreux chercheurs se sont inspirés de la nature pour créer de nouveaux revêtements fonctionnels de surface pour des applications variées (optique, mouillabilité, tribologie, etc).

### 2.1 Revêtements fonctionnels bio-inspirés

Il existe dans la littérature de nombreuses études s'inspirant de la nature pour le développement de surfaces autonettoyantes (Fig.I.2.e), de surfaces présentant quasi exclusivement un caractère superhydrophobe (Fig.I.2.a, Fig.I.2.b, Fig.I.2.c et Fig.I.2.e), de surfaces antibuées présentant davantage un caractère superhydrophile (Fig.I.2.g) ainsi que de surfaces adhésives (Fig.I.2.d et Fig.I.2.f) [22–28].

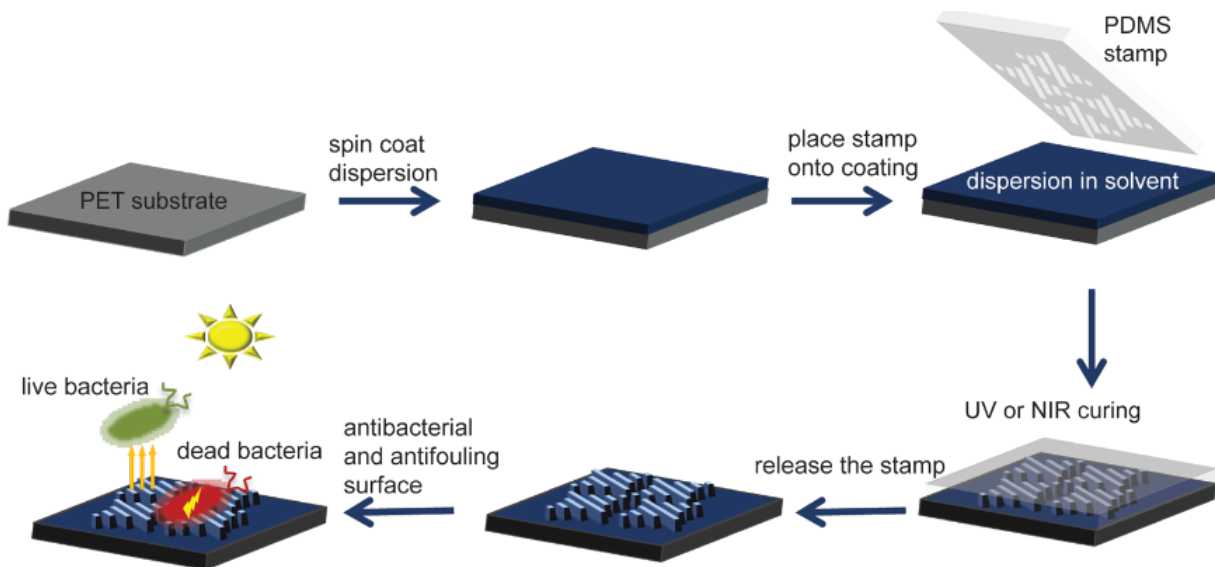




**Figure I.2** – (a) Feuilles d’arachide superhydrophobes [29] (b) Feuilles de *Salvinia* superhydrophobes contenant des picots hydrophiles pour la rétention d’air [30] (c) Feuilles de lupin superhydrophobes dotées de canaux superhydrophiles pour guider les gouttelettes d’eau [30] (d) Image d’un gecko capable de marcher sur des surfaces verticales [31] (e) Photo d’une cigale aux ailes superhydrophobes et autonettoyantes [32] (f) Image d’une araignée d’eau capable de marcher sur l’eau [33] (g) Yeux de la mouche *Lucilia soyeuse* permettant de voir dans des conditions de faible luminosité [27] (h) Image d’un *folsomia candida* superoléophobe [34]

Le gecko (Fig.I.2.d), un petit lézard, possède par rapport à cette fonction des caractéristiques qui intriguent les scientifiques depuis plusieurs années qui cherchent à reproduire les qualités adhésives de ses pattes. Cet animal est capable de marcher sur un plafond comme le font certains lézards et insectes, mais c’est le seul à pouvoir supporter, sans se décrocher, une masse de plus de 40 kg alors qu’il pèse moins de 100 g. Cela s’explique par la nature de ses doigts, composés de millions de poils de kératine dont le diamètre à la base n’est que de quelques microns. À leur extrémité, ces poils se scindent en plusieurs poils encore plus fins qui se terminent par une structure en spatule. La structure microscopique de tous ces poils interagit avec les surfaces à un niveau intermoléculaire. Selon l’orientation que l’animal donne à ses poils, ceux-ci adhèrent ou se décrochent. C’est ce qui lui permet d’avancer sur un plafond [31, 35].

La surface des animaux marins, *i.e.* leurs enveloppes protectrices telles que la peau, les écailles, la carapace ou la coque, a également inspiré le développement de revêtements de surfaces fonctionnelles. À titre d'exemple, la combinaison des motifs anti-salissures de la peau des requins avec des nanoparticules antibactériennes de dioxyde de titane ont permis de développer des surfaces multifonctionnelles durables *via* la technique de Lithographie par Nano-Impression NIL (Fig.I.3) qui réduit l'adhésion microbienne et inactivent les microorganismes attachés [36].

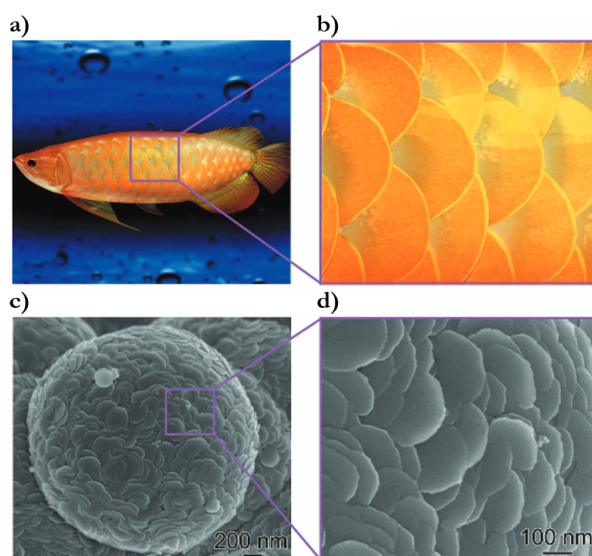


**Figure I.3** – Représentation schématique du processus de fabrication des motifs en relief présents sur la peau des requins à l'aide d'un tampon de polydiméthylsiloxane (PDMS) sur des substrats de PET [36]

Ce procédé de lithographie permet de reproduire ces motifs sur de grandes échelles, en utilisant par exemple un tampon en polydiméthylsiloxane (PDMS) pressé sous UV et / ou en température (Fig.I.3). C'est uniquement cette géométrie spécifique du revêtement qui empêche les bactéries de s'accrocher à la surface de la peau des requins [36]. En s'inspirant de la nature, de nombreuses topographies de surface biomimétiques ont également réduit l'adhésion microbienne grâce à une relation structure-propriété sans biocides, substances destinées à détruire, à repousser ou à rendre inoffensifs les organismes jugés nuisibles [37,38].

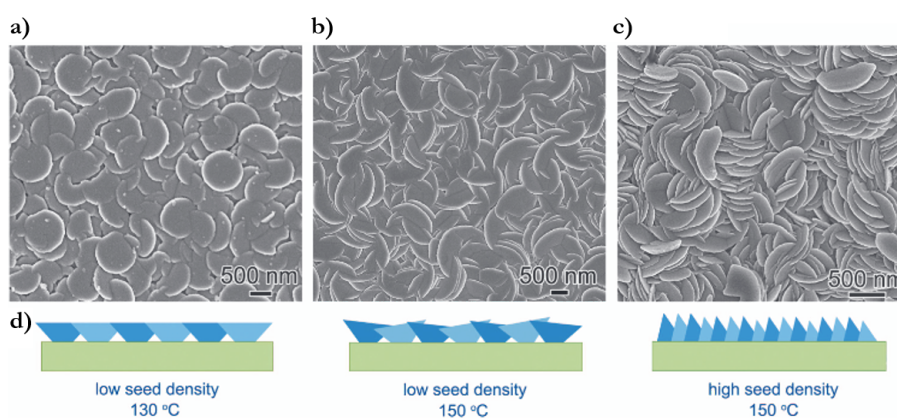
## 2.2 Revêtements optiques bio-inspirés

Les écailles cycloïdes du poisson asiatique arowana (Fig.I.4.a et Fig.I.4.b), également connu sous le nom de scléropage d'Asie, ont quant à elles inspiré l'élaboration par un procédé hydrothermal simple de nanostructures multifonctionnelles d'oxyde de zinc ZnO sous forme de microsphères (Fig.I.4.c et Fig.I.4.d) aux propriétés optiques, interfaciales et mécaniques remarquables [39].



**Figure I.4** – (a) Image du poisson asiatique arowana (b) zoom sur ses écailles (c) image au microscope électronique à balayage de microsphères d'oxyde de zinc ZnO recouvertes de nanostructures de dimensions similaires aux écailles de ce poisson (d) zoom de l'image précédente [39]

Différentes conditions de synthèse ont été réalisées afin d'obtenir trois empilements de nanostructures de ZnO différents : des nanostructures sous forme d'écailles parallèles, sous forme d'écailles parallèles mélangées à des écailles légèrement inclinées et sous forme d'écailles totalement inclinées (Fig.I.5).



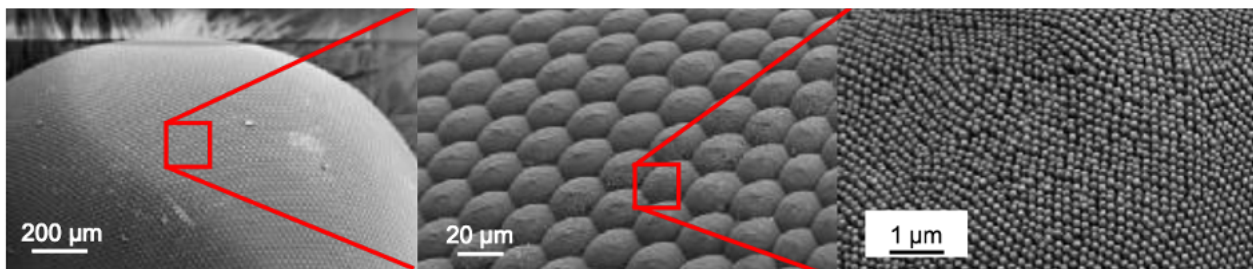
**Figure I.5** – Revêtements nanostructurés de ZnO bio-inspirés aux dimensions des écailles de poisson (supérieures à 2 cm de long) sur des substrats en verre FTO (a) Image MEB d'un revêtement bio-inspiré avec des nanostructures en forme d'écailles parallèles (b) en forme d'écailles parallèles mélangées à des écailles légèrement inclinées (c) en forme d'écailles inclinées et (d) schémas indiquant les différentes conditions de synthèse étudiées [39]

L'étude des propriétés optiques de ces nanostructures bio-inspirées démontre qu'un empilement d'écailles parallèles fonctionne de la même manière qu'une série de miroirs. La présence d'écailles inclinées dans l'empilement entraîne des réseaux de prismes qui réfractent et dispersent la lumière. De tels revêtements bio-inspirés peuvent donc être utilisés dans toutes les applications nécessitant de réfléchir la lumière (écrans réfléchissants). En outre, ces nanostructures présentent également un caractère superhydrophile ou superhydrophobe selon l'orientation des écailles dans l'empilement et les

groupes fonctionnels de surface considérés, ce qui est utile pour leurs propriétés antigivre, antibuée, anticorrosion, antibactérienne et autonettoyante [40]. Enfin, ces nanostructures se sont avérées aussi robustes que des écailles de poisson [39], ce qui est essentiel pour lui permettre de se protéger des prédateurs et de son environnement, et donc pour maximiser sa capacité de survie.

Parmi tous les procédés d'élaboration qui permettent de nanostructurer la surface d'un matériau en s'inspirant de la nature (lithographie, gravure), la technologie de dépôt en incidence oblique utilisée dans cette thèse montre son intérêt. Cette méthode flexible, détaillée dans le chapitre II.2, permet d'élaborer n'importe quel matériau, de maîtriser sa morphologie et d'empiler les couches comme souhaité.

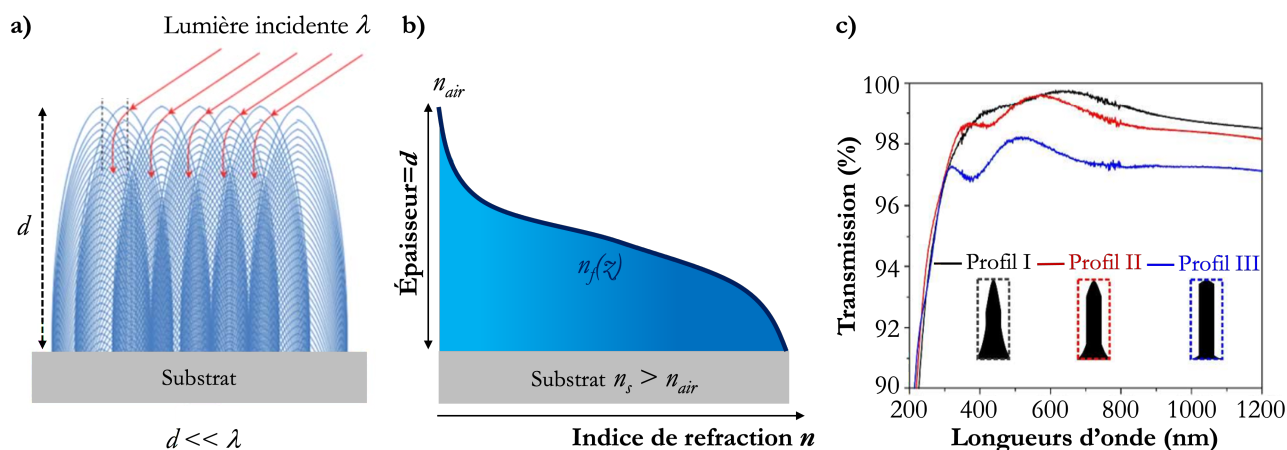
Les deux principales fonctions optiques adressées dans cette thèse sont les traitements antireflets large bande spectrale et haute acceptation angulaire ainsi que les filtres polarimétriques. Ces fonctions optiques existent également à l'échelle naturelle, et se retrouvent notamment sur les yeux des insectes nocturnes. Par exemple, la cornée des yeux des papillons de nuit, structures nommées "*Moth's eyes*", est nanostructurée de telle sorte à réaliser une fonction antireflet qui leur permet de mieux voir la nuit (antireflet pour l'augmentation de transmission) mais également de ne pas être vu par leur prédateur car réfléchissant extrêmement peu de lumière (Fig.I.6) [41–44].



**Figure I.6** – Images MEB de la cornée des yeux des papillons de nuit disposant de nanostructures agissant comme une fonction antireflet [44]

Le réseau hexagonal de ces structures "*Moth's eyes*" est clairement visible sur l'image du milieu de la Figure I.6. À un grossissement plus important (image de droite de la Figure I.6), une zone couverte de protubérances coniques et uniformes est observable. Le diamètre de chaque protubérance est d'environ de 100 nm et la périodicité spatiale est d'environ de 170 nm, dimensions bien inférieures à la longueur d'onde du spectre visible. Dans cette configuration, la lumière traverse un matériau d'indice progressif entre celui du milieu ambiant et le substrat (Fig.I.7.a).



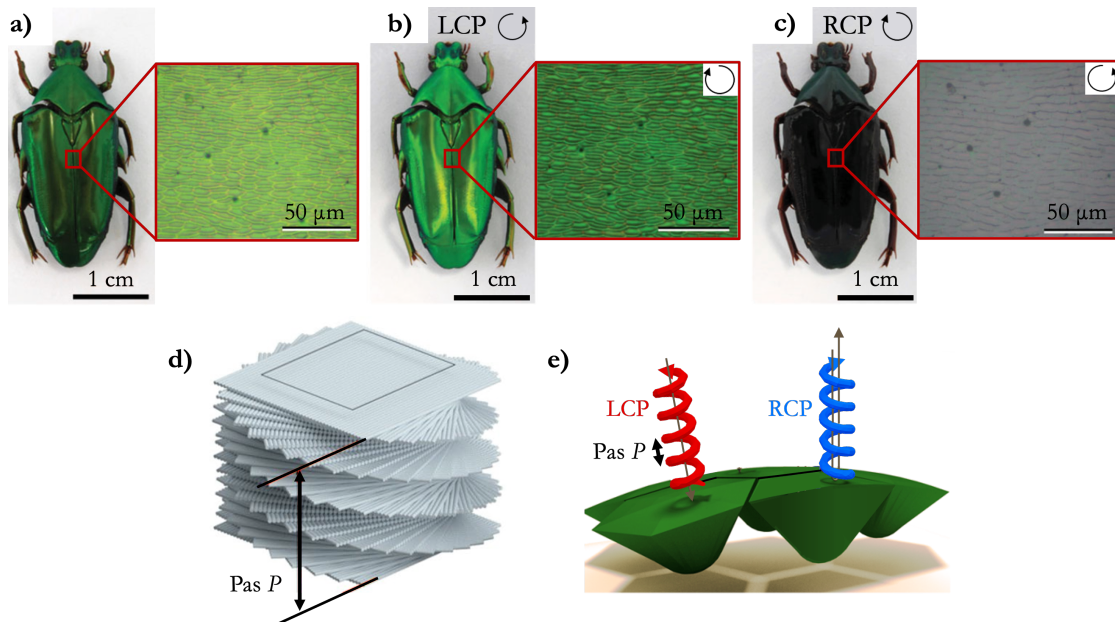


**Figure I.7** – (a) Représentation schématique de l'interaction de la lumière avec des nanostructures "Moth's eyes" [43] (b) Design optique des traitements antireflets à gradient d'indice continu (c) Performances optiques expérimentales dans le cas d'un substrat traité sur les deux faces de trois types de nanopiliers de silice assimilés à des structures "Moth's eyes" réelles d'épaisseur identique de 450 nm mais de formes individuelles différentes [45]

De telles nanostructures (Fig.I.7.a) agissent comme des gradients d'indice de réfraction continus entre le matériau et son milieu environnant, *i.e.* la réflexion est réduite *via* une variation progressive d'indice entre le milieu incident (typiquement l'air) et le substrat (Fig.I.7.b). Cette caractéristique fait des yeux des papillons de nuit l'un des traitements antireflets les plus efficaces en incidence normale et en omnidirectionnalité dans la nature [8, 41, 43, 46, 47]. La variation de l'indice de réfraction peut suivre plusieurs profils (quintique, parabolique, cubique) selon la morphologie des nanostructures considérées (nanopiliers, protubérances, coniques). Plus les transitions des différentes parties des nanostructures étudiées sont douces, continues, plus la transmission résultante de la structure est élevée, *i.e.* plus la variation d'indice est continue entre le milieu ambiant et le substrat, plus le traitement antireflet est performant (Fig.I.7.c courbe en noir). En effet, un profil standard quasi-cylindrique (Fig.I.7.c courbe en bleu) n'a donné que 98,0% de transmission expérimentale moyenne sur la gamme spectrale [200 - 1200 nm] et se comporte comme un revêtement monocouche qui ne pourra atteindre une transmission maximale qu'à une longueur d'onde spécifique. Le profil de nanostructures en rouge sur la Figure I.7.c a donné une transmission expérimentale moyenne de 99,5% et le profil en noir atteint la transmission expérimentale moyenne la plus élevée, de 99,8% [45]. À ce jour, ce type de traitement antireflet à gradient d'indice continu est classiquement élaboré par des techniques "Top-down", avec un masquage réalisé par nano-impression, par lithographie électronique [48–50, 50] ou encore par l'enduction de nano-sphères, ces deux techniques étant adaptées aux petites surfaces, suivi d'une étape de gravure plasma [51, 52]. Le développement rapide de la nanostructuration de surface ces dernières années a permis d'étudier la possibilité de reproduire ces structures à divers dispositifs optiques tels que les écrans d'affichage [53], les cellules solaires [54, 55] ou encore les Diodes

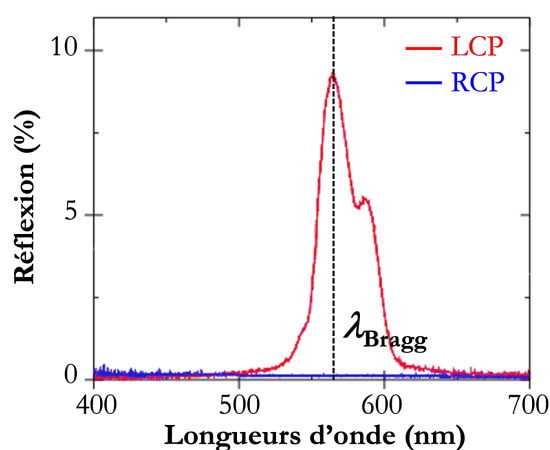
ÉlectroLuminescentes (DEL) [56, 57].

Par ailleurs, il existe également dans la nature des nanomatériaux complexes permettant de jouer sur la polarisation. Un des meilleurs exemples est la carapace des scarabées *Chalcothea smaragdina* dotée de filtres polarimétriques circulaires : celle-ci est composée d'un empilement hélicoïdal de lamelles biréfringentes conduisant à des couleurs irisées de son exosquelette (Fig.I.8.d et Fig.I.8.e). De manière globale, la carapace du scarabée est peu réfléchissante sauf sur un domaine spectral étroit centré autour d'une longueur d'onde appelée longueur d'onde de Bragg. C'est la structure hélicoïdale de leur carapace qui génère ce phénomène, phénomène qui sera développé et exploité dans le chapitre V.3 de cette thèse. Comme nous le verrons de manière plus complète dans ce chapitre V.3, l'activité optique particulière de la carapace du scarabée dans ce domaine spectral étroit fait que l'onde incidente non polarisée se décompose en deux ondes polarisées circulairement : l'une définit une polarisation circulaire droite RCP ("*Right Circular Polarization*"), l'autre définit une polarisation circulaire gauche LCP ("*Left Circular Polarization*"). Selon le sens de rotation de l'hélice, une de ces deux ondes est réfléchie de manière intense, l'autre est transmise. C'est cette réflexion intense sur un domaine spectral étroit qui donne cet éclat au scarabée [58–60]. La figure I.8 confirme ce comportement. Elle montre trois photographies du scarabée *Chalcothea smaragdina* et leurs images microscopiques associées prises (a) sans polariseur (b) avec un polariseur circulaire gauche (LCP) positionné devant l'appareil photo (c) et avec un polariseur circulaire droit (RCP) également positionné devant l'appareil photo.



**Figure I.8** – Photographies et images microscopiques du scarabée *Chalcothea smaragdina* prises (a) sans polariseur (b) avec un polariseur circulaire gauche (LCP) devant la caméra (c) avec un polariseur circulaire droit (RCP) devant la caméra [61] (d) Empilement hélicoïdal présent dans l'exocuticule de la carapace des scarabées [62] (e) Représentation schématique de la couche externe de l'exocuticule des scarabées [63]

La présence d'un polariseur circulaire gauche devant la caméra accentue l'apparence de la couleur verte du spécimen (Fig.I.8.a). En revanche, la présence d'un polariseur circulaire droit devant la caméra induit une extinction de la couleur du scarabée sur l'ensemble de son exosquelette (Fig.I.8.c). La Figure I.9 donne les spectres de réflexion expérimentaux LCP (en rouge) et RCP (en bleu) en fonction de la longueur d'onde de la carapace du scarabée *Chalcothea smaragdina* étudié.



**Figure I.9** – Spectres de réflexion expérimentaux LCP (en rouge) et RCP (en bleu) de la carapace du scarabée *Chalcothea smaragdina* [61]

Ces spectres confirment le raisonnement précédent. À la longueur d'onde de Bragg (vers 560 nm dans ce cas), les spectres de réflexion LCP et RCP diffèrent considérablement (Fig.I.9). La lumière polarisée circulairement vers la gauche est fortement réfléchiée par rapport à celle polarisée circulaire droite qui est presque nulle. Le profil de ces réflexions filtrées diffère d'une espèce de scarabées à l'autre et ce sont bien sûr ces profils qui vont leur donner des teintes différentes selon leur espèce. Les fonctions optiques adressées dans cette thèse sont ensuite décrites.

### 3 Traitements antireflets

Les traitements antireflets font l'objet de nombreuses recherches tant pour des applications "grand public" telle que l'industrie ophtalmique, que pour des applications plus spécifiques comme les systèmes optroniques où la transmission optique devient souvent un paramètre critique. De tels traitements permettent par exemple d'améliorer l'efficacité des cellules solaires [43] et sont utilisés sur les objectifs d'appareils photographiques [64], sur des capteurs pour l'aéronautique [65] ou encore sur les écrans plats des téléviseurs et des ordinateurs [66]. L'imagerie dans le domaine du visible au proche infrarouge, de 400 à 1800 nm, nécessite l'utilisation de capteurs qualifiés de "Bas Niveau de Lumière". Afin d'acheminer les faisceaux lumineux jusqu'au capteur, des sous-ensembles opto-mécaniques

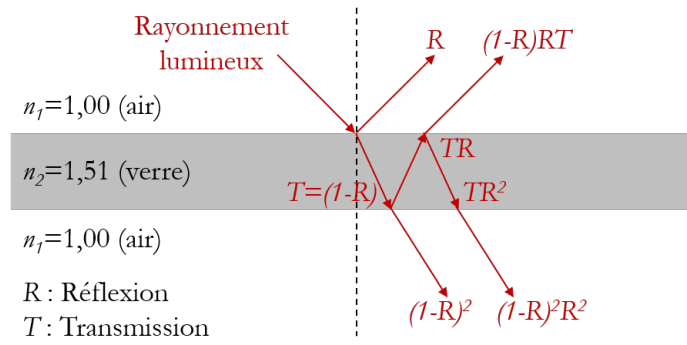
constitués de multiples fenêtres ou lentilles doivent être utilisés. Or, les interfaces matériaux optiques / air induisent des pertes d'intensité par réflexion. L'ajout de traitements antireflets devient alors nécessaire afin de recueillir le maximum de signal. Toutefois, les performances de ces traitements sont plafonnées, en particulier pour les larges domaines spectraux, par les propriétés optiques des matériaux communément disponibles. Cette partie précise le principe de base d'un traitement antireflet, les différents types de traitements antireflets existants et un élargissement de cette fonction antireflet qui est de développer le caractère omnidirectionnel, c'est-à-dire viser la meilleure acceptance angulaire possible.

### 3.1 Généralités

Un traitement antireflet est un traitement de surface, constitué de couches minces transparentes dans le domaine de longueurs d'onde considéré, qui permet non seulement de diminuer la lumière réfléchié mais aussi et surtout de maximiser la lumière transmise. Leurs performances sont dictées par les phénomènes de propagation et de réflexion / transmission aux interfaces, phénomènes eux-mêmes dictés par les propriétés optiques des matériaux composant l'antireflet. La grandeur optique fondamentale pour traiter ces problèmes est donc l'indice optique  $N = n + ik$  de partie réelle  $n$  appelée indice de réfraction et de partie imaginaire  $k$  appelée coefficient d'extinction. Il est immédiatement à noter que ce coefficient  $k$  ne sera pas discuté dans cette partie car l'élaboration de traitements antireflets nécessite des matériaux parfaitement transparents ( $k = 0$ ). Comme il le sera vu dans le chapitre III.5.1.1 de cette thèse, l'indice de réfraction  $n$  est une fonction de la longueur d'onde couramment appelée loi de dispersion du matériau  $n(\lambda)$ . La connaissance de ces indices de réfraction  $n$  des milieux permet de déterminer les directions des faisceaux réfléchis et transmis ainsi que leurs intensités grâce aux lois de Snell-Descartes d'une part et aux coefficients de Fresnel d'autre part.

Afin de comprendre la nécessité d'un système antireflet, il est nécessaire d'appréhender les intensités réfléchié et transmise au travers par exemple d'un substrat épais nu. De manière générale, un rayonnement lumineux est en partie réfléchi et en partie transmis à l'interface entre deux milieux (Fig.I.10).





**Figure I.10** – Schéma de principe d'un rayonnement lumineux traversant un substrat épais non absorbant

Les coefficients de réflexion  $R$  et de transmission  $T$  en intensité d'une interface en fonction des indices de réfraction de l'air ( $n_1$ ) et d'un substrat en verre ( $n_2$ ) sont respectivement donnés en incidence normale par (Fig.I.10) :

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{I.1})$$

$$T = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{I.2})$$

Il est ainsi possible, à partir de ces coefficients  $R$  et  $T$ , de calculer ces mêmes coefficients dans le cas d'un substrat épais non absorbant complet. Le système présente alors deux interfaces optiques mettant en jeu deux réflexions (Fig.I.10) : une première ( $R$ ) due à la première interface et une seconde ( $(1 - R)RT$ ) due à la deuxième interface. Le système interférentiel en réflexion peut se limiter à deux réflexions car, à partir du troisième rayon réfléchi, l'amplitude de ces rayons lumineux est négligeable. Les intensités résultantes réfléchie et transmise totales en incidence normale (Fig.I.10) sont respectivement égales à [67] :

$$R_{\text{totale}} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{n_1^2 + n_2^2} \quad (\text{I.3})$$

$$T_{\text{totale}} = \frac{2n_1n_2}{n_1^2 + n_2^2} \quad (\text{I.4})$$

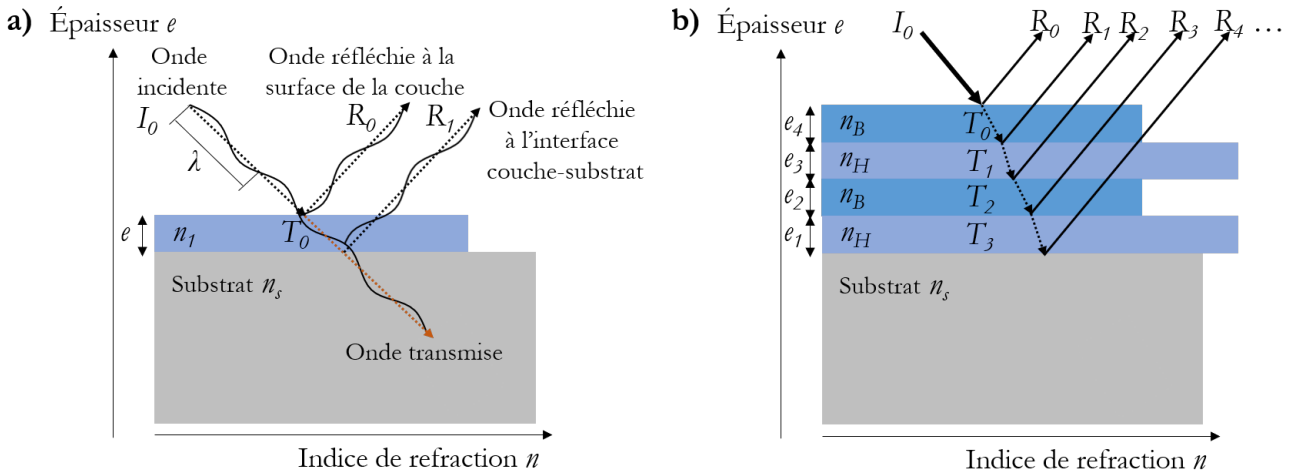
À titre indicatif, un substrat en verre de silice dans l'air donne une transmission totale de 92,31 % et une réflexion totale de 7,69 % en considérant deux faces exposées [68]. On comprend alors l'intérêt d'appliquer des traitements antireflets sur les deux faces du substrat afin de recueillir le maximum de signal en transmission. Ceci est d'autant plus important lorsqu'il s'agit d'optimiser un système optique complet disposant d'un nombre conséquent de composants optiques et donc d'un nombre notable d'interfaces. Certains systèmes complexes développés à Safran Electronics&Defense comportent une vingtaine de composants optiques soit quarante dioptries. On devine alors une forte proportion de rayonnement perdu, d'où l'intérêt de disposer des traitements antireflets extrêmement performants.

### 3.2 Traitements antireflets sur un large domaine spectral

Deux grandes classes d'antireflets peuvent être envisagées : les antireflets interférentiels classiques, et les antireflets à gradient d'indices.

#### 3.2.1 Traitements antireflets interférentiels

Ces traitements antireflets ont pour but de créer des interférences destructives entre les ondes réfléchies aux différentes interfaces afin de minimiser l'intensité réfléchie résultante. Le cas simple d'un empilement monocouche consiste à déposer une seule couche mince en surface du substrat, créant de multiples réflexions (Fig.I.11.a).



**Figure I.11** – Schéma de principe (a) d'un traitement antireflet monocouche à interférences destructives et (b) d'un empilement multicouche à interférences destructives.  $n_B$  signifie bas indice de réfraction,  $n_H$  signifie haut indice de réfraction et  $n_s$  correspond à l'indice du substrat

L'épaisseur et l'indice de cette monocouche doivent vérifier les Équations I.5 et I.6, avec  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée,  $n_1$  l'indice de réfraction de la couche mince,  $n_s$  l'indice de réfraction du substrat et  $e$  l'épaisseur de la couche mince [68–70].

$$e = \frac{\lambda}{4n_1} \quad (\text{I.5})$$

$$n_1 = \sqrt{n_s} \quad (\text{I.6})$$

Théoriquement, il est ainsi possible de définir l'épaisseur et l'indice d'une monocouche permettant de supprimer totalement la réflexion à la longueur d'onde souhaitée. Par exemple, supprimer la réflexion du verre d'indice 1,51 à la longueur d'onde de 600 nm nécessite d'avoir une épaisseur de 123 nm et un indice d'environ 1,22. Ces traitements monocouches interférentiels minimisent la réflexion uniquement pour une seule longueur d'onde. Ce sont donc en réalité des antireflets monochromatiques et ils

montrent donc leurs limites pour supprimer la réflexion sur un large domaine de longueurs d'onde.

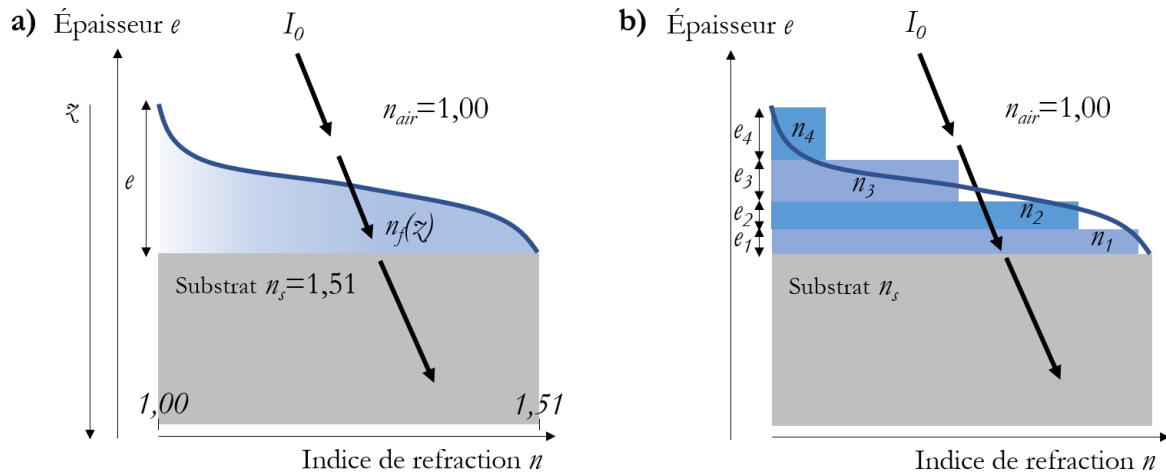
Pour étendre les performances de ces antireflets, la technologie majoritairement mise en œuvre nécessite l'emploi d'au moins deux matériaux : un matériau d'indice de réfraction élevé (H) et un autre d'indice de réfraction faible (B) [71,72]. Dans ce cas, l'empilement consiste en une succession de couches d'indice de réfraction élevé puis faible disposant chacune d'une épaisseur bien spécifique (Fig.I.11.b). Des interférences destructives sont alors générées sur un plus large domaine spectral, améliorant l'efficacité de l'effet antireflet [73]. Toutefois, optimiser un traitement multicouche s'avère complexe. Des logiciels de simulation sont nécessaires afin de concevoir des designs offrant la meilleure transmission ou la meilleure réflexion de l'empilement [74]. Par ailleurs, les matériaux utilisés doivent être convenablement choisis d'un point de vue optique mais aussi pour garantir une bonne adhérence entre les différentes couches de l'empilement [43]. Bien qu'ils s'agissent généralement de matériaux denses rendant les empilements plus robustes mécaniquement, la plupart sont coûteux et d'architectures complexes. Ces traitements permettent d'obtenir un bas niveau de réflectivité mais reste largement perfectible pour les larges gammes de longueurs d'onde [43]. En outre, ces antireflets ne sont optimisés que pour des incidences proches de la normale ( $0 \pm 20^\circ$ ) et leurs performances sont rapidement détériorées pour des incidences au-delà de  $30^\circ$  [75].

### 3.2.2 Traitements antireflets à gradient d'indice

#### 3.2.2.1 Généralités

Dans cette approche, la réflexion est réduite en évitant les changements brusques d'indice de réfraction entre le matériau et le milieu environnant. Le principe repose sur la variation progressive de l'indice de réfraction entre le milieu ambiant (typiquement l'air) et le substrat. Ces traitements permettent d'optimiser les empilements avec les avantages de réduire le nombre de couches et de limiter le nombre de matériaux à utiliser. De plus, les performances en transmission de ce type d'antireflet s'étendent plus facilement à une large gamme spectrale [76]. Toutefois, ce n'est que récemment avec l'amélioration des méthodes de nanostructuration, que les traitements antireflets à gradient d'indice ont démontré un certain intérêt [8, 77–80]. En effet, ce type d'antireflet nécessite l'obtention d'indices qui n'existent pas sous forme de matériau condensé.

Il existe des traitements antireflets à gradient d'indice continu (Fig.I.12.a) qui peuvent être approximés par une architecture multicouches discrètes ((Fig.I.12.b) permettant de combiner les effets interférentiels et gradient d'indice.



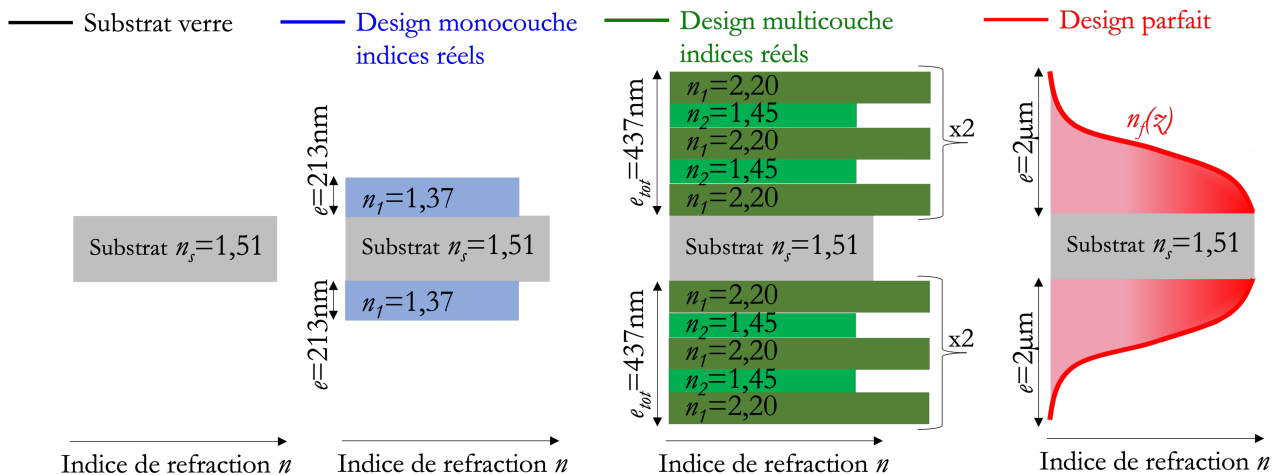
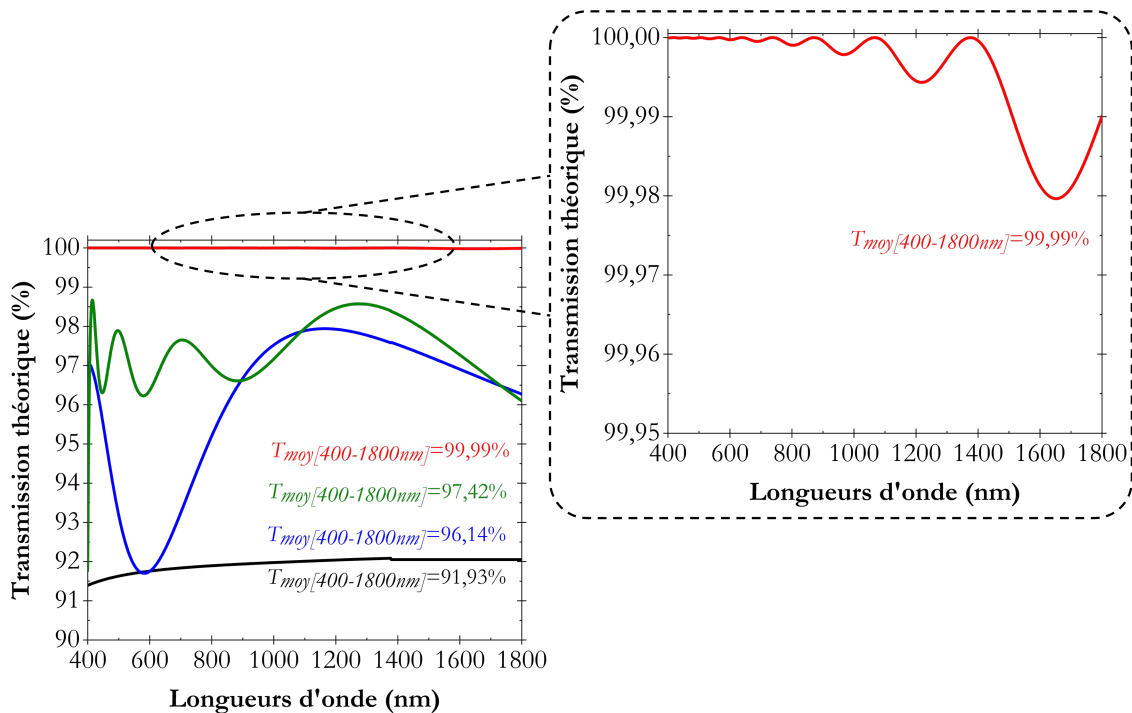
**Figure I.12** – Schéma de principe d'un traitement antireflet (a) à gradient d'indice continu et (b) à gradient d'indice en multicouche

Dans le premier cas, le traitement consiste en une variation continue d'indice, du substrat à celui du milieu ambiant, ici l'air. Le profil de ce gradient (Fig.I.12.a) joue un rôle déterminant dans la suppression de la réflexion et peut être optimisé numériquement [81]. Ce profil d'indice idéal est souvent qualifié de "quintique" car il est basé sur un polynôme d'ordre cinq [81] :

$$n(z, \lambda) = n_a + (n_s(\lambda) - n_a)(10z^3 - 15z^4 + 6z^5) \tag{I.7}$$

Il s'agit du design antireflet théoriquement le plus performant en incidence normale mais aussi à de forts angles d'incidence ; antireflet que nous retrouvons sur la cornée des yeux des papillons de nuit par exemple (Fig.I.6 et Fig.I.7) [44]. Dans le deuxième cas, les traitements antireflets à gradient d'indice discret bénéficient des effets cumulés du gradient d'indice et des interférences entre les couches (Fig.I.12.b) [82]. Ils sont plus faciles à élaborer que les antireflets à gradient strictement continu. L'épaisseur des couches et leurs indices de réfraction peuvent être optimisés afin de s'approcher du gradient d'indice continu permettant de supprimer la réflexion sur une large gamme spectrale [81].

La Figure I.13 indique les courbes de transmission simulées des différents types d'antireflets précédemment décrits dans le cas d'un substrat en verre d'indice  $n = 1,51$  traité sur les deux faces. Les traitements antireflets interférentiels considérés sur cette figure disposent d'indices de réfraction réels, *i.e.* accessibles *via* les technologies de dépôt classiques.



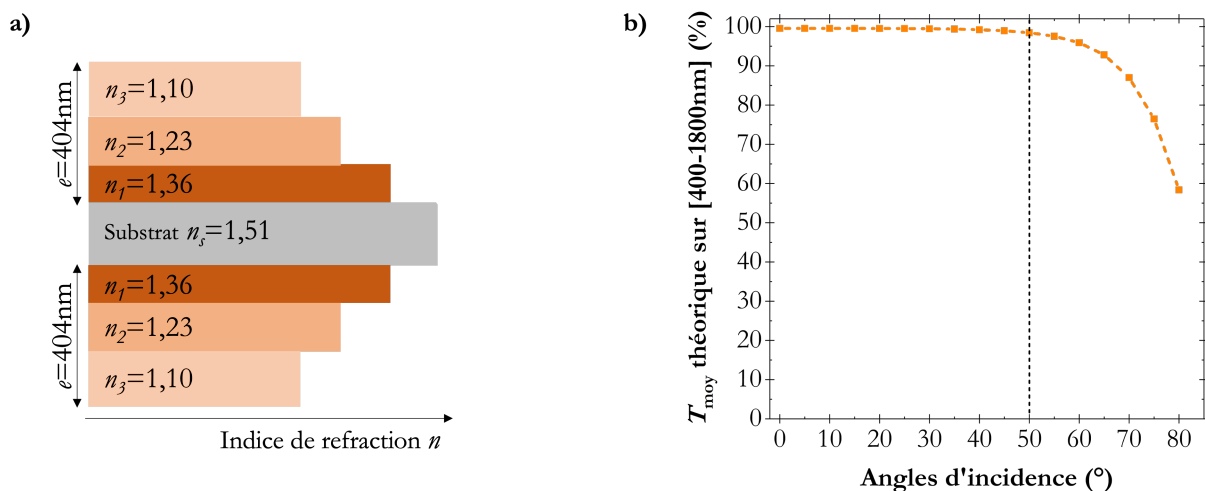
**Figure I.13** – Performances optiques théoriques d’un substrat en verre d’indice  $n = 1,51$  non revêtu (courbe en noir), d’un design antireflet monocouche à indices réels (courbe en bleu), d’un design antireflet multicouche à indices réels (courbe en vert) et d’un design antireflet à gradient d’indice continu (courbe en rouge) dans le cas d’un substrat en verre traité sur les deux faces

Comme déjà évoqué, les traitements antireflets à gradient d’indice améliorent les performances optiques sur un large domaine spectral (Fig.I.13). Dans le cadre de cette thèse, les traitements antireflets à gradient d’indice discret ont été privilégiés car ils constituent un bon compromis entre performances et faisabilité. Toutefois, ce type d’antireflet nécessite l’obtention d’indices divers et nombreux, typiquement situés entre l’indice de l’air ( $n = 1,00$ ) et l’indice du substrat ( $n_{verre} = 1,51$ ) et inaccessibles *via* les technologies de dépôt classiques. La technique "Oblique-Angle Deposition" (OAD), utilisée dans cette thèse et davantage explicitée dans le chapitre II.2, est la technologie de choix pour

cela. En effet, Florian Maudet a mis en évidence lors de sa thèse (précédent ces travaux) la large plage d'indices optiques accessibles par cette technique : pour le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) il a par exemple été possible de faire varier l'indice de  $n = 1,48$  à  $n = 1,17$  (à 800 nm) [8].

### 3.2.2.2 Traitements optimisés pour l'omnidirectionnalité

Une amélioration de la fonction antireflet peut être envisagée en développant son omnidirectionnalité. Comme déjà évoqué, les traitements antireflets à gradient d'indice sont les plus performants en incidence normale (Fig.I.13) et pour des incidences s'écartant de zéro. Pour évaluer leur omnidirectionnalité, *i.e.* leur acceptation angulaire en transmission sur la gamme spectrale [400-1800 nm], il est nécessaire de calculer la transmission moyenne sur cette gamme de longueurs d'onde pour chaque angle d'incidence. Cette représentation de l'omnidirectionnalité sera gardée dans la suite du manuscrit. La Figure I.14.b représente de cette manière l'omnidirectionnalité théorique d'un traitement antireflet à gradient d'indice discret de 404 nm d'épaisseur dans le cas d'un substrat en verre d'indice  $n = 1,51$  traité sur les deux faces (Fig.I.14.a), pour des angles d'incidence allant de 0 à 80°.



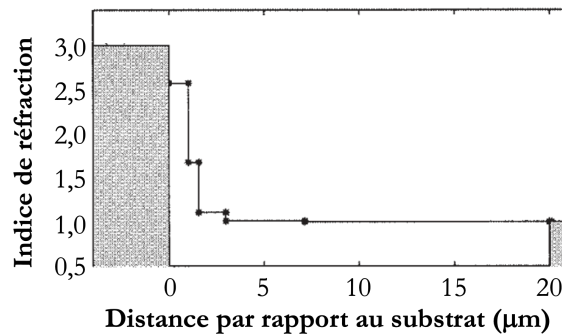
**Figure I.14** – (a) Design d'un traitement antireflet à gradient d'indice discret de 404 nm d'épaisseur dans le cas d'un substrat en verre d'indice  $n = 1,51$  traité sur les deux faces (b) Omnidirectionnalité théorique du design associé : évolution de la transmission théorique moyenne de 400 à 1800 nm pour chaque angle d'incidence allant de 0 à 80°

Comme attendu, le design antireflet à gradient d'indice discret (Fig.I.14.a) est performant en incidence normale avec une transmission moyennée de 400 à 1800 nm de 99,99 % (Fig.I.14.b) mais il ne l'est pas à des angles d'incidence élevés, à partir d'environ 50° d'incidence (Fig.I.14.b). Cette chute drastique de l'acceptance angulaire en transmission à des angles d'incidence élevés est inévitable [83, 84] en raison des coefficients de réflexion à l'interface qui augmentent notablement [68, 85]. Il est important de noter que plus l'écart d'indice entre les deux couches à l'interface est faible, plus il est possible de retarder

cet accroissement des coefficients de réflexion à un angle d'incidence critique  $\theta_c$  tel que [86] :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_{i-1}}{n_i}\right) \quad (\text{I.8})$$

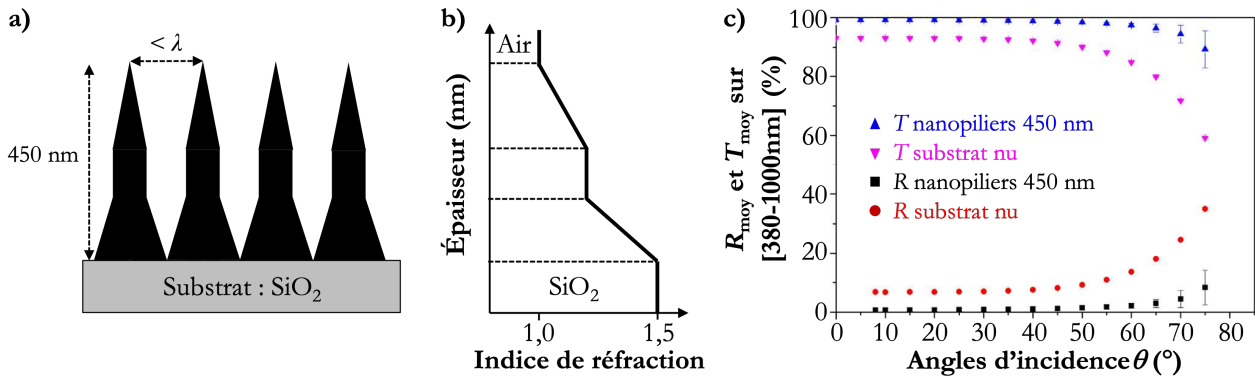
Où  $n_{i-1}$  et  $n_i$  représente les indices des couches de part et d'autre de l'interface  $i$ . Un rapport d'indice  $\frac{n_{i-1}}{n_i}$  proche de 1 permettrait donc une réflexion à un angle d'incidence élevé de  $90^\circ$  et donc des performances accrues en incidence oblique. Selon *Dobrowolski et al.*, l'omnidirectionnalité des traitements antireflets est significativement accrue lorsque la dernière couche du design optique dispose d'un indice de réfraction très faible, proche de l'indice ambiant (égal à 1 pour l'air), et d'une épaisseur relativement importante de l'ordre de plusieurs microns (Fig.I.15) [86–88].



**Figure I.15** – Design d'un traitement antireflet à gradient d'indice discret omnidirectionnel constitué de cinq couches performant sur la gamme spectrale [3-4 µm] [86]

Le design de la Figure I.15. dispose d'une dernière couche en contact du milieu ambiant très épaisse d'environ  $12,5\mu\text{m}$  d'épaisseur et d'indice de réfraction très faible de l'ordre de 1,01 (Fig.I.15). En théorie, un tel design complexe est extrêmement performant en incidence oblique [86] mais il est important de préciser qu'il est difficilement envisageable expérimentalement.

Différentes techniques d'élaboration ont été envisagées pour se rapprocher d'un gradient d'indice aussi complexe que celui montré Figure I.15. *Diao et al.* ont étudié l'omnidirectionnalité d'un substrat revêtu sur les deux faces de nanopiliers de silice de  $450\text{ nm}$  d'épaisseur élaborés par lithographie / gravure et espacés d'une distance inférieure à la longueur d'onde (Fig.I.16.a et Fig.I.16.b).

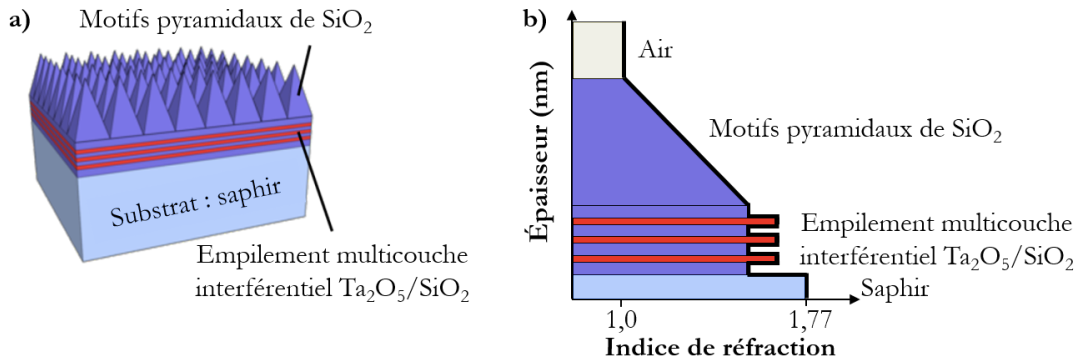


**Figure I.16** – (a) Schéma des nanopiliers de silice de 450 nm d'épaisseur élaborés par lithographie / gravure (b) Profil de l'indice de réfraction des nanopiliers élaborés (c) Transmissions et réflexions expérimentales moyennées de 380 à 1000 nm pour chaque angle d'incidence allant de 0 à 75° dans le cas d'un substrat en silicium revêtu sur les deux faces de nanopiliers de silice de 450 nm d'épaisseur et dans le cas d'un substrat non revêtu [45]

La forme de ces nanopiliers s'apparente aux structures "Moth's eyes" présentes sur la cornée des yeux des papillons de nuit (Fig.I.7). Les transitions des différentes parties de ces nanopiliers sont relativement douces ce qui permet d'obtenir une variation progressive de l'indice de réfraction entre le milieu ambiant et le substrat et donc de créer un gradient d'indice discret (Fig.I.16.b) [43]. Les performances expérimentales de ce type de nanostructures sont indiquées à la Figure I.16.c pour des transmissions et réflexions moyennées de 380 à 1000 nm pour des angles d'incidence allant de 0 à 75° par pas de 5°. Comme attendu, l'acceptance angulaire de ce type de nanostructures chute de manière drastique à partir d'un angle d'incidence d'environ de 60° mais elle est considérablement améliorée à des angles d'incidence élevés, supérieurs à 50°, par rapport à un substrat non revêtu (Fig.I.16). À un angle d'incidence de 75°, un gain de transmission non négligeable d'environ de 30% a été obtenu [45] dans le cas d'un substrat traité sur les deux faces. Cet exemple montre qu'un traitement antireflet monocouche à gradient d'indice discret permet déjà d'améliorer considérablement l'acceptance angulaire par rapport à celle d'un substrat non revêtu.

*Perl et al.* ont trouvé une autre stratégie pour optimiser davantage l'omnidirectionnalité des traitements antireflets. Il s'agit d'élaborer un traitement antireflet multicouche interférentiel classique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / SiO<sub>2</sub> de 800 nm d'épaisseur puis de terminer l'empilement par une monocouche épaisse de dioxyde de silicium à gradient d'indice continu sous forme de motifs pyramidaux de 1500 nm d'épaisseur et espacés d'une distance inférieure à la longueur d'onde (Fig.I.17).





**Figure I.17** – (a) Schéma en trois dimensions du design antireflet hybride : empilement multicouche interférentiel classique de  $Ta_2O_5/SiO_2$  suivi d'une monocouche de dioxyde de silicium à gradient d'indice continu sous forme de motifs pyramidaux élaboré sur un substrat en saphir (b) Profil de l'indice de réfraction du design hybride étudié [89]

Un tel traitement se nomme un design antireflet hybride [89]. L'empilement multicouche interférentiel considéré dans cet exemple a été élaboré par pulvérisation assisté par faisceau d'ions et les motifs de  $SiO_2$  ont été réalisés par lithographie / gravure à l'aide de masques spécifiques. Cet empilement, très performant en acceptance angulaire [89], rejoint donc celui de *Dobrowolski et al.* constitué d'une dernière couche en contact du milieu ambiant très épaisse de plusieurs micromètres et d'indice très faible proche de 1 (Fig.I.15).

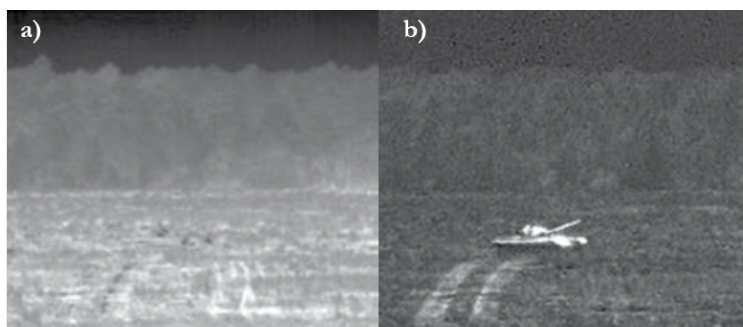
En résumé, un traitement antireflet monocouche à gradient d'indice discret permet d'être performant sur une large gamme spectrale et améliore déjà considérablement l'acceptance angulaire par rapport à celle d'un substrat non revêtu. Ces performances peuvent être davantage optimisées lorsque l'empilement se termine par une couche très épaisse de l'ordre de plusieurs micromètres et d'indice de réfraction très faible, proche de l'indice de l'ambiant qui vaut un pour l'air. De tels traitements sont donc intéressants pour un certain nombre de systèmes optiques nécessitant une transparence élevée sur une large gamme spectrale et à de grands angles d'incidence. Des indices aussi faibles n'existent pas sous forme de matériau condensé. La technique OAD est l'une des seules voies possibles d'obtention et de contrôle précis de tels indices de réfraction. Toutefois, la conception et la tenue mécanique de telles structures OAD (matériaux très épais et très poreux) semblent difficilement envisageables. D'autre part, déposées en couche trop épaisse, les structures nanométriques des dépôts OAD pourraient générer des phénomènes de diffusion optique néfastes aux performances en transmission. Des compromis d'épaisseur seront donc à déterminer en éléments finis lors de la sélection et de la réalisation des designs optiques. Ces phénomènes de diffusion et leur gestion seront décrits dans le chapitre IV.4. La partie suivante décrit la fonction de filtres polarimétriques.

### 4 Filtres polarimétriques

La lumière est une onde électromagnétique caractérisée par son intensité, sa longueur d'onde et sa polarisation. Pouvoir détecter et être capable de déterminer cet état est devenu crucial dans de nombreux domaines d'application tels que l'industrie, la médecine, l'imagerie et le filtrage (défense, civil). Dans ce paragraphe dédié à la polarisation, le principe de fonctionnement des filtres polarimétriques est tout d'abord expliqué. Puis sont indiqués leurs critères de performances pour les intégrer sur une matrice de pixels de taille micrométrique, une matrice correspondant à l'assemblage de plusieurs pixels constitués chacun de quatre polariseurs rectilignes. Enfin, les technologies de polariseurs rectilignes commerciaux sont brièvement décrites.

#### 4.1 Généralités

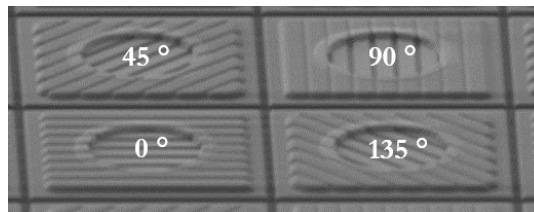
Un élément commun dans l'exploitation des images de polarisation produites consiste à détecter dans la même scène des images de natures différentes, l'objectif étant d'en obtenir une interprétation au niveau sémantique. Dans le secteur industriel, l'application majeure de ces filtres est le contrôle de qualité (révélation des contraintes d'une pièce) ou encore la détection de malfaçon. Pour les applications médicales, la polarimétrie aide surtout au diagnostic, la polarisation de la lumière étant une propriété qui s'avère très pertinente pour déterminer l'état sain ou pathologique des tissus biologiques. Dans le domaine de la Défense, ces filtres permettent d'améliorer le contraste d'une image, ce qui est d'un grand intérêt pour la reconnaissance faciale, d'éliminer les reflets parasites (sur un parebrise ou sur la surface de l'eau) ou encore de réaliser du décamouflage comme présenté sur la Figure I.18 [90].



**Figure I.18** – (a) Image thermique (b) Imagerie polarimétrique améliorant le contraste métallique [91]

Il est ainsi possible d'accéder à la signature polarimétrique de l'objet considéré. Le développement de caméras performantes et d'optiques de polarisation de qualité (filtres et modulateurs à cristaux liquides par exemple) permet de concevoir à moindre coût, des capteurs imageants de résolution élevée [92]. Deux grands types d'architectures de polarimètre sont couramment employés : les dispositifs

séquentiels (acquisition successive de plusieurs images) et les polarimètres à division du front d'onde qui permettent l'acquisition simultanée des images grâce à la séparation de la lumière collectée en autant de chemins optiques que de capteurs. L'intérêt croissant de l'imagerie augmentée en temps réel (hyperspectrale ou polarimétrique) a récemment conduit au développement de polarimètres à division de plan focal (DoFP, "*Division of Focal Plane*") disposant de plusieurs filtres polarimétriques placés directement sur le capteur photométrique. De la même manière qu'une caméra couleur dispose d'une matrice de filtres rouges, verts, et bleus sur ses pixels, une caméra DoFP dispose d'une matrice de différents filtres polarimétriques. La plupart des polarimètres à division de plan focal conçus à ce jour ont une matrice de filtres polarimétriques sensibles uniquement à la polarisation rectiligne, une matrice correspondant à l'assemblage de plusieurs pixels constitués chacun de quatre polariseurs rectilignes (Fig.I.19) de types "grilles métalliques" réalisés par lithographie.



**Figure I.19** – Pixel individuel constitué de quatre polariseurs rectilignes ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $135^\circ$ ) d'un filtre polarisant [93]

## 4.2 Principe

Dans le cas d'une onde électromagnétique plane dans le vide, le vecteur champ électrique appartient au plan normal à la direction de propagation. Dans le cas général, le champ électrique  $\vec{E}$  a alors deux composantes (suivant  $x$  et suivant  $y$ ) déphasées de  $\varphi_y - \varphi_x$ . L'onde est dite polarisée si, en un point de l'espace, cette phase est constante au cours du temps. Son état de polarisation représente l'évolution au cours du temps de l'extrémité de ce vecteur champ électrique [94–96]. Dans le cas le plus général, cette extrémité décrit une ellipse : on parlera alors de polarisation elliptique. Les autres polarisations souvent rencontrées sont la polarisation rectiligne (la direction du champ est alors invariante dans le temps) et circulaire (l'extrémité du champ décrit un cercle dans le temps). Mais une onde peut aussi être partiellement polarisée ou non polarisée ; c'est le cas de la lumière naturelle qui peut être vue comme la somme d'ondes dont le champ est orienté aléatoirement [97]. Les éléments optiques permettant de contrôler la polarisation d'une onde sont les déphaseurs et les polariseurs. À titre d'exemple, un polariseur transformera une onde non polarisée en une onde polarisée rectilignement avec un champ électrique dirigé suivant l'axe privilégié de ce polariseur (Fig.I.20) [98, 99].

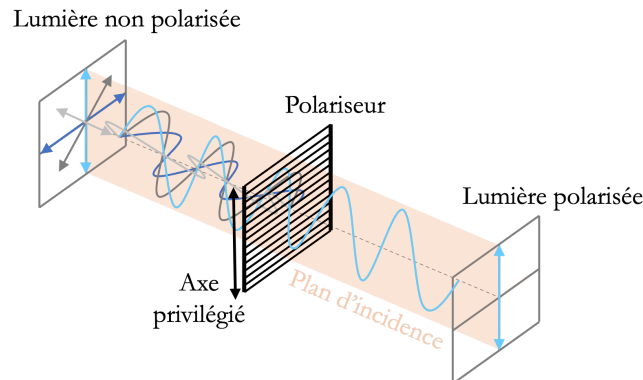


Figure I.20 – Schéma de polarisation d’une lumière non polarisée au passage d’un polariseur rectiligne

Le principe de ces filtres polarimétriques sera davantage explicité dans le chapitre V.2 et V.3. Leurs critères de performance sont ensuite précisés.

### 4.3 Performances et cahier des charges

Tous les polariseurs doivent répondre à certains critères liés à la performance, à leurs intégrations dans un dispositif ou à la géométrie du dispositif. La performance d’un polariseur rectiligne repose sur deux principaux paramètres : le flux de lumière qu’il laisse passer et le taux d’extinction. Le premier paramètre se donne en pourcentage du flux incident et il est d’autant plus déterminant pour des caméras fonctionnant à bas niveau de lumière. Le flux de lumière transmis par un polariseur est dicté par la loi de Malus (Équation I.9). Considérons qu’une onde plane polarisée rectilignement passe à travers un polariseur et notons  $\theta$  l’angle que fait cette polarisation avec l’axe du polariseur (Fig.I.21).

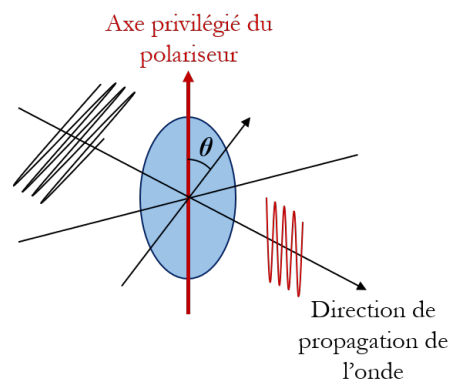


Figure I.21 – Schéma illustrant la loi de malus

L’onde sortante est alors polarisée selon l’axe du polariseur, mais elle est atténuée par un certain facteur. En notant  $I_0$  et  $I$  les intensités incidente et sortante, la loi de Malus s’écrit [100] :

$$I = I_0 \cos^2(\theta) \tag{I.9}$$

Cette loi (Équation I.9) a quelques conséquences importantes. Si la polarisation de l'onde incidente est dans la même direction que l'axe du polariseur, alors toute l'intensité lumineuse est transmise ( $\theta = 0^\circ$ ). Si la polarisation de l'onde incidente est orthogonale à l'axe du polariseur, alors il n'y a pas d'onde sortante ( $\theta = 90^\circ$ ). Enfin, si l'onde incidente n'est pas polarisée, c'est-à-dire qu'elle est constituée d'une combinaison de lumière polarisée aléatoirement, alors l'intensité initiale non polarisée  $I_0$  est réduite de moitié (intégration en  $\theta$  de la loi de Malus) :

$$I = \frac{I_0}{2} \quad (\text{I.10})$$

Le second paramètre, le taux d'extinction  $t_e$ , se définit comme étant le rapport entre l'intensité de la composante à éliminer, notée  $p$ , et l'intensité de la composante à transmettre, notée  $s$ . Dans le cas d'un filtrage de la polarisation  $s$  en transmission, ce taux d'extinction  $t_e$  s'écrit [101] :

$$t_e = \frac{T_p}{T_s} \quad (\text{I.11})$$

La valeur de ce paramètre tend vers zéro pour les polariseurs idéaux. Les valeurs expérimentales se situent aux alentours de  $1.10^{-2}$  pour un polariseur considéré comme mauvais, et de  $1.10^{-5}$  pour un polariseur performant. En outre, pour une intégration dans une matrice de pixel le polariseur doit être non encombrant donc de petite dimension et surtout planaire. Ce dernier terme signifie qu'aucune déflexion du faisceau ne s'opère lors de la traversée du polariseur (Fig.I.22). Cette condition est imposée par le fait que les pixels "polariseur" et "détecteur" sont alignés et perpendiculaires au faisceau.

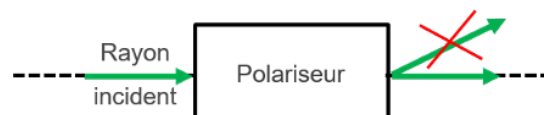
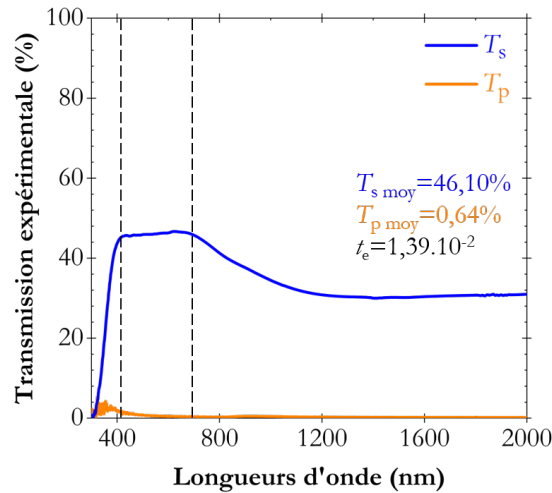


Figure I.22 – Définition d'un polariseur plan

À titre d'exemple, la Figure I.23 indique les performances expérimentales d'un polariseur rectiligne Edmund à grilles métalliques fonctionnant dans le visible de 420 nm à 700 nm et actuellement disponible dans le commerce [102]. Les mesures ont été effectuées dans le cas d'une onde incidente totalement non polarisée. Cette technologie de polariseur à grilles métalliques, très largement répandue en industrie dans les matrices de filtres, est brièvement détaillée dans la partie suivante.



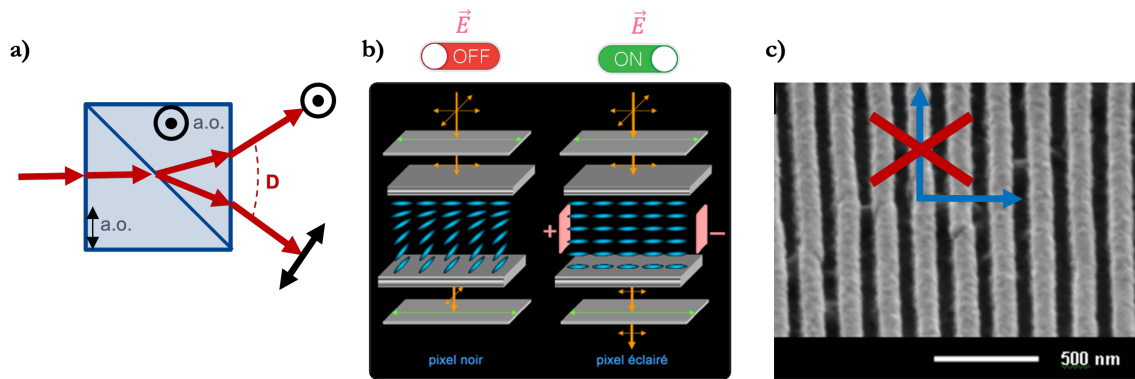
**Figure I.23** – Performances mesurées d'un polariseur rectiligne Edmund à grilles métalliques disponible dans le commerce. Les valeurs moyennes de la transmission selon les composantes  $s$  et  $p$  et du taux d'extinction  $t_e$  sont indiquées pour la zone de fonctionnement du filtre de 420 nm à 700 nm

Comme attendu, sur la zone spectrale de fonctionnement de 420 nm à 700 nm, ce polariseur Edmund filtre une composante, en l'occurrence ici la composante  $s$ , et réfléchit la composante  $p$  (Fig.I.23). Sur cette gamme spectrale d'étude, une transmission moyenne selon la composante  $s$  de 46,1% et une transmission moyenne selon la composante  $p$  de 0,64% ont été obtenues. Bien que ces valeurs soient en adéquation avec les spécifications données par le fournisseur, le taux d'extinction  $t_e$  vaut  $1,39 \cdot 10^{-2}$  et témoigne donc de la performance médiocre des polariseurs à grilles métalliques.

Pour résumer, dans le cadre de cette thèse, des polariseurs rectilignes plans, à faible perte de flux, à faible taux d'extinction  $t_e$  et fonctionnant dans des conditions de luminosité restreintes à "Bas Niveau de Lumière" sont recherchés. Les technologies de polariseurs rectilignes commerciaux sont ensuite brièvement précisées.

#### 4.4 Les technologies de polariseurs rectilignes commerciaux

Trois types de polariseurs rectilignes commerciaux sont à distinguer : les polariseurs à matériaux anisotropes, les polaroïds (et les cristaux liquides), et les grilles métalliques (Fig.I.24).



**Figure I.24** – Les différents types de polariseurs rectilignes commerciaux : (a) les polariseurs à matériaux anisotropes [101], (b) les cristaux liquides (et les polaroïds) [103] et (c) les grilles métalliques [104]

Les polariseurs à matériaux anisotropes (Fig.I.24.a) sont typiquement des prismes souvent accolés tel que le prisme de Wollaston/Rochon qui permettent de séparer spatialement les deux états de polarisation du matériau [101, 105, 106]. Ce type de polariseur est très performant et dispose d'un contraste important. Il est utilisé dans le traitement de l'information optique, dans les modulations laser et dans les mesures laser [107]. Toutefois, ces polariseurs sont encombrants ce qui empêche leur utilisation dans de petits dispositifs ou sur les capteurs planaires. Ils sont donc limités en termes d'applications.

Les polaroïds, constitués de chaînes polymériques et très utilisés dans l'optique intégrée des écrans de télévision de technologie LCD ("*Liquid Crystal Display*" pour écran à cristaux liquides) [108–110], absorbent la lumière polarisée parallèlement à cette direction [111, 112]. Une action extérieure comme la présence d'un champ électrique peut modifier leurs caractéristiques optiques et donc influencer le faisceau incident (Fig.I.24.b) [113–115]. Ces technologies sont peu encombrantes et planaires. Malheureusement, elles ne sont pas adaptées pour des applications soumises à de hautes températures et ne sont pas utilisables dans le domaine de l'infrarouge.

Les grilles métalliques (Fig.I.24.c), couramment retrouvées sur les capteurs à division de plan focal (DoFP), sont constituées d'un réseau de fils parallèles métalliques qui ne transmettent que la composante de la lumière perpendiculaire à ces fils [116]. Il s'agit donc de polariseurs à absorption, comme les polaroïds et les cristaux liquides. Cette technologie de polariseur est très utilisée en industrie dans les matrices de filtres car c'est aujourd'hui la seule répondant le mieux au cahier des charges. Toutefois, ces polariseurs engendrent une perte de flux significative. Leur amélioration se focalise aujourd'hui sur des traitements numériques post-acquisition [117–119], au développement et à l'optimisation des techniques de nano-lithographie au sens large.

Pour résumer, ces polariseurs rectilignes commerciaux possèdent tous un mauvais flux filtré, ce qui n'est pas adapté dans le cas de l'optronique où un maximum de flux est systématiquement recherché. Des polariseurs respectant tous les critères souhaités, planaires, à faible taux d'extinction  $t_e$  et à faible perte de flux ne sont pas disponibles commercialement à notre connaissance. Toutefois, de tels polariseurs peuvent être élaborés à l'aide de multicouches de matériaux nanostructurés anisotropes d'indices bien spécifiques qu'il est possible d'obtenir par dépôt en incidence oblique.



## Conclusion

La nanostructuration de surface pour la photonique est présente dans de nombreuses applications de la vie courante et se démocratise de plus en plus dans les nouvelles technologies. En outre, le biomimétisme, *i.e.* s'inspirer du vivant pour mettre au point des systèmes productifs et technologiques performants, représente une opportunité réelle d'innovation. L'étude des propriétés optiques contrôlées par la nanostructuration de surface est principalement adressée dans cette thèse. Les travaux présentés dans ce manuscrit se focaliseront sur les traitements antireflets large bande spectrale allant du visible au proche infrarouge, soit de 400 à 1800 nm, ainsi que sur les filtres polarimétriques rectilignes et circulaires qui présentent quant à eux un niveau de maturité moindre.

Jusqu'à présent, les traitements antireflets étaient conçus pour être performants sur une large gamme spectrale et pour des faisceaux incidents proches de l'incidence normale. Un élargissement de la fonction antireflet a été envisagé en développant son omnidirectionnalité. Le design antireflet théoriquement le plus performant en incidence normale et à de forts angles d'incidence est le traitement quintique à gradient d'indice continu entre le substrat et le milieu ambiant. Étant relativement complexe à élaborer, il a été envisagé de le discrétiser en plusieurs couches à gradient d'indice. L'acceptance angulaire des traitements antireflets est accrue lorsque la dernière couche du design dispose d'un indice très faible (proche de 1) et d'une épaisseur importante (plusieurs microns). De tels indices sont inaccessibles *via* les technologies de dépôt classiques mais peuvent être obtenus par nanostructuration de surface.

Les filtres polarimétriques ont pour objectif de transformer une onde non polarisée en une onde polarisée suivant l'axe privilégié du polariseur. Les polariseurs rectilignes considérés dans cette thèse ont vocation à être intégrés sur capteur, et notamment sur une matrice de pixels de taille micrométrique, une matrice correspondant à l'assemblage de plusieurs pixels constitués chacun de quatre polariseurs rectilignes. Ils doivent alors être plans et performants c'est-à-dire avec un faible taux d'extinction  $t_e$  ainsi qu'avec une faible perte de flux. De tels filtres à base de matériaux diélectriques non absorbants n'existent pas naturellement mais peuvent être obtenus à l'aide de multicouches de matériaux biréfringents d'indices bien spécifiques. Les polariseurs circulaires, brièvement introduits par une analogie au biomimétisme, feront l'objet d'une étude sous forme de preuve de concept *via* l'élaboration de structures présentant un caractère dit chiral. Tout au long de ce chapitre, de nombreux besoins ont été identifiés en termes de revêtements (revêtements d'indices contrôlés à façon, revêtements chiraux, revêtements plans biréfringents, etc.). La technologie de choix pour réaliser de tels dépôts est l'OAD, discutée en détail dans le chapitre suivant.

### Points clés

- Les nanomatériaux sont des atouts pour viser la haute performance et sont un moyen de rupture technologique.
- La réflexion à une interface optique engendre des pertes de transmission qu'il est possible de supprimer en utilisant des traitements antireflets.
- Les antireflets interférentiels existants sont constitués d'une ou plusieurs couches minces de matériaux d'indices différents créant des interférences destructives pour supprimer la réflexion. Ils ne sont performants que sur une gamme de longueurs d'onde restreinte.
- Les antireflets à gradient d'indice, continu et discret, utilisent des matériaux d'indices inaccessibles *via* les technologies de dépôt classiques. Ils permettent de simplifier les empilements et / ou d'améliorer les performances en transmission sur un large domaine spectral.
- Les antireflets à gradient d'indice discret constituent un bon compromis entre faisabilité et performances.
- L'omnidirectionnalité d'un traitement antireflet est accrue lorsque la dernière couche du design dispose d'un indice de réfraction faible (proche de 1) et d'une épaisseur relativement importante de plusieurs microns.
- Les filtres polarimétriques transforment une onde non polarisée en une lumière polarisée suivant l'axe privilégié du polariseur.
- Des filtres polarimétriques rectilignes plans, à faible taux d'extinction  $t_e$  et à faible perte de flux n'existent pas naturellement mais peuvent être obtenus à l'aide de matériaux nanostructurés anisotropes d'indices bien spécifiques.
- Ce concept de filtre peut être élargi à la polarisation circulaire.

## Bibliographie

- [1] J. Durrel, *Développement de procédés de nanostructuration sur films de polymères flexibles*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [2] J. P. Camden, J. A. Dieringer, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, “Controlled Plasmonic Nanostructures for Surface-Enhanced Spectroscopy and Sensing,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1653–1661, 2008.
- [3] P. Sebastián-Pascual, I. J. Pereira, and M. Escudero-Escribano, “Tailored electrocatalysts by controlled electrochemical deposition and surface nanostructuring,” *Chemical Communications*, vol. 56, no. 87, pp. 13261–13272, 2020.
- [4] H. Ko, S. Singamaneni, and V. V. Tsukruk, “Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS media,” *Small*, vol. 4, no. 10, pp. 1576–1599, 2008.
- [5] R. S. Lima and B. R. Marple, “Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, no. 1, pp. 40–63, 2007.
- [6] R. Moroni, D. Sekiba, F. B. de Mongeot, G. Gonella, C. Boragno, L. Mattera, and U. Valbusa, “Uniaxial Magnetic Anisotropy in Nanostructured Co/Cu (001): From Surface Ripples to Nanowires,” *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 16, p. 167207, 2003.
- [7] “Photonics France Synthèse Feuille de route de la photonique française.” <https://www.photonics-france.org/pdf/SYNTHESE-FDR.pdf>, consulté le 22-08-2022.
- [8] F. Maudet, *Couches nanostructurées par dépôt en incidence oblique: corrélations microstructure et propriétés optiques pour application aux traitements antireflets hautes performances dans le visible étendu et l’infrarouge*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2018.
- [9] H. Sauer, *Cours de colorimétrie*. 2022.
- [10] F. Legrand, “Interférences de Young.” <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/optique/young/young.html>, consulté le 22-08-2022.
- [11] Y. Le Dorze, “Fibre optique.” <https://www.autoritedelaconcurrence.fr/fr/communiqués-de-presse>, consulté le 22-08-2022, 15 Septembre 2020.
- [12] L. Burtschy, “Histoire de la thermographie infrarouge.” <http://www.irtech-environnement.fr>, consulté le 22-08-2022.
- [13] “Électronique.” <https://enseirb-matmeca.bordeaux-inp.fr/fr/electronique>, consulté le 22-08-2022.

- [14] M. Cygler, “L’imagerie, une révolution médicale.” <https://www.science-et-vie.com/article-magazine/limagerie-une-revolution-medicale>, consulté le 22-08-2022, 10 Septembre 2010.
- [15] G. Van Soest, E. Regar, and A. F. Van Der Steen, “Photonics in cardiovascular medicine,” *Nature Photonics*, vol. 9, no. 10, pp. 626–629, 2015.
- [16] J. Y. Tan, P. J. Ker, K. Lau, M. Hannan, and S. G. H. Tang, “Applications of photonics in agriculture sector: a review,” *Molecules*, vol. 24, no. 10, p. 2025, 2019.
- [17] H. Kim, S. Beack, S. Han, M. Shin, T. Lee, Y. Park, K. S. Kim, A. K. Yetisen, S. H. Yun, W. Kwon, *et al.*, “Multifunctional photonic nanomaterials for diagnostic, therapeutic, and theranostic applications,” *Advanced Materials*, vol. 30, no. 10, p. 1701460, 2018.
- [18] C. Wang and C. Yu, “Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: a review,” *Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 32, no. 1, pp. 1–14, 2013.
- [19] D. Pawar and S. N. Kale, “A review on nanomaterial-modified optical fiber sensors for gases, vapors and ions,” *Microchimica Acta*, vol. 186, no. 4, pp. 1–34, 2019.
- [20] N. Bumbudsanpharoke and S. Ko, “Nanomaterial-based optical indicators: Promise, opportunities, and challenges in the development of colorimetric systems for intelligent packaging,” *Nano Research*, vol. 12, no. 3, pp. 489–500, 2019.
- [21] J. Zhou, J. L. Leano Jr, Z. Liu, D. Jin, K.-L. Wong, R.-S. Liu, and J.-C. G. Bünzli, “Impact of lanthanide nanomaterials on photonic devices and smart applications,” *Small*, vol. 14, no. 40, p. 1801882, 2018.
- [22] L. Jiang and L. Feng, *Bioinspired intelligent nanostructured interfacial materials*. World Scientific, 2010.
- [23] C. S. Kumar, *Biomimetic and bioinspired nanomaterials*. John Wiley & Sons, 2010.
- [24] K. Li, J. Ju, Z. Xue, J. Ma, L. Feng, S. Gao, and L. Jiang, “Structured cone arrays for continuous and effective collection of micron-sized oil droplets from water,” *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, 2013.
- [25] V. Saranathan, C. O. Osuji, S. G. Mochrie, H. Noh, S. Narayanan, A. Sandy, E. R. Dufresne, and R. O. Prum, “Structure, function, and self-assembly of single network gyroid ( $I_4132$ ) photonic crystals in butterfly wing scales,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 26, pp. 11676–11681, 2010.

- 
- [26] S. Y. Yang, E. D. O’Cearbhaill, G. C. Sisk, K. M. Park, W. K. Cho, M. Villiger, B. E. Bouma, B. Pomahac, and J. M. Karp, “A bio-inspired swellable microneedle adhesive for mechanical interlocking with tissue,” *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, pp. 1–10, 2013.
- [27] Z. Sun, T. Liao, K. Liu, L. Jiang, J. H. Kim, and S. X. Dou, “Fly-eye inspired superhydrophobic anti-fogging inorganic nanostructures,” *Small*, vol. 10, no. 15, pp. 3001–3006, 2014.
- [28] S. Tadepalli, J. M. Slocik, M. K. Gupta, R. R. Naik, and S. Singamaneni, “Bio-optics and bio-inspired optical materials,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 20, pp. 12705–12763, 2017.
- [29] S. Yang, J. Ju, Y. Qiu, Y. He, X. Wang, S. Dou, K. Liu, and L. Jiang, “Peanut leaf inspired multifunctional surfaces,” *Small*, vol. 10, no. 2, pp. 294–299, 2014.
- [30] W. Barthlott, T. Schimmel, S. Wiersch, K. Koch, M. Brede, M. Barczewski, S. Walheim, A. Weis, A. Kaltenmaier, A. Leder, *et al.*, “The *Salvinia* paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 21, pp. 2325–2328, 2010.
- [31] D. Y. Lee, D. H. Lee, S. G. Lee, and K. Cho, “Hierarchical gecko-inspired nanohairs with a high aspect ratio induced by nanoyielding,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 18, pp. 4905–4910, 2012.
- [32] K. M. Wisdom, J. A. Watson, X. Qu, F. Liu, G. S. Watson, and C.-H. Chen, “Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 110, no. 20, pp. 7992–7997, 2013.
- [33] G. S. Watson, B. W. Cribb, and J. A. Watson, “Experimental determination of the efficiency of nanostructuring on non-wetting legs of the water strider,” *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no. 10, pp. 4060–4064, 2010.
- [34] R. Hensel, A. Finn, R. Helbig, H.-G. Braun, C. Neinhuis, W.-J. Fischer, and C. Werner, “Biologically inspired omniphobic surfaces by reverse imprint lithography,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 13, pp. 2029–2033, 2014.
- [35] M. Zhou, N. Pesika, H. Zeng, Y. Tian, and J. Israelachvili, “Recent advances in gecko adhesion and friction mechanisms and development of gecko-inspired dry adhesive surfaces,” *Friction*, vol. 1, no. 2, pp. 114–129, 2013.
- [36] F. Dundar Arisoy, K. W. Kolewe, B. Homyak, I. S. Kurtz, J. D. Schiffman, and J. J. Watkins, “Bioinspired photocatalytic shark-skin surfaces with antibacterial and antifouling activity *via* nanoimprint lithography,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 23, pp. 20055–20063, 2018.

- [37] J. Hasan and K. Chatterjee, “Recent advances in engineering topography mediated antibacterial surfaces,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 38, pp. 15568–15575, 2015.
- [38] J. Genzer and K. Efimenko, “Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review,” *Biofouling*, vol. 22, no. 5, pp. 339–360, 2006.
- [39] Z. Sun, T. Liao, W. Li, Y. Dou, K. Liu, L. Jiang, S.-W. Kim, J. Ho Kim, and S. Xue Dou, “Fish-scale bio-inspired multifunctional ZnO nanostructures,” *NPG Asia Materials*, vol. 7, no. 12, p. e232, 2015.
- [40] T. Darmanin and F. Guittard, “Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 39, pp. 16319–16359, 2014.
- [41] J. Sun, X. Wang, J. Wu, C. Jiang, J. Shen, M. A. Cooper, X. Zheng, Y. Liu, Z. Yang, and D. Wu, “Biomimetic moth-eye nanofabrication: enhanced antireflection with superior self-cleaning characteristic,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2018.
- [42] Z. Han, Z. Wang, X. Feng, B. Li, Z. Mu, J. Zhang, S. Niu, and L. Ren, “Antireflective surface inspired from biology: a review,” *Biosurface and Biotribology*, vol. 2, no. 4, pp. 137–150, 2016.
- [43] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, “Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 10, pp. 3779–3804, 2011.
- [44] R. Brunner, A. Deparnay, M. Helgert, M. Burkhardt, T. Lohmüller, and J. P. Spatz, “Product Piracy from nature: Biomimetic Microstructures and Interfaces for High-Performance Optics,” in *The Nature of Light: Light in Nature II*, vol. 7057, p. 705705, International Society for Optics and Photonics, 2008.
- [45] Z. Diao, M. Kraus, R. Brunner, J.-H. Dirks, and J. P. Spatz, “Nanostructured stealth surfaces for visible and near-infrared light,” *Nano Letters*, vol. 16, no. 10, pp. 6610–6616, 2016.
- [46] F. Galeotti, F. Trespidi, G. Timò, and M. Pasini, “Broadband and crack-free antireflection coatings by self-assembled moth eye patterns,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 8, pp. 5827–5834, 2014.
- [47] Y.-F. Huang, S. Chattopadhyay, Y.-J. Jen, C.-Y. Peng, T.-A. Liu, Y.-K. Hsu, C.-L. Pan, H.-C. Lo, C.-H. Hsu, Y.-H. Chang, *et al.*, “Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures,” *Nature Nanotechnology*, vol. 2, no. 12, pp. 770–774, 2007.

- [48] W.-K. Kuo, J.-J. Hsu, C.-K. Nien, and H. H. Yu, “Moth-eye-inspired biophotonic surfaces with antireflective and hydrophobic characteristics,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 46, pp. 32021–32030, 2016.
- [49] Y. Kanamori, M. Sasaki, and K. Hane, “Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates,” *Optics Letters*, vol. 24, no. 20, pp. 1422–1424, 1999.
- [50] C.-G. Choi, Y.-T. Han, J. T. Kim, and H. Schift, “Air-suspended two-dimensional polymer photonic crystal slab waveguides fabricated by nanoimprint lithography,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 22, p. 221109, 2007.
- [51] A. Kaless, U. Schulz, P. Munzert, and N. Kaiser, “NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 1-4, pp. 58–61, 2005.
- [52] H. Yan, T. Liu, K. Yang, B. Huang, G. Zhou, X. Jiang, Z. Zhang, and L. Yan, “Nanoscale etching of microporous coatings for broadband antireflection coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 698, p. 137858, 2020.
- [53] G. C. Park, Y. M. Song, J.-H. Ha, and Y. T. Lee, “Broadband antireflective glasses with subwavelength structures using randomly distributed Ag nanoparticles,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, no. 7, pp. 6152–6156, 2011.
- [54] K. Forberich, G. Denler, M. C. Scharber, K. Hingerl, T. Fromherz, and C. J. Brabec, “Performance improvement of organic solar cells with moth eye anti-reflection coating,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 20, pp. 7167–7170, 2008.
- [55] K.-S. Han, J.-H. Shin, W.-Y. Yoon, and H. Lee, “Enhanced performance of solar cells with anti-reflection layer fabricated by nano-imprint lithography,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 288–291, 2011.
- [56] H. Kasugai, K. Nagamatsu, Y. Miyake, A. Honshio, T. Kawashima, K. Iida, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, *et al.*, “Light extraction process in moth-eye structure,” *Physica Status Solidi c*, vol. 3, no. 6, pp. 2165–2168, 2006.
- [57] J.-J. Kim, Y. Lee, H. G. Kim, K.-J. Choi, H.-S. Kweon, S. Park, and K.-H. Jeong, “Biologically inspired LED lens from cuticular nanostructures of firefly lantern,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, no. 46, pp. 18674–18678, 2012.
- [58] L. T. McDonald, E. D. Finlayson, B. D. Wilts, and P. Vukusic, “Circularly polarized reflection from the scarab beetle *Chalcothea smaragdina*: light scattering by a dual photonic structure,” *Interface Focus*, vol. 7, no. 4, p. 20160129, 2017.

- [59] H. Arwin, R. Magnusson, J. Landin, and K. Järrendahl, “Chirality-induced polarization effects in the cuticle of scarab beetles: 100 years after Michelson,” *Philosophical Magazine*, vol. 92, no. 12, pp. 1583–1599, 2012.
- [60] L. F. del Río, H. Arwin, and K. Järrendahl, “Polarizing properties and structural characteristics of the cuticle of the scarab beetle *Chrysina gloriosa*,” *Thin Solid Films*, vol. 571, pp. 410–415, 2014.
- [61] L. T. McDonald, E. D. Finlayson, B. D. Wilts, and P. Vukusic, “Circularly polarized reflection from the scarab beetle *Chalcothea smaragdina*: light scattering by a dual photonic structure,” *Interface Focus*, vol. 7, no. 4, p. 20160129, 2017.
- [62] A. Mendoza-Galván, L. F. Del Río, K. Järrendahl, and H. Arwin, “Graded pitch profile for the helicoidal broadband reflector and left-handed circularly polarizing cuticle of the scarab beetle *Chrysina chrysargyrea*,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, 2018.
- [63] P. Bouchal, J. Kapitán, M. Konečný, M. Zbončák, and Z. Bouchal, “Non-diffracting light in nature: Anomalously reflected self-healing Bessel beams from jewel scarabs,” *APL Photonics*, vol. 4, no. 12, p. 126102, 2019.
- [64] T. Okuno, “Development of Subwavelength Structure Coating (SWC) and its application to imaging lenses,” in *International Optical Design Conference*, p. IMA2, Optica Publishing Group, 2010.
- [65] C. Lee, S. Y. Bae, S. Mobasser, and H. Manohara, “A novel silicon nanotips antireflection surface for the micro sun sensor,” *Nano Letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2438–2442, 2005.
- [66] Y. M. Song, E. S. Choi, G. C. Park, C. Y. Park, S. J. Jang, and Y. T. Lee, “Disordered antireflective nanostructures on GaN-based light-emitting diodes using Ag nanoparticles for improved light extraction efficiency,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 9, p. 093110, 2010.
- [67] P. Kužel, *Electromagnétisme des milieux continus - OPTIQUE*. 2000.
- [68] J. Simmons and K. S. Potter, *Optical Materials*. Academic Press, 2000.
- [69] M. Keshavarz Hedayati and M. Elbahri, “Antireflective coatings: Conventional stacking layers and ultrathin plasmonic metasurfaces, a mini-review,” *Materials*, vol. 9, no. 6, p. 497, 2016.
- [70] G. Womack, K. Isbilir, F. Lisco, G. Durand, A. Taylor, and J. M. Walls, “The performance and durability of single-layer sol-gel anti-reflection coatings applied to solar module cover glass,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 358, pp. 76–83, 2019.
- [71] W. Glaubitt and P. Löbmann, “Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: Principles and applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 11, pp. 2995–2999, 2012.



- [72] K. C. Krogman, T. Druffel, and M. K. Sunkara, "Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 7, p. S338, 2005.
- [73] P. Buskens, M. Burghoorn, M. C. D. Mourad, and Z. Vroon, "Antireflective coatings for glass and transparent polymers," *Langmuir*, vol. 32, no. 27, pp. 6781–6793, 2016.
- [74] H. A. Macleod and H. A. Macleod, *Thin-film optical filters*. CRC press, 2010.
- [75] F. Guillemot, *Couches poreuses de silice structurées par des latex: structure, propriétés mécaniques et applications optiques*. PhD thesis, Ecole Polytechnique X, 2010.
- [76] L. Rayleigh, "On reflection of vibrations at the confines of two media between which the transition is gradual," *Proceedings of the London Mathematical Society*, vol. 1, no. 1, pp. 51–56, 1879.
- [77] G. Y. Yoo, N. Nurrosyid, S. Lee, Y. Jeong, I. Yoon, C. Kim, W. Kim, S.-Y. Jang, and Y. R. Do, "Newly developed broadband antireflective nanostructures by coating a low-index  $\text{MgF}_2$  film onto a  $\text{SiO}_2$  moth-eye nanopattern," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 9, pp. 10626–10636, 2020.
- [78] J. Chen, B. Wang, Y. Yang, Y. Shi, G. Xu, and P. Cui, "Porous anodic alumina with low refractive index for broadband graded-index antireflection coatings," *Applied Optics*, vol. 51, no. 28, pp. 6839–6843, 2012.
- [79] Z. Li, C. Song, Q. Li, X. Xiang, H. Yang, X. Wang, and J. Gao, "Hybrid nanostructured antireflection coating by self-assembled nanosphere lithography," *Coatings*, vol. 9, no. 7, p. 453, 2019.
- [80] J. Tommila, V. Polojärvi, A. Aho, A. Tukiainen, J. Viheriälä, J. Salmi, A. Schramm, J. Kontio, A. Turtiainen, T. Niemi, *et al.*, "Nanostructured broadband antireflection coatings on AlInP fabricated by nanoimprint lithography," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1845–1848, 2010.
- [81] W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings," *Optics Letters*, vol. 8, no. 11, pp. 584–586, 1983.
- [82] M. F. Schubert, D. J. Poxson, F. W. Mont, J. K. Kim, and E. F. Schubert, "Performance of antireflection coatings consisting of multiple discrete layers and comparison with continuously graded antireflection coatings," *Applied Physics Express*, vol. 3, no. 8, p. 082502, 2010.
- [83] P.-C. Li and T. Y. Edward, "Large-area omnidirectional antireflection coating on low-index materials," *JOSA B*, vol. 30, no. 10, pp. 2584–2588, 2013.

- [84] S. Chhajed, D. J. Poxson, X. Yan, J. Cho, E. F. Schubert, R. E. Welser, A. K. Sood, and J. K. Kim, “Nanostructured multilayer tailored-refractive-index antireflection coating for glass with broadband and omnidirectional characteristics,” *Applied Physics Express*, vol. 4, no. 5, p. 052503, 2011.
- [85] S. Jacquemoud and S. Ustin, *Leaf optical properties*.
- [86] D. Poitras and J. Dobrowolski, “Toward perfect antireflection coatings. 2. Theory,” *Applied Optics*, vol. 43, no. 6, pp. 1286–1295, 2004.
- [87] J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, and M. Acree, “Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation,” *Applied Optics*, vol. 41, no. 16, pp. 3075–3083, 2002.
- [88] J. Dobrowolski, Y. Guo, T. Tiwald, P. Ma, and D. Poitras, “Toward perfect antireflection coatings. 3. Experimental results obtained with the use of Reststrahlen materials,” *Applied Optics*, vol. 45, no. 7, pp. 1555–1562, 2006.
- [89] E. E. Perl, W. E. McMahon, R. M. Farrell, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and J. E. Bowers, “Surface structured optical coatings with near-perfect broadband and wide-angle antireflective properties,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 10, pp. 5960–5964, 2014.
- [90] L. M. Novak, G. J. Owirka, and C. M. Netishen, “Performance of a high-resolution polarimetric SAR automatic target recognition system,” *Lincoln Laboratory Journal*, vol. 6, no. 1, 1993.
- [91] “Polaris Sensor Technologies, Inc.”
- [92] C. Stolz and V. Devlaminck, “Imagerie polarimétrique: principes et applications.,” 2016.
- [93] R. Ivanov, S. Smuk, S. Hellström, D. Evans, L. Höglund, and E. Costard, “LWIR QWIPs at IRnova for next generation polarimetric imaging,” *Infrared Physics & Technology*, vol. 95, pp. 177–182, 2018.
- [94] R. M. Azzam, N. M. Bashara, and S. S. Ballard, “Ellipsometry and Polarized Light,” *Physics Today*, vol. 31, no. 11, p. 72, 1978.
- [95] S. Huard, *Polarization of light*. 1997.
- [96] T. Scharf, *Polarized light in liquid crystals and polymers*. John Wiley & Sons, 2007.
- [97] D. Miyazaki, M. Ammar, R. Kawakami, and K. Ikeuchi, “Estimating sunlight polarization using a fish-eye lens,” *IP SJ Transactions on Computer Vision and Applications*, vol. 1, pp. 288–300, 2009.
- [98] W. A. Shurcliff, “Polarized light,” in *Polarized Light*, Harvard University Press, 2013.
- [99] M. Losurdo and K. Hingerl, *Ellipsometry at the Nanoscale*. Springer, 2013.

- [100] M. Monteiro, C. Stari, C. Cabeza, and A. C. Martí, “The polarization of light and Malus’ law using smartphones,” *The Physics Teacher*, vol. 55, no. 5, pp. 264–266, 2017.
- [101] E. Collett, “Field guide to polarization,” Spie Bellingham, WA, 2005.
- [102] “Edmund Optics - Optique de polarisation.”
- [103] G. G. L. Da, S. Cassar, and M. Bontemps, “Les écrans plats,”
- [104] S. H. Ahn, J.-S. Kim, and L. J. Guo, “Bilayer metal wire-grid polarizer fabricated by roll-to-roll nanoimprint lithography on flexible plastic substrate,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 25, no. 6, pp. 2388–2391, 2007.
- [105] B. Wang, F. Dong, H. Feng, D. Yang, Z. Song, L. Xu, W. Chu, Q. Gong, and Y. Li, “Rochon-prism-like planar circularly polarized beam splitters based on dielectric metasurfaces,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 5, pp. 1660–1664, 2017.
- [106] G. Wong, R. Pilkington, and A. R. Harvey, “Achromatization of Wollaston polarizing beam splitters,” *Optics Letters*, vol. 36, no. 8, pp. 1332–1334, 2011.
- [107] J.-Y. Fan, H.-X. Li, and F.-Q. Wu, “A study on transmitted intensity of disturbance for air-spaced Glan-type polarizing prisms,” *Optics Communications*, vol. 223, no. 1-3, pp. 11–16, 2003.
- [108] J. Beeckman, K. Neyts, and P. J. Vanbrabant, “Liquid-crystal photonic applications,” *Optical Engineering*, vol. 50, no. 8, p. 081202, 2011.
- [109] D. Pauluth and K. Tarumi, “Advanced liquid crystals for television,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 8, pp. 1219–1227, 2004.
- [110] D. Pauluth and K. Tarumi, “Optimization of liquid crystals for television,” *Journal of the Society for Information Display*, vol. 13, no. 8, pp. 693–702, 2005.
- [111] P. J. Werbos, “Stochastic path model of polaroid polarizer for Bell’s Theorem and triphoton experiments,” *International Journal of Bifurcation and Chaos*, vol. 25, no. 03, p. 1550046, 2015.
- [112] I. Ciuruş, “LED-Photoresistor Polaroid Optocouplers,” in *Proc. 3rd Int. Symp. Electrical Engineering and Energy Converters, Suceava, RO*, pp. 257–262, 2009.
- [113] M. Schadt and J. Fünfschilling, “New liquid crystal polarized color projection principle,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 10R, p. 1974, 1990.
- [114] Z. He, F. Gou, R. Chen, K. Yin, T. Zhan, and S.-T. Wu, “Liquid crystal beam steering devices: principles, recent advances, and future developments,” *Crystals*, vol. 9, no. 6, p. 292, 2019.

- [115] J. Hoogboom, T. Rasing, A. E. Rowan, and R. J. Nolte, “LCD alignment layers. Controlling nematic domain properties,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, no. 14, pp. 1305–1314, 2006.
- [116] G. R. Bird and M. Parrish, “The wire grid as a near-infrared polarizer,” *JOSA*, vol. 50, no. 9, pp. 886–891, 1960.
- [117] S. Roussel, *Caractérisation et optimisation de systèmes d’imagerie polarimétriques innovants*. PhD thesis, Université Paris-Saclay (ComUE), 2019.
- [118] F. Parnet, *Imagerie polarimétrique active par brisure d’orthogonalité*. PhD thesis, Rennes 1, 2018.
- [119] N. Vannier, *Imagerie polarimétrique active adaptative infrarouge pour des applications de détection et de décamouflage*. PhD thesis, Université Paris-Saclay (ComUE), 2016.

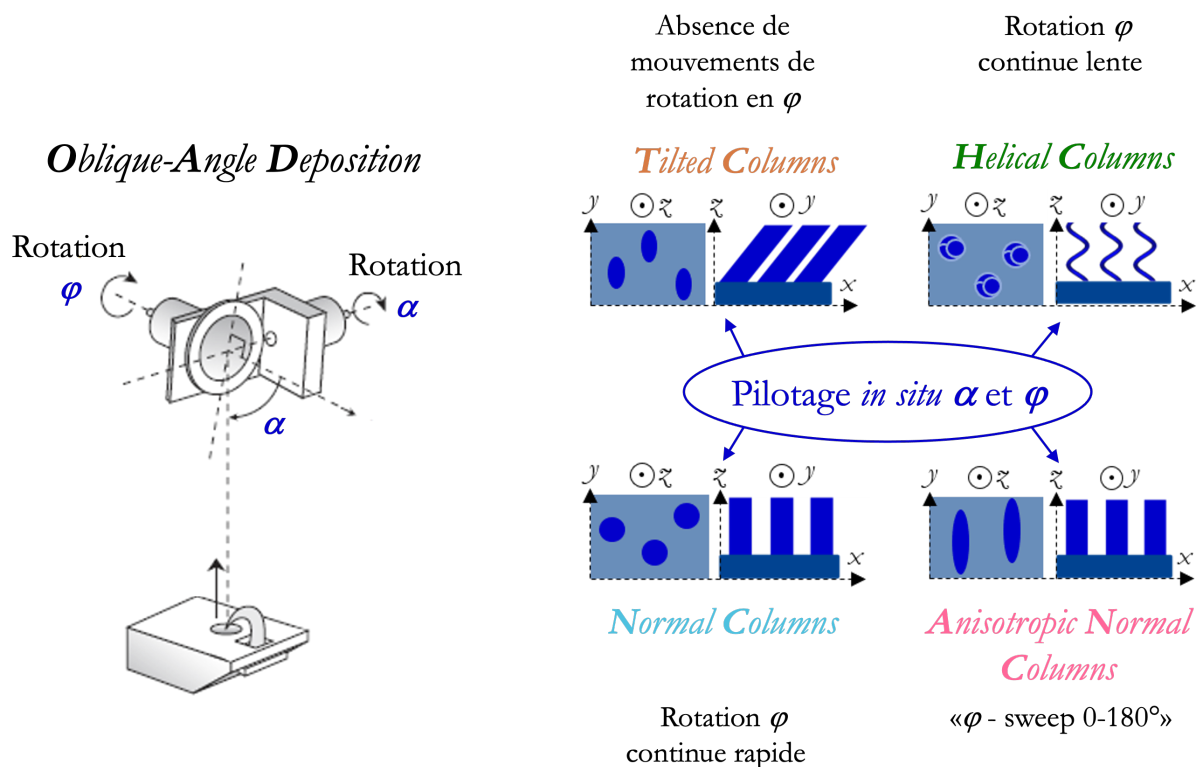
---

---

# Chapitre II

---

## Élaboration de nouvelles morphologies de nanostructures - Développement du bâti DIVA



"Le sport va chercher la peur pour la dominer, la fatigue pour en triompher, la difficulté pour la vaincre", Pierre de Coubertin



## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction</b> . . . . .   | <b>51</b> |
| <b>1 Dépôts physiques en phase vapeur</b> . . . . .   | <b>52</b> |
| 1.1 Généralités . . . . .   | 52        |
| 1.2 Dépôts physiques en phase vapeur par évaporation . . . . .  | 53        |
| 1.3 Morphologies des couches minces . . . . .   | 55        |
| <b>2 Dépôts en incidence oblique</b> . . . . .  | <b>56</b> |
| 2.1 Généralités . . . . .   | 57        |
| 2.2 Formation des nanocolonnes . . . . .  | 58        |
| 2.3 Porosité, indice de réfraction, gradient d'indice et angle d'inclinaison des nanostructures . . .                           | 59        |
| 2.4 Nanostructures anisotropes les plus courantes . . . . .   | 62        |
| 2.5 Reprise de couches . . . . .  | 65        |
| <b>3 Nouvelles morphologies de nanostructures accessibles</b> . . . . .   | <b>66</b> |
| 3.1 Intérêts . . . . .  | 67        |
| 3.2 Élaboration de nanostructures verticales et de structures hélicoïdales : algorithme "rotation $\varphi$ continue" . . . . . | 67        |
| 3.2.1 Généralités . . . . .   | 67        |
| 3.2.2 Contrôle du type de nanostructures avec la vitesse de rotation du porte-échantillons en $\varphi$ . . . . .               | 69        |
| 3.3 Élaboration de nanostructures fortement anisotropes : algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°" . . . . .                       | 71        |
| 3.3.1 Généralités . . . . .   | 71        |
| 3.3.1.1 Influence de l'angle de balayage $\gamma$ . . . . .   | 72        |
| 3.3.1.2 Influence de l'intervalle de croissance $P$ . . . . .   | 73        |
| 3.3.2 Algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°" . . . . .   | 74        |
| <b>4 Dispositifs expérimentaux</b> . . . . .  | <b>76</b> |
| 4.1 Bâti d'évaporation DIVA . . . . .   | 77        |
| 4.2 Observation MEB . . . . .   | 79        |
| <b>5 Les couches OAD étudiées : conditions expérimentales</b> . . . . .   | <b>80</b> |
| 5.1 Dépôts monocouches de $\text{SiO}_2$ . . . . .  | 80        |
| 5.2 Dépôts monocouches de $\text{TiO}_2$ . . . . .  | 82        |
| 5.3 Empilements multicouches de $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ . . . . .   | 83        |
| <b>Conclusion</b> . . . . .   | <b>84</b> |

## Chapitre II. Élaboration de nouvelles morphologies de nanostructures - Développement du bâti DIVA

---

|                         |    |
|-------------------------|----|
| Points clés . . . . .   | 85 |
| Bibliographie . . . . . | 86 |



## Introduction

Comme mentionné précédemment en introduction générale, cette thèse s'inscrit dans le développement d'un nouveau bâti d'élaboration à l'Institut Pprime initié en 2016. Ce travail de thèse s'inscrit bien entendu dans le contexte scientifique décrit dans le chapitre I mais représente aussi un investissement en temps conséquent sur la mise en route de ce bâti. Volontairement décrit en Annexe A, ce travail a été réalisé tout au long de cette thèse. Du premier dépôt (simple et classique en évaporation) jusqu'à la réalisation de nanostructures de plus en plus complexes, et jusqu'à l'empilement de multicouches fonctionnelles aux propriétés souhaitées, une interaction permanente a été nécessaire avec l'ensemble de l'équipe technique. Ce travail de mise au point a demandé une étude poussée de l'ensemble des paramètres de la croissance en incidence rasante issu de la littérature. Cette phase a été menée en parallèle de la définition technique de l'ensemble des paramètres du bâti : i) courant / tension d'évaporation de chaque matériaux, ii) calibration des paramètres moteurs du porte-échantillons (précision, vitesse de rotation, etc), iii) de la définition d'une interface de contrôle intégrant la contrôle des épaisseurs et synchronisant la complexité de la géométrie OAD (angles  $\alpha$  et  $\varphi$ ).

Ce chapitre se focalise donc en détail sur le principe des dépôts physiques en phase vapeur en incidence oblique ou OAD ("*Oblique-Angle Deposition*") permettent d'atteindre des indices optiques nouveaux grâce à un contrôle précis de la porosité par les conditions d'élaboration. La maîtrise de cette technique de dépôt OAD, reconnue et efficace pour produire différentes morphologies de nanostructures poreuses, nécessite une compréhension fine des mécanismes de croissance mis en jeu. En effet, les matériaux élaborés possèdent des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. Lors de l'élaboration du revêtement, la nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat. Puis, les nouveaux algorithmes de rotation du porte-échantillons permettant d'élaborer de nouvelles morphologies de nanostructures *via* ce nouveau bâti prototype unique d'évaporation sont détaillés. Enfin, les matériaux et les conditions d'élaboration utilisés dans le cadre de cette thèse sont indiqués. Il s'agit des conditions expérimentales choisies pour les études optiques et microstructurales des échantillons sélectionnés, présentées dans les chapitres suivants.

## 1 Dépôts physiques en phase vapeur

### 1.1 Généralités

L'élaboration des couches minces est une étape décisive car les propriétés physiques du matériau en dépendent. Deux techniques de dépôt sont classiquement utilisées : les processus chimiques et les processus physiques. Les techniques chimiques consistent à exposer le substrat à un ou plusieurs composés gazeux qui vont réagir et /ou se décomposer à la surface du substrat (à une température spécifique). La synthèse de ces films peut s'opérer en phase vapeur : dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) [1–4], dépôts de couches atomiques (ALD) [5–7]; ou en phase liquide : spray pyrolyse [8], sol-gel [9–11], électrodéposition [12–15]. Toutefois, ces techniques de dépôt provoquent des pollutions atmosphériques *via* les réactions chimiques mises en jeu et /ou ne sont pas adaptées à l'élaboration de tous les matériaux. Les procédés de dépôt physiques PVD (*Physical Vapor Deposition*) sont alors à privilégier et sont des techniques de choix pour l'élaboration de revêtements optiques. Dans ces conditions, la croissance du film est classiquement assistée par l'utilisation d'un plasma par pulvérisation [16–19] ou par évaporation thermique sous vide [20–23]. La méthode de pulvérisation consiste à utiliser un plasma, composé d'un mélange d'atomes, d'électrons et d'ions. Ces ions vont bombarder une cible constituée du matériau à déposer. Les atomes de cette cible sont alors éjectés vers la surface du substrat à traiter placé en vis-à-vis. La méthode d'évaporation consiste quant à elle à chauffer un matériau suffisamment pour qu'il s'évapore en direction du substrat et qu'il se condense à sa surface pour former la couche mince souhaitée. L'évaporation de ce matériau peut être réalisée par différents moyens de chauffage : canon à électrons, effet Joule ou laser pulsé [24–26].

Les méthodes de PVD sont largement répandues pour traiter des pièces optiques de petites et de grandes dimensions [27]. Leurs avantages sont nombreux [28] :

- Ces procédés évitent des rejets polluants.
- Le contrôle précis de l'atmosphère de l'enceinte durant le procédé permet une utilisation dans de nombreuses applications, par exemple en électronique et en optique pour résister à l'usure et à la corrosion [29, 30].
- La maîtrise de l'épaisseur des dépôts, de 10 nm à 10 µm voire jusqu'à 100 µm. De grandes surfaces peuvent être traitées, à basse température [31].
- Une large gamme de matériaux peut être utilisée (métaux, alliages, céramiques, oxydes).

Dans le cadre de cette thèse, la technique de dépôt physique en phase vapeur par évaporation thermique a été utilisée car c'est un procédé industrialisable permettant de traiter des optiques de petites et de grandes dimensions (jusqu'à un substrat de 4" de diamètre).

### 1.2 Dépôts physiques en phase vapeur par évaporation

Les dépôts de couches minces par évaporation reposent sur trois principales étapes schématisées à la Figure II.1.

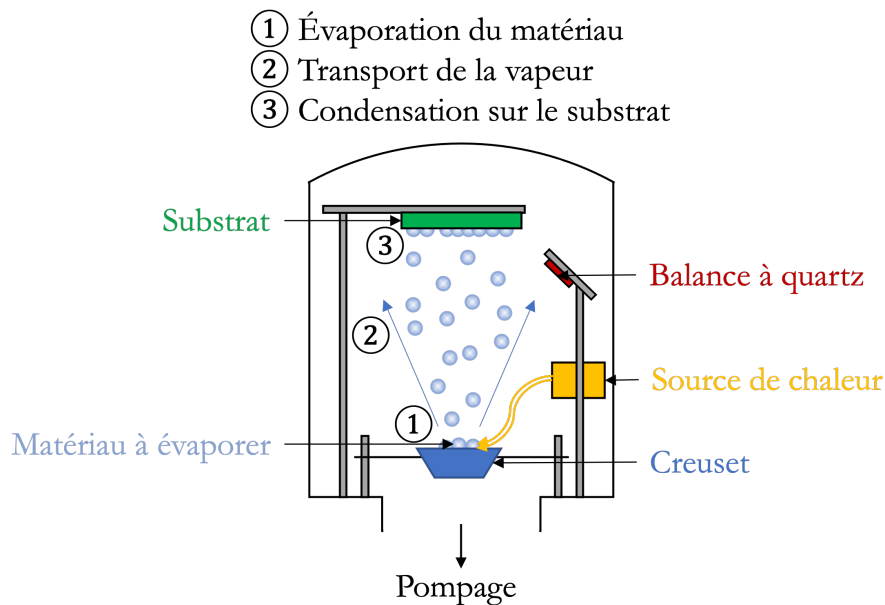
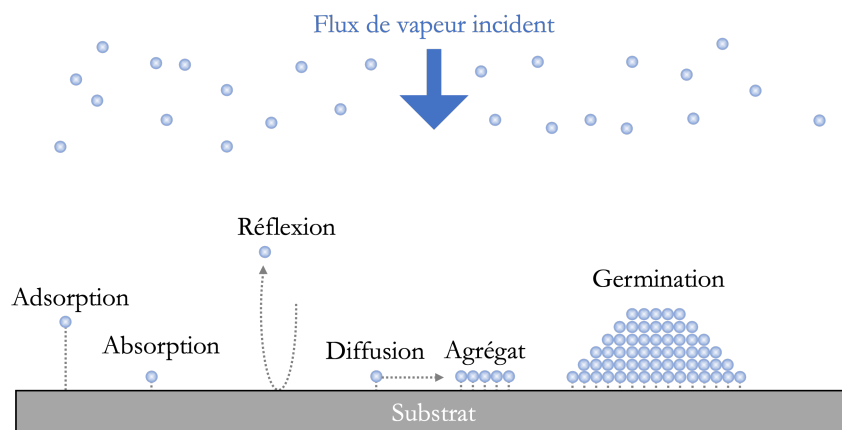


Figure II.1 – Schéma de principe d'un dépôt physique en phase vapeur par évaporation

La première étape correspond à la création de vapeurs *via* une transition du matériau à déposer d'une phase solide vers une phase vapeur du fait de l'échauffement de la cible, au niveau de la source d'évaporation (Fig.II.1). La seconde étape correspond au transport des espèces évaporées de la source d'évaporation vers le substrat (Fig.II.1). La troisième étape consiste en la condensation des vapeurs sur le substrat permettant de créer le film mince (Fig.II.1) [32]. La maîtrise de ces trois étapes permet de contrôler les propriétés structurales des couches, et en particulier leurs microstructures et leurs compositions, afin d'optimiser les propriétés du matériau en fonction de l'application visée. Divers paramètres opératoires, tels que la température de l'enceinte, la vitesse de dépôt etc, permettent d'influencer les trois différentes étapes de l'évaporation.

L'ensemble de ce processus de dépôt se réalise à l'intérieur d'une enceinte sous vide (Fig.II.1) pour notamment éviter de polluer le matériau à déposer par des espèces chimiques non désirables. Le matériau à évaporer est positionné dans un creuset (Fig.II.1), lui-même refroidi

(dans un carrousel en cuivre), sous la forme d'une charge solide la plus pure possible. Cette charge peut être composée de grains calibrés, de pastilles, dans certains cas préfondus en une charge dense avant l'évaporation. La première étape du processus s'effectue à l'aide d'une source de chaleur (canon à électrons, arc électrique, effet Joule, laser pulsé) pour chauffer localement la charge du matériau à évaporer. La distribution spatiale des espèces évaporées forme un cône (Fig.II.1) dont la géométrie dépend du type de matériau évaporé et du *ratio* entre la profondeur et la surface de la charge fondue [32]. En outre, la présence d'une balance à quartz (Fig.II.1) dans l'enceinte permet de contrôler précisément la vitesse de dépôt des espèces évaporées et donc l'épaisseur déposée [33, 34]. Dans le cas classique de dépôts de films minces par PVD, le substrat s'oriente perpendiculairement par rapport au flux de vapeur incident, *i.e.* les espèces évaporées arrivent en incidence normale sur la surface du substrat. Dans ces conditions, les vapeurs se condensent sur la surface du substrat pour former un film mince dense (Fig.II.1) selon des mécanismes de germination / croissance : adsorption, absorption et réflexion (Fig.II.2) [35]. Un atome incident sur la surface du substrat peut être adsorbé en transférant une partie de son énergie cinétique au substrat *via* des forces d'interaction faibles de type Van der Waals. En fonction de son énergie cinétique incidente, de la température du substrat et de l'interaction atome-substrat, l'adsorption est définitive ou temporaire. Si l'énergie cinétique de l'atome incident dépasse d'un facteur 25 l'énergie d'activation de désorption (de l'ordre de 0,5 eV), celui-ci est réfléchi sur la surface et il n'y a pas d'adsorption (Fig.II.2) [36]. Lorsque les espèces évaporées mettent en jeu de fortes énergies de liaison, l'atome est absorbé (Fig.II.2). Ce type de liaison lui confère une position stable sur la surface et il est appelé adatome. L'ensemble des mécanismes évoqués est représenté à la Figure II.2.



**Figure II.2** – Schéma des premiers stades de croissance d'un germe élaboré par PVD

Une fois liés à la surface du substrat, si l'énergie des adatoms est suffisante, ces derniers peuvent diffuser (Fig.II.2). Plus l'énergie de l'espèce est importante, plus cette espèce pourra diffuser. La

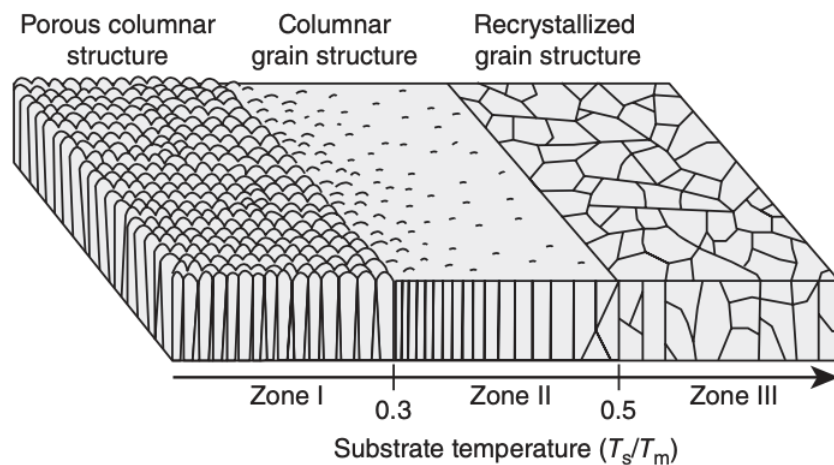
diffusion augmente donc avec la température. Les adatoms vont ensuite contribuer à la formation d'agrégats (Fig.II.2) en se liant à d'autres adatoms ou atomes incidents : il s'agit du processus de germination. Ces agrégats peuvent à leur tour migrer et s'associer pour former des îlots (Fig.II.2). Quand les dimensions de ces îlots deviennent suffisamment grandes, ces derniers peuvent se joindre et coalescer pour former une couche mince continue (Fig.II.2) [35–37].

À titre indicatif, les espèces déposées par évaporation se condensent avec une faible énergie, inférieure à 0,1 eV, par rapport à celles déposées par pulvérisation, de l'ordre de quelques eV à quelques centaines d'eV. Les espèces déposées par évaporation sont alors considérées comme thermalisées : la température de dépôt contribue à l'énergie cinétique des espèces déposées. La présence de chauffage dans la chambre de dépôt va donc influencer le processus de croissance des couches minces élaborées [38].

### 1.3 Morphologies des couches minces

Le mode d'élaboration des films minces ainsi que les conditions de dépôt (température du substrat, nature du substrat, vitesse de dépôt, etc) influencent les propriétés structurales et optiques des couches nanostructurées [39–41].

Une description de la morphologie de couches minces obtenues en incidence normale par dépôt physique en phase vapeur *via* l'évaporation thermique a été présentée par Movchan et Demchishin [42]. Cette description est un modèle de structure de zone ou SZM ("*Structure Zone Model*") qui permet de corréler les propriétés de la couche avec les conditions d'élaboration. Trois zones de croissance des nanostructures ont été mises en évidence selon le rapport  $\frac{T_s}{T_m}$  où  $T_s$  représente la température du substrat et  $T_m$  la température de fusion du matériau (Fig.II.3).



**Figure II.3** – Modèle de structure de zone proposé par Movchan et Demchishin.  $T_s$  représente la température du substrat et  $T_m$  la température de fusion du matériau [43]

Dans la zone I ( $\frac{T_s}{T_m} < 0,3$ ), température du substrat faible, la diffusion est limitée et rend impossible un réarrangement pour combler les porosités. Cette limitation privilégie en effet la formation d'îlots et l'effet d'ombrage. Cet effet est d'autant plus important que le rapport  $\frac{T_s}{T_m}$  est faible. Les dépôts présentent une structure colonnaire poreuse et une faible compacité (Fig.II.3). Dans la zone II ( $0,3 < \frac{T_s}{T_m} < 0,5$ ), température du substrat intermédiaire, la diffusion de surface est prépondérante et favorise une structure plus compacte avec des grains assemblés. Les porosités sont comblées par cette diffusion et le film présente des propriétés proches de celles d'un matériau dense. La structure reste colonnaire, mais la surface est plus lisse (Fig.II.3). Dans la zone III ( $\frac{T_s}{T_m} > 0,5$ ), température du substrat élevée, la diffusion intergranulaire est possible. Cette recristallisation conduit le plus souvent à des films cristallins et denses. Les couches deviennent très compactes avec des grains équiauxiaux sur toute l'épaisseur (Fig.II.3) [44].

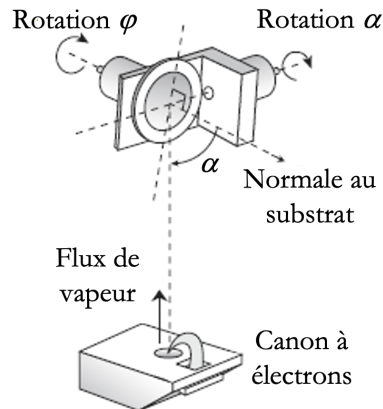
Pour résumer, la croissance des nanostructures élaborées dépend considérablement des conditions de dépôt, et notamment de la température du substrat. En outre, les mécanismes de germination / croissance précédemment décrits ne sont valables que pour des espèces arrivant perpendiculairement au flux de vapeur incident. Dans le cas de dépôts en incidence oblique, de nouveaux mécanismes, notamment des effets d'ombrage, sont à prendre en compte.

## 2 Dépôts en incidence oblique

La nanostructuration de surface *via* l'introduction de porosité donne des opportunités de modifier sensiblement les propriétés intrinsèques des films minces déposés. La technique de dépôt en incidence oblique OAD ("*Oblique-Angle Deposition*"), aussi connue sous le nom de GLAD ("*Glancing-Angle Deposition*"), est un procédé simple "*Bottom-up*" d'apport de matière de fabrication d'architectures poreuses, colonnaires et nanostructurées, utilisant les procédés classiques de dépôt physique en phase vapeur comme l'évaporation et la pulvérisation. Pour les revêtements optiques, l'atout majeur de cette technique réside dans le contrôle précis de l'indice de réfraction des films (soit la porosité) *via* les conditions de dépôt [45] [46]. Des matériaux d'indices optiques nouveaux, inaccessibles par les technologies de dépôt classiques, peuvent ainsi être obtenus. Cette spécificité fait de cette technique une source infinie de designs nouveaux, économiques, et répondant efficacement aux exigences de nombreuses fonctions optiques. Cette partie décrit le principe de cette technique de dépôt novatrice jusqu'alors cantonnée au milieu académique.

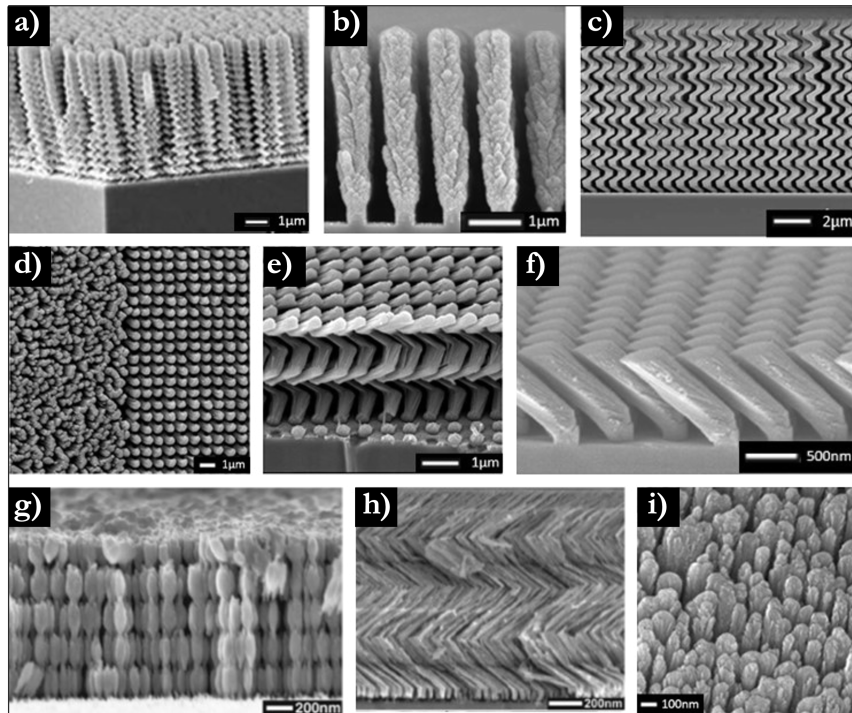
## 2.1 Généralités

Les morphologies et porosités des nanostructures élaborées par OAD peuvent être précisément pilotées *via* les multiples paramètres d'élaboration offerts par cette technique, et notamment *via* l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la direction des espèces évaporées,  $\alpha$ , et de sa rotation azimutale,  $\varphi$ , (Fig.II.4).



**Figure II.4** – Définition des angles  $\alpha$  : angle d'inclinaison du substrat par rapport aux flux d'atomes incidents, et  $\varphi$  : rotation azimutale du substrat [47]

Par ailleurs, le pilotage *in situ* de ces deux principaux angles donne une source quasi-infinie de nanostructures colonnaires (Fig.II.5) qui peuvent être mises à profit pour de multiples applications dans les domaines de l'énergie, des capteurs, des dispositifs optiques et photoniques, des barrières thermiques, de la nano-mécanique, des systèmes micro-fluidiques ou encore des cristaux photoniques [45, 48]. À titre indicatif, des films minces disposant d'un taux de porosité important augmentent la surface spécifique en contact avec l'atmosphère extérieure. Il s'agit de la stratégie utilisée pour réaliser des cellules solaires photovoltaïques. Dans ces applications, la porosité de structures hélicoïdales de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est remplie d'un électrolyte améliorant le rendement de la cellule [49].



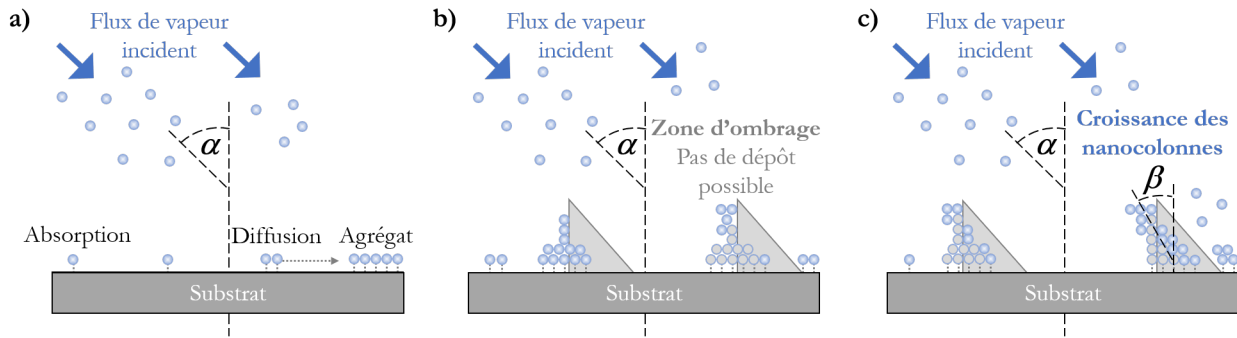
**Figure II.5** – Exemples d’architectures fabriquées par OAD : influence des angles  $\alpha$  et  $\varphi$ , (a) structures hélicoïdales [50], (b) colonnes verticales sur un substrat à réseau carré [51], (c) spirales carrées de silicium sur substrat nanostructuré [52], (d) vue de dessus de spirales carrées en silicium sur un substrat à surface lisse (à gauche) et sur un substrat nanostructuré périodiquement (à droite) [53], (e) coupe transverse de spirales carrées en silicium sur un substrat nanostructuré périodiquement [53], (f) colonnes inclinées sur un substrat nanostructuré [51], (g) nanostructures permettant de fabriquer des "rugate filters" [54], (h) hélices à base triangulaire [55] et (i) vue de dessus de colonnes verticales [56]

La zone I du diagramme de température de Movchan et Demchishin est donc celle utilisée en OAD (Fig.II.3). En outre, ces différentes architectures de nanostructures peuvent être obtenues pour une grande variété de matériaux [41] et peuvent induire d’autres types de propriétés intéressantes telles que la (super-)hydrophobie ou hydrophilie [57, 58] ou encore la glaciophobie. La technique OAD est ainsi souvent envisagée pour la fabrication de revêtements optiques multifonctionnels [59, 60].

## 2.2 Formation des nanocolonnes

La technique OAD permet la formation de morphologie de nanostructures variées par effet d’ombrage. Classiquement, le substrat est incliné d’un angle  $\alpha$  fixe lors du dépôt par rapport à la direction des espèces évaporées et il n’y a pas de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  (Fig.II.6).



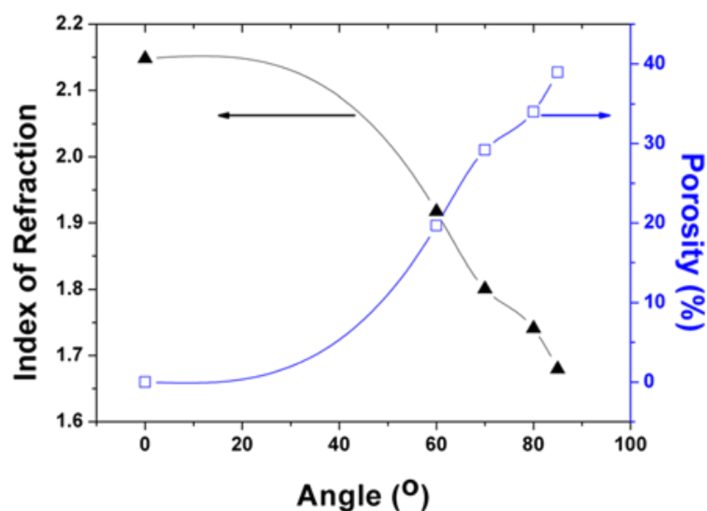


**Figure II.6** – Différents stades de croissance d'un film élaboré par la technique OAD (a) Formation d'agrégats par diffusion (b) Croissance compétitive des îlots par effet d'ombrage (c) Croissance des nanostructures

Lors des premières étapes du dépôt, les espèces se regroupent et s'agrègent par diffusion sous forme d'îlots (Fig.II.6.a), de la même manière qu'au cours d'un dépôt PVD classique. Cependant, du fait de l'inclinaison du porte-échantillons, une zone d'ombre se forme au-delà de ces îlots et empêche le dépôt de nouvelles espèces (Fig.II.6.b) [61]. Par effet d'ombrage, les îlots les plus grands ont plus de probabilité de croître (Fig.II.6.c) [62]. Il s'agit alors d'une croissance compétitive : les îlots les plus grands masquent les plus petits et empêchent leur croissance. En poursuivant leur développement, ces îlots forment des nanocolonnes inclinées d'un angle  $\beta$  par rapport à la normale du substrat, et qui sont d'autant plus inclinées que l'angle de dépôt  $\alpha$  est grand [63]. L'effet d'ombrage a pour autre conséquence direct d'introduire de la porosité au sein des couches minces formées. Cette porosité peut évoluer en fonction de l'épaisseur, du fait de la compétition de l'élargissement colonnaire et de l'extinction progressive des colonnes par effet d'ombrage. Cet évasement colonnaire s'accompagne d'une anisotropie morphologique naturelle, propriété importante qui sera davantage explicitée dans la partie II.2.4. En outre, les mécanismes de croissance précédemment décrits ainsi que les nanostructures formées, dépendent sensiblement des matériaux déposés et des conditions de dépôt (pilotage *in situ* des angles  $\alpha$  et  $\varphi$  du porte-échantillons).

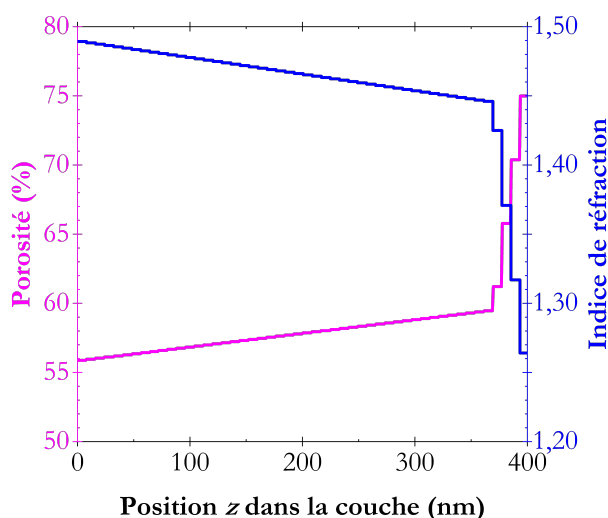
### 2.3 Porosité, indice de réfraction, gradient d'indice et angle d'inclinaison des nanostructures

Le contrôle de l'angle de dépôt  $\alpha$  est un levier pour maîtriser la porosité au sein des couches nanostructurées, porosité qui augmente avec l'angle de dépôt comme montré sur la Figure II.7 pour un dépôt OAD de nitrure de titane.



**Figure II.7** – Évolution de l'indice de réfraction et de la porosité en fonction de l'angle de dépôt  $\alpha$  de nanocolonnes de TiN inclinées élaborées par OAD. Les valeurs des indices de réfraction sont données à la longueur d'onde 600 nm [64]

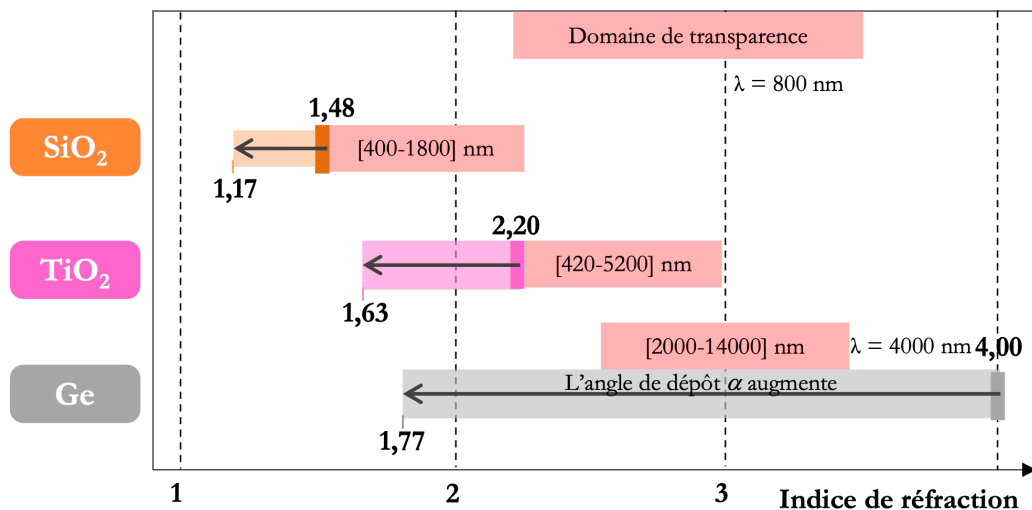
Cette porosité a une conséquence importante d'un point de vue optique : l'indice de réfraction est directement dépendant du taux de porosité (Fig.II.7). Le milieu doit alors être considéré comme un milieu effectif moyen composé d'un matériau dense et de vide. Un point également important à noter, souvent constaté dans les films nanostructurés élaborés par OAD à des angles  $\alpha$  élevés, supérieurs à environ  $70^\circ$ , est la présence de gradient de porosité au sein des couches (modèle assez largement admis dans la littérature) [65]. Le film mince est alors découpé en cinquante couches de porosité variable, pour décrire de façon suffisamment continue le gradient (Fig.II.8). Bien entendu, ce gradient de porosité est associé à un gradient d'indice dans la couche. Ce gradient est ajouté à la Figure II.8 pour la longueur d'onde 800 nm.



**Figure II.8** – Gradient de porosité obtenu pour une monocouche de TiO<sub>2</sub> d'épaisseur 401 nm élaborée à un angle  $\alpha$  de  $80^\circ$  sur un substrat en verre type BK7

La plupart du temps, les nanostructures élaborées par OAD n'ont pas une porosité constante mais disposent de gradients de porosité ce qui les rend relativement complexes à caractériser (Fig.II.8). En outre, l'augmentation brutale de la porosité régulièrement observée en surface témoigne de leur forte rugosité.

Finalement, il est possible de contrôler l'indice optique des couches nanostructurées *via* l'angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$ ; l'indice décroît quand  $\alpha$  augmente (Fig.II.7). Cela s'explique du fait qu'en augmentant l'angle  $\alpha$ , la porosité est plus importante, et donc le matériau dispose d'un indice optique se rapprochant de celui de l'air ( $n = 1$ ). Lors de la précédente thèse sur ce sujet, Florian Maudet a montré le large panel d'indices de réfraction accessibles par la technique OAD pour différents matériaux en fonction de l'angle de dépôt  $\alpha$  (Fig.II.9), ainsi que la possibilité de finement piloter l'indice de réfraction avec les paramètres de dépôt [65].



**Figure II.9** – Large plage d'indices optiques accessibles *via* le contrôle de l'angle de dépôt  $\alpha$  [65]

Dans le cas du dioxyde de silicium, il est possible de contrôler *via* l'angle  $\alpha$  l'indice optique de 1,48 à 1,17 à une longueur d'onde de 800 nm (Fig.II.9). Dans le cas du dioxyde de titane, il est possible de contrôler *via* l'angle  $\alpha$  l'indice optique de 2,20 à 1,53 à une longueur d'onde de 800 nm (Fig.II.9). Enfin, dans le cas du germanium, il est possible de contrôler *via* l'angle  $\alpha$  l'indice optique de 4,00 à 1,77 à une longueur d'onde de 4  $\mu$ m (Fig.II.9) [65]. Ces différentes données (Fig.II.9) constituent un résultat majeur car elles permettent d'entrevoir une large gamme d'indices accessibles selon le matériau évaporé : bas indice (SiO<sub>2</sub>) ou haut indice (TiO<sub>2</sub>), dans le visible (SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>) ou l'infrarouge (Germanium). Cette grande quantité d'indices à disposition est source quasi-infinie de designs optiques dans les domaines du visible et de l'infrarouge (Fig.II.5).

Enfin, les paramètres structuraux (angle d'inclinaison  $\beta$  des nanostructures, diamètre des nanostructures et espacement entre les nanostructures) sont fonctions de l'angle  $\alpha$ , des caractéristiques du matériau déposé ainsi que des conditions expérimentales. Pour des angles d'inclinaison du substrat  $\alpha$  faibles, inférieurs à  $50^\circ$ , les angles  $\beta$  et  $\alpha$  sont liés de manière empirique par la loi de la tangente [66–70] :

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha \quad \text{pour un angle } \alpha \text{ proche de la normale au flux de vapeur incident} \quad (\text{II.1})$$

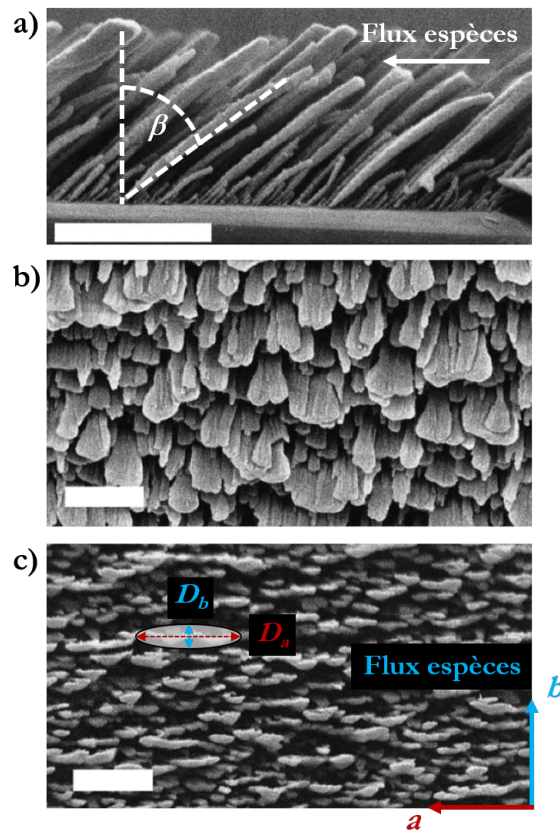
Pour des angles  $\alpha$  plus élevés, supérieurs à  $50^\circ$ , la relation de *Tait* est utilisée. Cette relation, basée sur une analyse géométrique, s'écrit [66, 68, 70, 71] :

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

À titre indicatif, ces deux équations prédisent de manière qualitative la valeur de l'angle d'inclinaison  $\beta$  des nanostructures et ne tiennent pas compte de la nature des matériaux ou des conditions de dépôt qui ont un impact sur la relation entre  $\beta$  et  $\alpha$ .

### 2.4 Nanostructures anisotropes les plus courantes

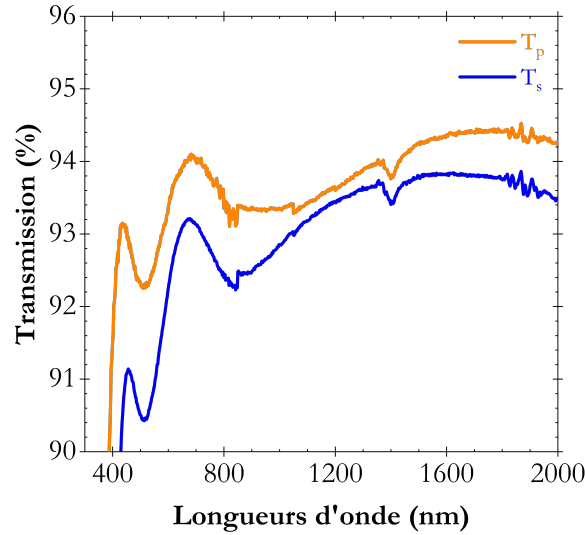
Comme déjà évoqué précédemment, le substrat est traditionnellement incliné d'un angle  $\alpha$  fixe lors du dépôt sans mouvement de rotation en  $\varphi$ . La Figure II.10 représente des micrographies MEB de films de dioxyde de silicium évaporés sur un substrat en silicium dans ces conditions ( $\alpha = 87^\circ$ ).



**Figure II.10** – Micrographies MEB de films de dioxyde de silicium évaporés sur un substrat en silicium à un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  de  $87^\circ$  : (a) coupe transverse (le flux de vapeur incident vient de la droite) (b) vue plane des nanocolonnes inclinées et (c) observation des nanocolonnes suivant leur axe de symétrie : schéma descriptif des deux directions perpendiculaires des colonnes. Les échelles indiquent  $2\ \mu\text{m}$  [72]

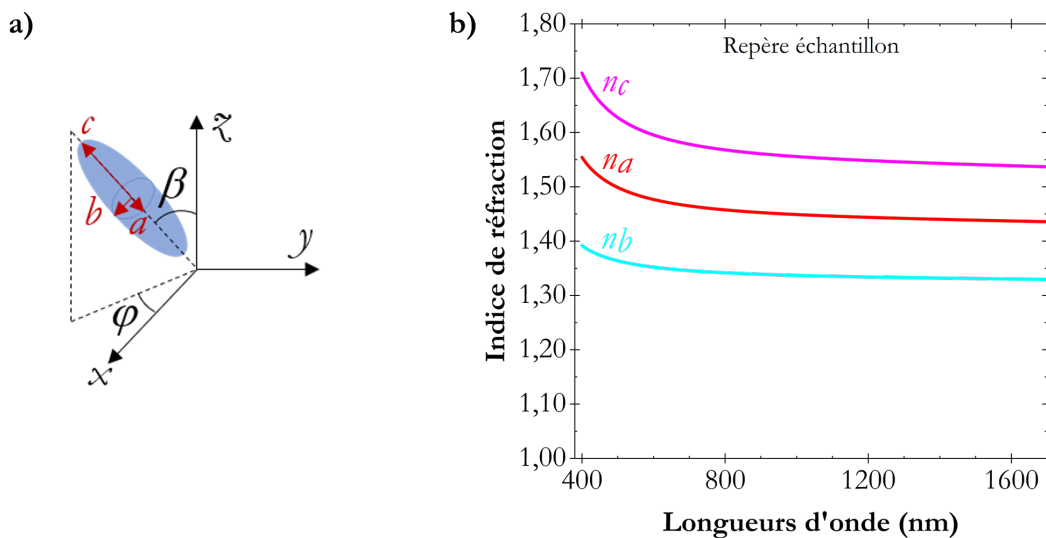
Des nanocolonnes anisotropes inclinées d'un angle  $\beta$  sont classiquement obtenues (Fig.II.10) [73]. Ce type de morphologie de nanostructures sera noté "*Tilted Columns*" (TC) dans la suite de ce manuscrit. Il est également important de préciser que ces nanostructures inclinées sont les plus simples à élaborer car il n'y a pas de rotation du porte-échantillons au cours du dépôt et sont réalisables avec un équipement rudimentaire. Dans ce cas, l'effet d'ombrage ne se produit que selon la direction du flux de matière (Fig.II.10.c) et provoque un accroissement de la taille des nanostructures dans la direction perpendiculaire au flux de vapeur incident (Fig.II.10.c) [63, 68, 74]. Les nanostructures inclinées d'un angle  $\beta$  sont naturellement anisotropes. Deux directions des colonnes peuvent alors être définies (Fig.II.10.c) : la direction  $a$ , perpendiculaire au flux de matière, et la direction  $b$  du flux de matière. Les sections elliptiques des colonnes seront par la suite caractérisées par une dimension  $D_a$  suivant la perpendiculaire au flux de matière et par une dimension  $D_b$  dans la direction du flux de matière. En outre, une réduction du nombre de colonnes due entre autre à une coalescence latérale des nanostructures est observable avec l'épaisseur (Fig.II.10.c) [63].

Cette anisotropie de microstructure est aussi directement visible *via* des mesures de transmission polarisées pour lesquelles  $T_s \neq T_p$  (Fig.II.11).



**Figure II.11** – Mesures de transmission polarisée en incidence normale de nanostructures inclinées de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur 401 nm élaborées à un angle  $\alpha$  de  $80^\circ$  sur un substrat en verre type BK7. Les transmissions sont indiquées selon les composantes  $s$  et  $p$  du champ électrique  $\vec{E}$

En outre, ces nanostructures sont décrites comme étant des inclusions de géométrie ellipsoïdale orientées, *i.e.* des colonnes, de dimensions  $a$ ,  $b$  et  $c$  suivant ses trois axes propres  $x_a$ ,  $y_b$  et  $z_c$ , représentés à la Figure II.12.a. Les lois de dispersion suivant ces trois directions, dans le cas d'une monocouche nanostructurée de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur 401 nm élaborée avec un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  de  $80^\circ$  sur un substrat en verre type BK7, sont données sur la Figure II.12.b.



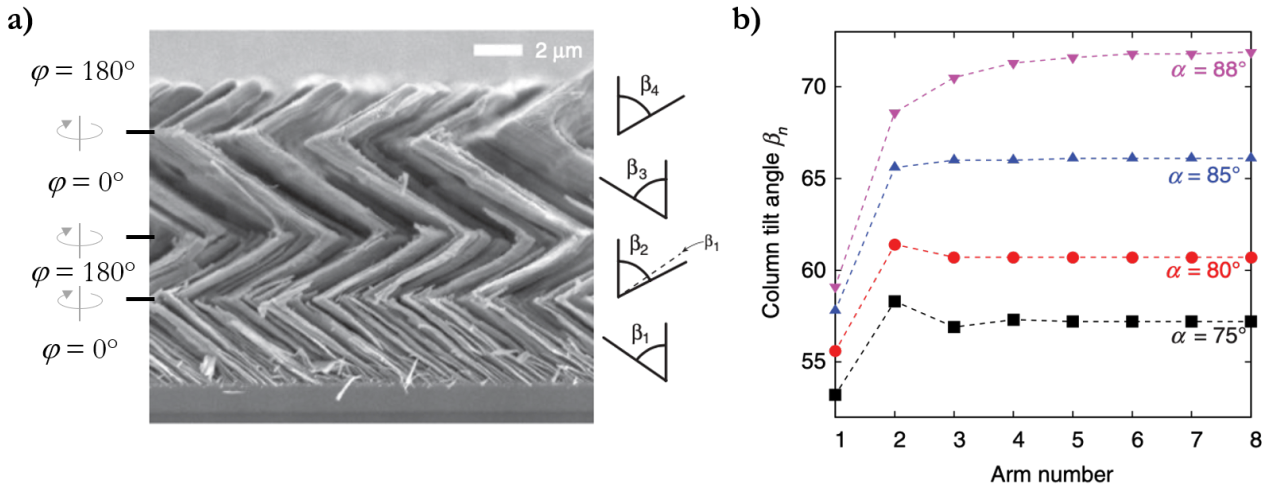
**Figure II.12** – (a) Description schématique des nanostructures anisotropes les plus courantes obtenues par OAD (b) Lois de dispersion d'une monocouche anisotrope de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur 401 nm élaborée à un angle  $\alpha$  de  $80^\circ$  sur un substrat en verre type BK7

Les indices de réfraction suivant les trois directions  $n_a$ ,  $n_b$  et  $n_c$  sont distincts (Fig.II.12.b), ce qui atteste une fois de plus de l'anisotropie des couches minces élaborées. La complexité optique de ces films anisotropes peut introduire des approximations dans les performances des designs multicouches classiquement constitués de matériaux isotropes. Ces différents aspects témoignant de l'anisotropie des couches minces élaborées seront davantage explicités dans le chapitre suivant.

### 2.5 Reprise de couches

La réalisation d'antireflets et de filtres polarimétriques performants passe par l'empilement de plusieurs couches aux propriétés optiques différentes (cf. les parties I.3 et I.4). Il est possible de réaliser un tel empilement en déposant de nouvelles couches sur un film mince déjà nanostructuré par OAD. La présence des colonnes formées par la première couche peut ou risque de modifier la croissance de la nouvelle couche [63].

Harris *et al.* se sont ainsi intéressés à la croissance de structures OAD en chevron [75]. La première couche est effectuée à un angle de dépôt  $\alpha$ . Une fois élaborée, le porte-échantillons effectue une rotation rapide sur lui-même pour faire un demi-tour ( $\varphi + 180^\circ$ ). La croissance de la seconde couche, réalisée à ce même angle de dépôt  $\alpha$ , reprend sur le haut des colonnes déjà formées (Fig.II.13.a). La séquence est répétée autant de fois que nécessaire afin de déposer le nombre de branches souhaité sur le substrat.



**Figure II.13** – (a) Micrographie MEB de dioxyde de zirconium en coupe transverse d'une structure en chevron élaborée par OAD à un angle  $\alpha$  fixe avec quatre rotations rapides du porte-échantillons sur lui-même pour faire un demi-tour ( $\varphi + 180^\circ$ ), formant quatre bras de nanocolonnes avec quatre angles d'inclinaison [75], (b) angle des colonnes obtenu pour chaque branche de l'empilement à différents angles d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  [63]

En effet, le haut des colonnes de la première couche constitue des sites de nucléation préférentiels pour la croissance des colonnes de la deuxième couche [75]. L'angle de telles nanostructures en chevron a également été étudié en fonction du nombre de couches constituant l'empilement (Fig.II.13.b). Il

est constaté que l'angle des colonnes de la deuxième couche est supérieur à celui des colonnes de la première couche (Fig.II.13). Puis, cet effet se stabilise pour les couches suivantes car leur croissance se rapproche de celle de la deuxième couche, c'est-à-dire d'une croissance de nanostructures poreuses sur une couche déjà nanostructurée par OAD (Fig.II.13.b). Cette modification de l'angle d'inclinaison des colonnes pour les différentes couches s'accompagne d'une modification de la porosité. Une couche inclinée obtenue sur un substrat nu n'aura pas la même porosité que celle déposée sur une couche déjà nanostructurée [63]. Cet effet est à prendre en compte pour la réalisation d'antireflets et de filtres polarimétriques basés sur l'empilement de plusieurs couches. En outre, il est important de noter que les performances théoriques de tels designs sont calculées dans l'hypothèse d'une interface abrupte entre chaque monocouche constituant l'empilement.

En résumé, les nanostructures inclinées TC, naturellement anisotropes, sont les plus simples à élaborer car elles ne nécessitent pas de mouvements de rotation *in situ* du porte-échantillons au cours du dépôt. Seul l'angle d'inclinaison  $\alpha$  doit être maintenu à une valeur constante. L'indice de réfraction des films élaborés par OAD dépend des conditions de dépôt et notamment de cet angle  $\alpha$ . Enfin, la reprise de couche sera à prendre en compte lors de la réalisation d'empilement. La partie suivante présente les différentes morphologies réalisées grâce à la technologie OAD pendant ces travaux de thèse et les procédures suivies.

### 3 Nouvelles morphologies de nanostructures accessibles

Comme déjà mentionné précédemment, en absence de mouvements de rotation du porte-échantillons en  $\alpha$  et en  $\varphi$ , des nanocolonnes inclinées naturellement anisotropes sont élaborées. Le pilotage *in situ* de ces deux principaux angles permet de contrôler précisément la croissance des nanostructures *via* de nombreux algorithmes de dépôt décrivant l'évolution temporelle de ces angles. De manière générale, l'angle  $\alpha$  est maintenu constant au cours du dépôt. Seule la rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  diffère entre eux. Ces algorithmes peuvent comporter i) des rotations continues du porte-échantillons en  $\varphi$ , ii) des rotations discrètes du porte-échantillons en  $\varphi$  ou bien iii) des rotations complexes du porte-échantillons à la fois en  $\alpha$  et en  $\varphi$  [63, 76, 77]. De nombreux algorithmes de dépôt mettent en jeu des rotations continues du porte-échantillons en  $\varphi$  tels que l'algorithme "rotation  $\varphi$  continue" [63, 78], le "*Spin pause rotation*" [66], le "*Two-phase rotation*" [63, 67, 70, 78], le "*Substrate swing rotation*" [63, 79, 80] et le "*Slow-corner rotation*" [76]. De la même façon, plusieurs algorithmes de dépôt mettent en jeu des rotations discrètes, *i.e.* séquencées, du porte-échantillons en  $\varphi$  comme l'algorithme " *$\varphi$ -sweep*" [47, 71, 81] et le "*Serial BiDeposition*" [63, 82, 83].



Chacun de ces algorithmes de dépôt va produire des architectures de nanostructures variées disposant de caractéristiques bien spécifiques (morphologie des nanostructures, suppression ou exaltation de l'anisotropie, suppression ou exaltation de l'évasement des films, *i.e.* des gradients d'indice suivant  $z$ ).

### 3.1 Intérêts

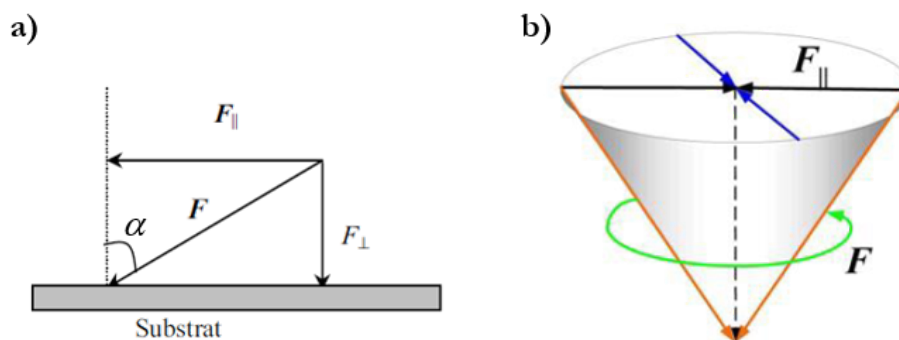
Élaborer de nouvelles architectures, et notamment des nanostructures verticales, des nanostructures verticales anisotropes ainsi que des structures hélicoïdales, présente de nombreux intérêts qui seront développés tout au long de ce manuscrit. Cela permet notamment d'optimiser les performances optiques et mécaniques des traitements antireflets et d'élargir l'utilisation de la technique OAD à de nouvelles fonctions optiques comme les filtres polarimétriques. Redresser les nanostructures conduirait à des indices plus simples à utiliser pour les concepteurs de design optique (pas d'anisotropie dans le plan). De telles nanostructures verticales pourraient être également plus robustes mécaniquement et il est légitime de penser qu'il serait plus facile d'appliquer une éventuelle couche d'encapsulation en vue d'améliorer la tenue mécanique ou de fonctionnaliser la surface. En outre, ce type de géométrie serait plus facile à modéliser en éléments finis pour étudier le phénomène de diffusion qui limite les performances optiques des traitements aux faibles longueurs d'onde. Les nanostructures verticales anisotropes et les structures hélicoïdales permettent enfin d'envisager une application disruptive avec la réalisation de filtres polarimétriques rectilignes ou circulaires.

Seuls les algorithmes de dépôt mis en œuvre dans le cadre de cette thèse sont détaillés. L'algorithme classique "rotation  $\varphi$  continue" a permis d'élaborer des nanostructures verticales à sections circulaires et des structures hélicoïdales selon les conditions de dépôt. L'algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°" a quant à lui permis d'optimiser la biréfringence des films élaborés.

### 3.2 Élaboration de nanostructures verticales et de structures hélicoïdales : algorithme "rotation $\varphi$ continue"

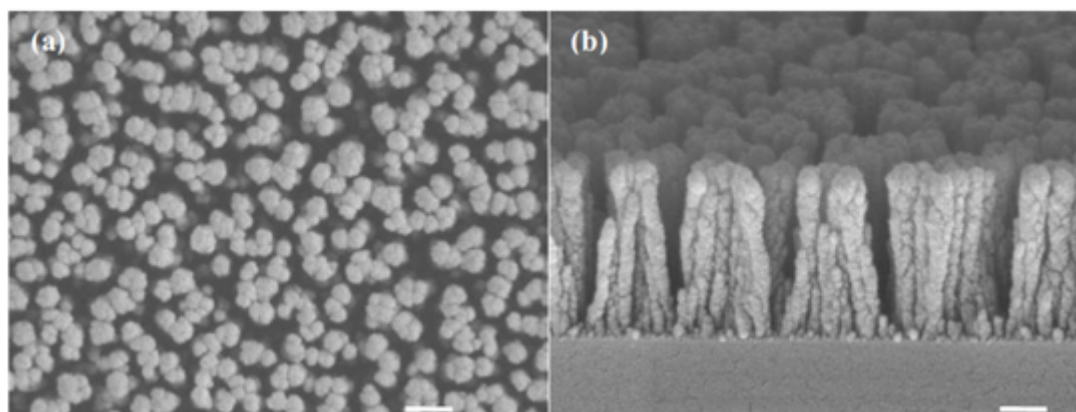
#### 3.2.1 Généralités

Comme son nom l'indique, l'algorithme classique "rotation  $\varphi$  continue" consiste à effectuer des rotations continues du porte-échantillons en  $\varphi$  à un angle  $\alpha$  fixe. Il s'agit de l'algorithme de rotation le plus simple à mettre en œuvre expérimentalement. De manière générale, le flux de vapeur incident peut être assimilé à un vecteur  $\vec{F}$  (Fig.II.14.a). Ce flux a deux composantes, une composante verticale  $F_{\perp} = F \cos(\alpha)$  et une composante latérale  $F_{\parallel} = F \sin(\alpha)$ . Le substrat reçoit le flux de vapeur à la fois des directions verticale et latérale [78].



**Figure II.14** – (a) Le flux de vapeur incident est assimilé à un vecteur  $\vec{F}$  constitué d'une composante verticale  $F_{\perp} = F \cos(\alpha)$  et d'une composante latérale  $F_{\parallel} = F \sin(\alpha)$  (b) Annulation du terme  $F_{\parallel}$  lors d'un dépôt avec une rotation continue du porte-échantillons en  $\varphi$  à un angle  $\alpha$  fixe [78]

Avec une rotation continue et constante en  $\varphi$  à un angle  $\alpha$  fixe au cours du dépôt, la composante latérale (le terme  $F_{\parallel}$ ) s'annule (Fig.II.14.b). Ainsi, seule la composante verticale (le terme  $F_{\perp}$ ) contribue à l'augmentation de la taille des nanostructures lors du dépôt. À titre indicatif, la composante latérale est quant à elle à l'origine des effets d'ombrage. Dans ces conditions d'élaboration, des nanostructures orientées parallèlement à la normale au substrat sont obtenues (Fig.II.15).

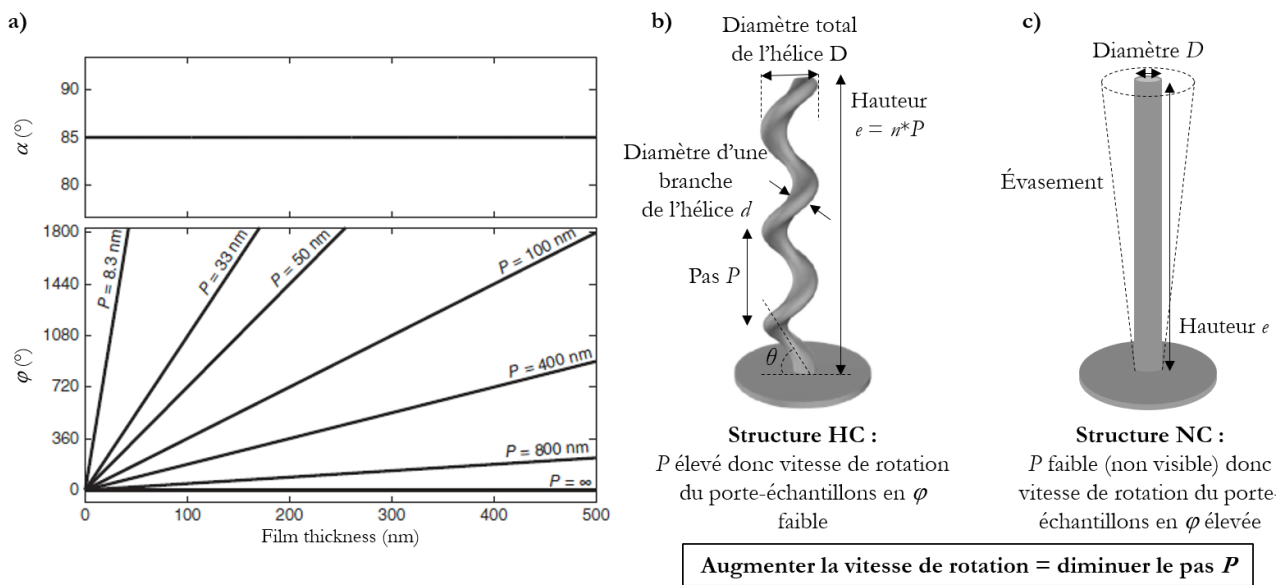


**Figure II.15** – Images MEB de nanostructures de silicium obtenues avec une rotation constante du porte-échantillons en  $\varphi$ . (a) Vue plane et (b) vue transverse. L'angle  $\alpha$  est fixe et vaut  $85^{\circ}$  au cours du dépôt, la vitesse de rotation vaut  $0,114 \text{ tr. min}^{-1}$  et la vitesse de dépôt est de  $2 \text{ \AA. s}^{-1}$ . L'échelle indique  $200 \text{ nm}$  [78]

En effet, à partir du moment où le porte-échantillons effectue une rotation continue en  $\varphi$ , les nanostructures élaborées se redressent et sont moins inclinées en raison du changement perpétuel de direction des effets d'ombrage. C'est la vitesse de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  qui va contrôler le type de nanostructures élaboré.

### 3.2.2 Contrôle du type de nanostructures avec la vitesse de rotation du porte-échantillons en $\varphi$

La vitesse de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  influence considérablement la morphologie des nanostructures. La Figure II.16.a indique différentes vitesses de rotation continue du porte-échantillons en  $\varphi$  pour obtenir différentes valeurs de pas  $P$  (exprimé en nm). Ce pas représente l'intervalle de croissance pour une révolution complète du porte-échantillons (Fig.II.16.b). Plus la valeur de ce pas est élevée, plus la structure élaborée est hélicoïdale, ce qui correspond à des vitesses de rotation lentes du porte-échantillons (Fig.II.16.b). En revanche, plus la valeur de ce pas est faible, plus les hélices s'enroulent étroitement (leur diamètre diminue) et correspondent de ce fait à des spires jointives, une spire représentant une révolution complète du porte-échantillons. La microstructure obtenue est alors de moins en moins hélicoïdale et devient cylindrique lorsque la vitesse de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  augmente (Fig.II.16.b et Fig.II.16.c) [63].



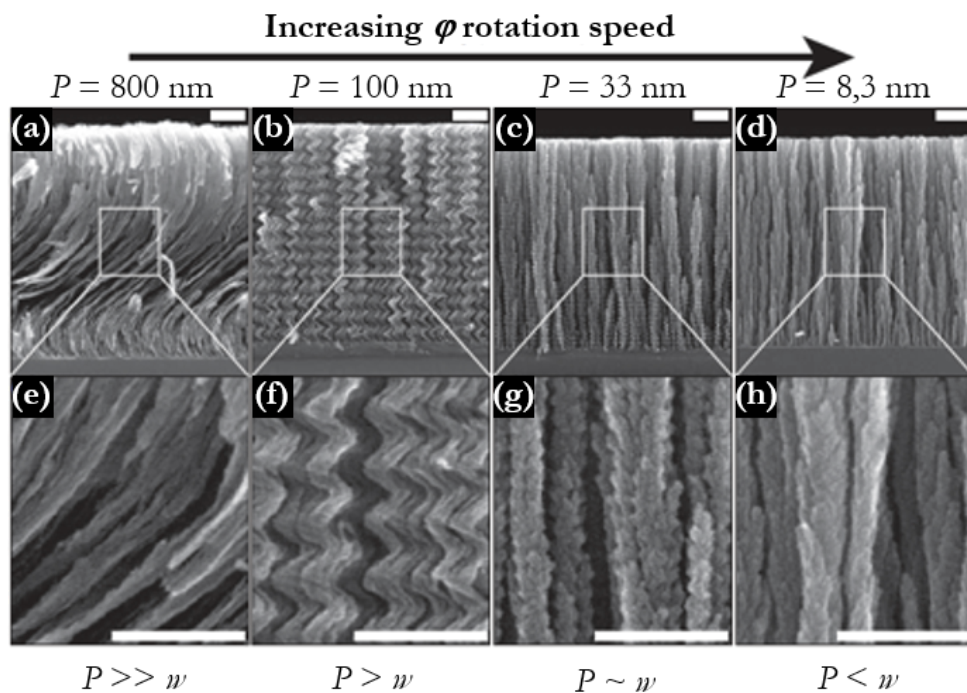
**Figure II.16** – (a) Rotations continues en  $\varphi$  du porte-échantillons à différentes vitesses. La vitesse de rotation est contrôlée par le pas  $P$  et a un impact direct sur la morphologie des nanostructures. L'angle  $\alpha$  est maintenu constant tout au long du dépôt à  $85^\circ$  [63]. Description schématique (b) d'une hélice HC et (c) d'une colonne droite à sections circulaires NC

Pour résumer, une vitesse de rotation lente du porte-échantillons en  $\varphi$  correspond à un intervalle de croissance  $P$  élevé et permet de réaliser des structures hélicoïdales verticales notées HC pour "Helical Columns" dans la suite du manuscrit. En revanche, une vitesse de rotation rapide en  $\varphi$  correspond à un faible pas  $P$  et permet d'élaborer des nanostructures verticales à sections circulaires notées NC

pour "Normal Columns".

Une hélice se caractérise par sa hauteur  $e$ , son intervalle de croissance  $P$  (son pas, *i.e.* la distance verticale entre chaque spire de l'hélice), son nombre de spires  $n = \frac{e}{P}$ , son diamètre total  $D$ , le diamètre d'une branche élémentaire  $d$  et par l'angle d'inclinaison d'une branche élémentaire  $\theta$  (Fig.II.16.b). Une colonne droite se caractérise quant à elle par sa hauteur  $e$ , son diamètre  $D$  et éventuellement par son évasement (Fig.II.16.c).

Un large panel de morphologie de nanostructures peut ainsi être obtenu selon la vitesse de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  et la vitesse d'évaporation, c'est-à-dire selon le *ratio* entre cet intervalle de croissance  $P$  et le diamètre des nanostructures  $w$  (Fig.II.17) [63].



**Figure II.17** – Dépôts de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  élaborés à un angle  $\alpha$  de  $81^\circ$  à différentes vitesses de rotation du porte-échantillons. Toutes les échelles représentent 200 nm [63]

Ce *ratio* entre le pas  $P$  et le diamètre des nanostructures, noté  $w$ , peut donc être utilisé pour décrire les différentes architectures de nanostructures résultantes. Pour un pas  $P$  largement supérieur au diamètre des nanostructures,  $P \gg w$ , par exemple pour un pas  $P$  de l'ordre de 800 nm, la vitesse de rotation du porte-échantillons est très lente et des structures hélicoïdales HC sont obtenues (Fig.II.17.a et Fig.II.17.e). Pour un pas  $P$  supérieur au diamètre des nanostructures,  $P > w$ ,  $P$  de l'ordre de 100 nm par exemple, une structure hélicoïdale HC est toujours obtenue mais avec un diamètre moins important (Fig.II.17.b et Fig.II.17.f). Une vitesse de rotation plus rapide conduit à la réduction de l'intervalle de croissance  $P$  et à des hélices enroulées plus étroitement, diminuant

*de facto* le diamètre des colonnes. Dans tous les cas (colonnes cylindriques ou hélicoïdales), bien que l'angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  reste fixe, l'axe de symétrie des nanostructures devient perpendiculaire au substrat, contrairement aux colonnes inclinées TC obtenues sans mouvements de rotation du porte-échantillons. Avec un pas  $P$  de l'ordre de grandeur du diamètre des nanostructures,  $P \sim w$ , la microstructure est de moins en moins hélicoïdale et devient cylindrique en forme de vis (Fig.II.17.c et Fig.II.17.g). Enfin, pour un pas  $P$  inférieur au diamètre des nanostructures,  $P < w$ , la structure hélicoïdale HC a complètement disparu et des nanostructures orientées verticalement NC sont clairement identifiées (Fig.II.17.d et Fig.II.17.h). Dans cette configuration, la vitesse de rotation du porte-échantillons est tellement rapide que l'effet de la direction des nanostructures est perdu. Par conséquent, le flux de vapeur arrive efficacement de toutes les positions en  $\varphi$  simultanément. Cet effet d'ombrage symétrique crée de telles colonnes circulaires verticales par rapport à la normale du substrat. La transition microstructurale entre des structures hélicoïdales HC et des colonnes droites NC dépend donc étroitement de la vitesse de rotation du porte-échantillons et de la vitesse de dépôt utilisées, et par conséquent de la valeur du pas  $P$  [41, 49, 84, 85]. En outre, le diamètre des nanostructures  $w$  dépend des propriétés intrinsèques du matériau. À titre indicatif, pour du dioxyde de titane, un pas  $P$  supérieur à 100 nm produit des films HC et un pas  $P$  inférieur à 10 nm produit des films NC [63]. La partie suivante décrit l'algorithme de dépôt utilisé pour élaborer des couches nanostructurées fortement anisotropes.

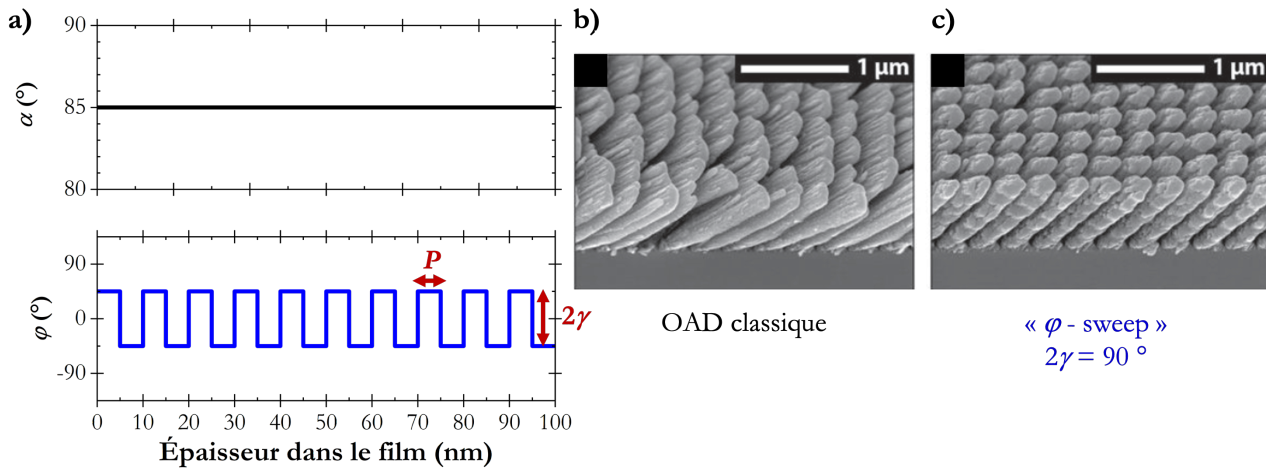
### 3.3 Élaboration de nanostructures fortement anisotropes : algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180 °"

#### 3.3.1 Généralités

Le processus d'élaboration des nanostructures fortement anisotropes se base sur l'algorithme nommé " $\varphi$ -sweep" [81]. Son utilisation, plus complexe à mettre en œuvre expérimentalement par rapport à l'algorithme précédent, a plusieurs intérêts. Il permet de redresser les nanostructures, d'exalter l'anisotropie des couches et de réduire l'évasement des films selon les conditions de dépôt utilisées [46, 63, 71, 86].

De manière générale, une rotation continue rapide du porte-échantillons en  $\varphi$  est effectuée à intervalles de croissance réguliers  $P$  entre deux directions opposées. Il s'agit d'une décomposition d'un mouvement continu en intervalles discrets de longueur  $P$  (Fig.II.18.a). À chaque extrémité du balayage, la position du porte-échantillons est maintenue fixe pendant une durée déterminée pour déposer une certaine épaisseur  $P$  de film mince. Ce mouvement repose donc sur le contrôle de deux principaux paramètres :

le pas de balayage ou intervalle de croissance  $P$  et l'angle de balayage  $\gamma$  (Fig.II.18.a) [87]. Cet angle  $\gamma$  représente l'angle entre l'angle de balayage extrême et le centre de l'axe de la croissance des nanostructures, le balayage total représentant donc  $2\gamma$  [63]. Les Figures II.18.b et II.18.c représentent des micrographies MEB de colonnes inclinées TC de  $\text{TiO}_2$  élaborées respectivement en OAD classique et *via* l'algorithme " $\varphi$ -sweep" avec  $2\gamma = 90^\circ$ .



**Figure II.18** – (a) Principe de l'algorithme " $\varphi$ -sweep" avec  $2\gamma = 90^\circ$ . Micrographies MEB de colonnes inclinées TC de  $\text{TiO}_2$  élaborées (b) en OAD classique et (c) *via* l'algorithme " $\varphi$ -sweep" avec  $2\gamma = 90^\circ$  [71]

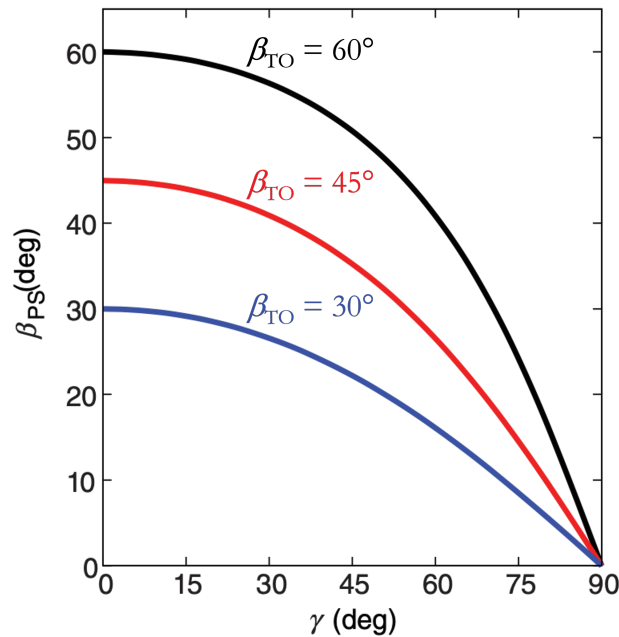
L'algorithme " $\varphi$ -sweep" avec  $2\gamma = 90^\circ$  permet donc de réduire l'évasement des nanostructures (Fig.II.18.b et Fig.II.18.c). Selon les conditions de dépôt choisies, cet algorithme provoque des changements considérables au sein de la microstructure du film et de la porosité [71]. L'influence des deux principaux paramètres de cet algorithme " $\varphi$ -sweep" sur la morphologie des nanostructures élaborées a déjà été étudiée dans la littérature.

### 3.3.1.1 Influence de l'angle de balayage $\gamma$

L'angle d'inclinaison des nanostructures élaborées à l'aide de l'algorithme " $\varphi$ -sweep",  $\beta_{PS}$ , est lié à l'angle d'inclinaison de ces mêmes nanostructures élaborées en OAD traditionnel,  $\beta_{TO}$ , *via* la relation [63, 68, 87] :

$$\beta_{PS} = \tan(\beta_{TO}) \cos(\gamma) \quad (\text{II.3})$$

Cette équation est tracée à la Figure II.19 pour différentes valeurs de l'angle de balayage  $\gamma$ .



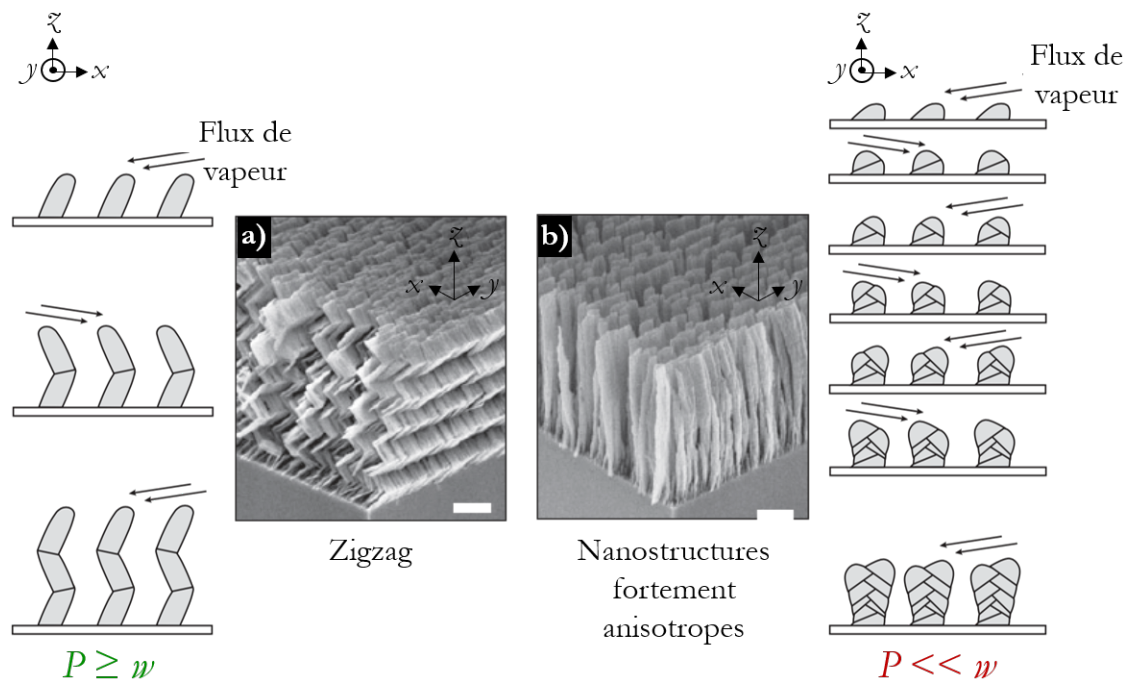
**Figure II.19** – Évolution de l'angle d'inclinaison des nanostructures élaborées à l'aide de l'algorithme " $\varphi$ -sweep",  $\beta_{PS}$ , en fonction de l'angle de balayage  $\gamma$  [63]

Lorsque l'angle de balayage  $\gamma$  est nul, l'angle d'inclinaison des nanostructures élaborées à l'aide de l'algorithme " $\varphi$ -sweep" correspond à celui des nanostructures élaborées en OAD traditionnel. Il est constaté que l'angle  $\beta_{PS}$  est inférieur à l'angle d'inclinaison des nanostructures produit en OAD traditionnel  $\beta_{TO}$  (Fig.II.19). Ce changement de direction des nanostructures provient de l'alternance rapide de la direction de croissance, et doit être considéré lors de la mise en œuvre d'un tel algorithme [63, 71, 87]. En outre, les nanostructures résultantes sont de plus en plus verticales au fur et à mesure que l'angle de balayage  $\gamma$  augmente (Fig.II.19). Il est important de noter que pour un angle de balayage  $\gamma$  de  $90^\circ$ , l'angle d'inclinaison  $\beta_{PS}$  est nul. Cela signifie que des nanostructures verticales sont alors élaborées.

### 3.3.1.2 Influence de l'intervalle de croissance $P$

Comme déjà mentionné précédemment, le pas de balayage  $P$  va également avoir un impact crucial sur la morphologie des nanostructures élaborées [68, 83]. La Figure II.20 montre l'influence de la valeur de ce pas de balayage  $P$  sur la structure des nanostructures résultantes lorsque l'algorithme " $\varphi$ -sweep" est effectué avec un angle de balayage  $\gamma$  de  $90^\circ$  permettant de créer des nanostructures verticales (Fig.II.19) [63].





**Figure II.20** – Influence de la valeur du pas de balayage  $P$  sur la morphologie des nanostructures élaborées.  $w$  représente le diamètre des nanostructures. (a) Élaboration de structures en zigzag ou chevrons et de (b) nanostructures anisotropes. Les échelles indiquent 1000 nm [82]

Pour un pas de balayage  $P$  de l'ordre de grandeur ou supérieur au diamètre des colonnes, les nanostructures ont le temps de croître et de former une succession de colonnes inclinées. Des structures en zigzag (Fig.II.20.a) sont alors obtenues. En revanche, pour un pas de balayage  $P$  très largement inférieur au diamètre des colonnes, les nanostructures n'ont pas le temps de croître. La direction du flux de vapeur incident alterne si rapidement que la croissance des nanostructures est aléatoire et correspond à une superposition de plusieurs amas, îlots anisotropes. Une compétition de la croissance de ces nanostructures lors de leurs premiers stades de croissance n'a pas le temps d'avoir lieu et l'effet d'ombrage est asymétrique. Des nanostructures verticales fortement anisotropes dans la direction perpendiculaire au flux de vapeur repérée par l'axe  $y$  (Fig.II.20.b) sont alors obtenues. Il s'agit en fait de structures en zigzag ou chevrons disposant de branches de très faibles épaisseurs qui ont coalescé [63]. De telles structures sont recherchées à être élaborées de par leur anisotropie de structure. L'algorithme de dépôt permettant de les développer est détaillé dans la partie suivante.

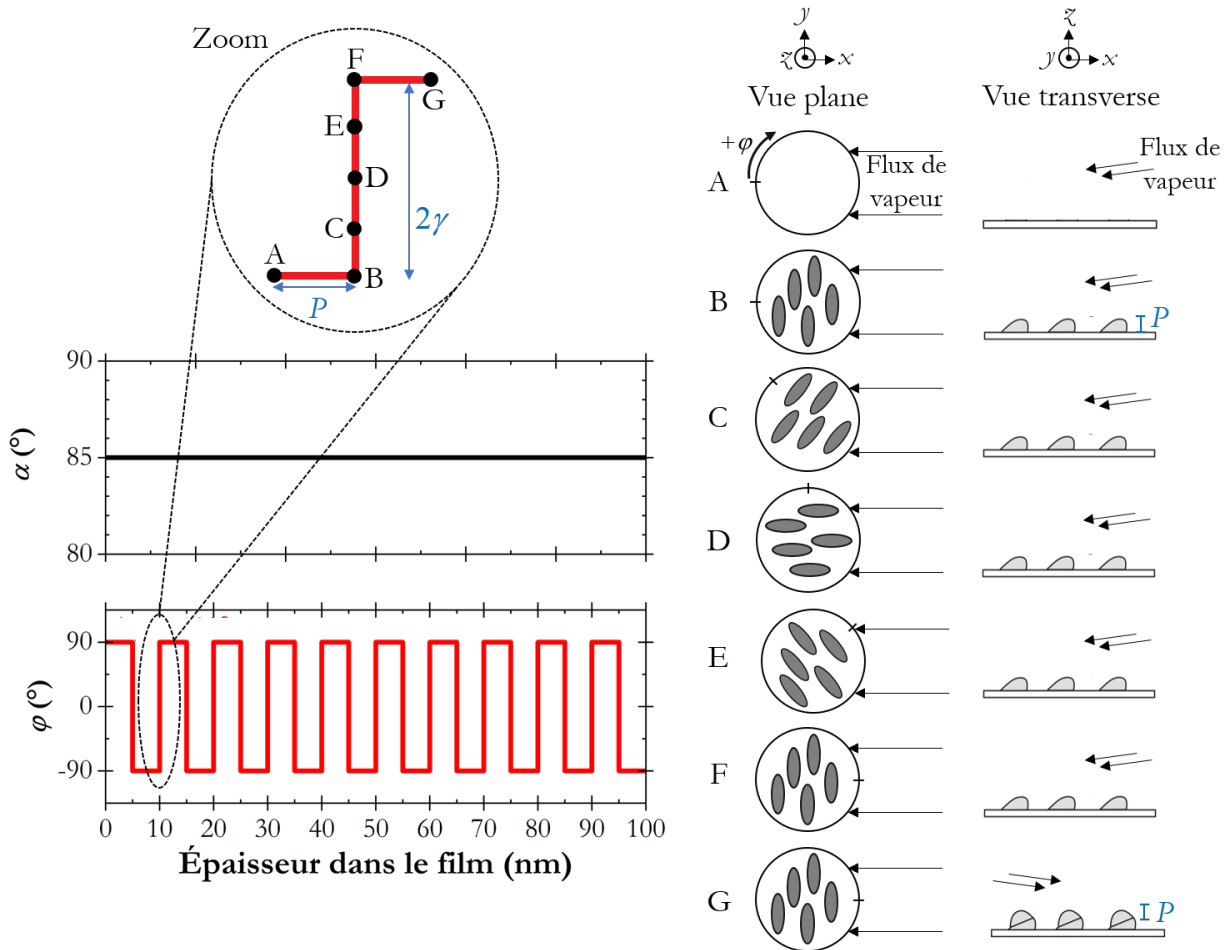
### 3.3.2 Algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180 °"

Dans le cadre de cette thèse, l'algorithme " $\varphi$ -sweep" a été principalement utilisé dans des conditions bien spécifiques afin de redresser les nanostructures et d'élaborer des colonnes fortement anisotropes. Pour cela, l'angle de balayage  $\gamma$  vaut  $90^\circ$  ( $2\gamma$  vaut  $180^\circ$ ) et le pas de balayage  $P$  doit être faible,



### II.3 Nouvelles morphologies de nanostructures accessibles

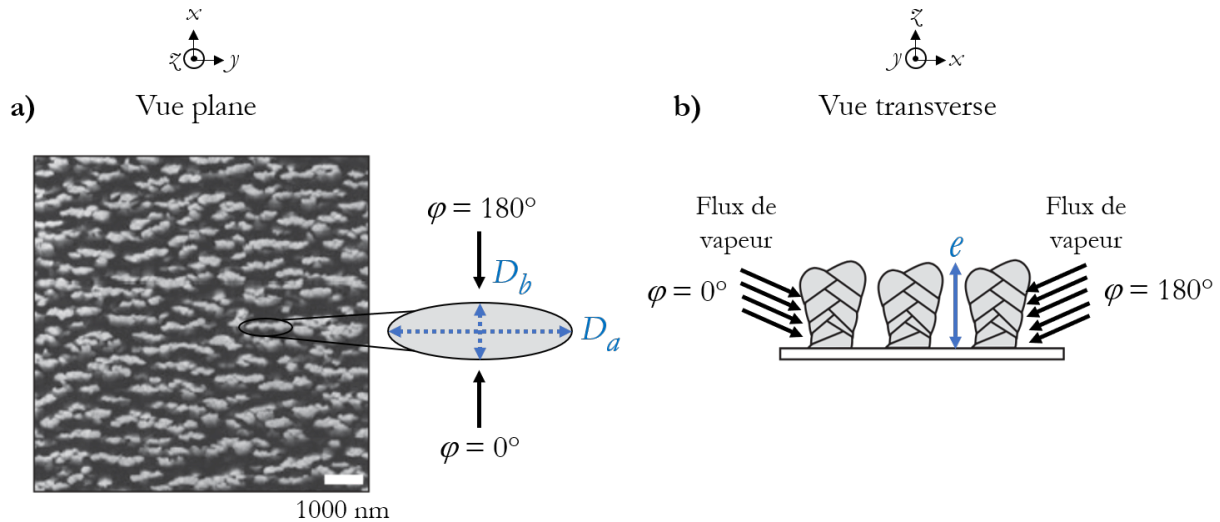
de l'ordre de 5 nm [83, 88]. Dans la suite de ce manuscrit, cet algorithme a été appelé algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°", les oscillations azimutales en  $\varphi$  étant effectuées entre deux directions opposées de 180°. L'évolution de la croissance des nanostructures élaborées *via* cet algorithme de dépôt est indiquée à la Figure II.21.



**Figure II.21** – Schéma de principe de fonctionnement de l'algorithme de dépôt " $\varphi$ -sweep 0-180°". L'angle de balayage  $2\gamma$  vaut 180° et l'intervalle de croissance ou pas de balayage  $P$  est faible, de l'ordre de 5 nm

Au point A, avant le dépôt, le porte-échantillon est statique en  $\varphi$  et l'épaisseur du film est nulle (Fig.II.21). Dans ces conditions, une épaisseur  $P$  est déposée sur le substrat (point B de la Figure II.21). Puis, le porte-échantillon effectue une rotation rapide en  $\varphi$  de 180° repérée successivement par les points C, D, E et F. Le porte-échantillon redevient statique en  $\varphi$  et une épaisseur  $P$  est de nouveau déposée sur le substrat (point G de la Figure II.21). Une période de cet algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°" est alors réalisée. Ces mécanismes se répètent autant de fois que nécessaire afin de déposer l'épaisseur finale souhaitée.

À l'issue de ce processus, des nanostructures verticales fortement anisotropes sont élaborées (Fig.II.22) [63]. De telles structures seront nommées ANC pour "*Anisotropic Normal Columns*" dans la suite du manuscrit.



**Figure II.22** – Description schématique des nanostructures verticales fortement anisotropes élaborées *via* l'algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°" (a) Vue plane de nanostructures de silicium. L'échelle indique 1000 nm [82] (b) Vue transverse

Ce type de nanostructures se caractérise par sa hauteur  $e$ , par la dimension du grand axe de l'ellipse formée  $D_a$  ainsi que par la dimension du petit axe de l'ellipse  $D_b$  (Fig.II.22).

Pour résumer, des colonnes droites NC et des structures hélicoïdales HC ont été élaborées *via* l'algorithme classique "rotation  $\varphi$  continue" avec respectivement une rotation rapide du porte-échantillons en  $\varphi$  et avec une rotation lente du pote-échantillons. Des nanostructures fortement anisotropes ANC ont quant à elles été élaborées à l'aide de l'algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°". Les dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de cette thèse pour l'élaboration des différentes morphologies de nanostructures sont présentés dans la partie suivante.

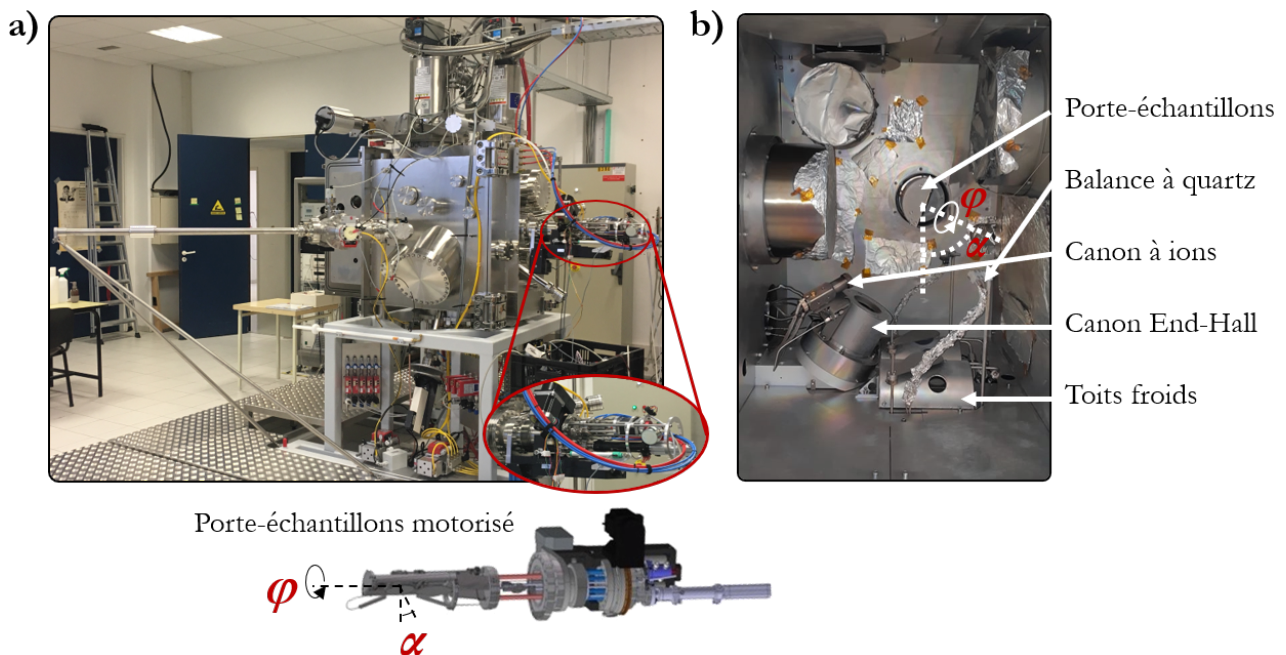
## 4 Dispositifs expérimentaux

Les bâtis utilisés dans les précédents travaux n'étaient pas optimisés pour la technique OAD, et la limitation la plus préjudiciable était l'absence de rotation *in situ* du porte-échantillons. Cette absence rendait obligatoire l'ouverture du bâti entre deux couches et il n'était pas possible d'élaborer des architectures complexes et maîtrisées. Dans le cadre de cette thèse, un bâti prototype unique développé dans le cadre du projet européen IMATOP (décembre 2016 - juin 2021) et permettant le pilotage *in situ* du porte-échantillons en  $\alpha$  et en  $\varphi$  au cours du dépôt a été utilisé. Les procédures d'utilisation de ce nouveau bâti ont été entièrement définies dans le cadre de cette thèse, de même que

dans le cadre du projet ASTRID Maturation ARCHITEC (*Antireflective Reinforced nanostruCtures by HybrId TEChnologies*) en collaboration avec Safran Electronics&Defense. De nombreux tests de calibration ont été effectués afin de déterminer les paramètres d'élaboration de plusieurs matériaux : dioxyde de silicium, dioxyde de titane et alumine. En effet, les oxydes sont principalement utilisés en optique car ils possèdent une bonne transparence optique dans le visible, de bonnes propriétés mécaniques et des indices de réfraction variés [89–91]. Les premiers dépôts sur ce bâti ont été réalisés fin 2019. Les premiers dépôts de  $\text{SiO}_2$  nanostructurés sur un substrat en silicium ont été élaborés en février 2020 à l'aide d'une canne permettant de piloter manuellement les angles  $\alpha$  et  $\varphi$ . Le porte-échantillons motorisé a ensuite été installé sur DIVA fin 2020. L'évolution du développement de ce bâti au cours de cette thèse est détaillée en Annexe A.

### 4.1 Bâti d'évaporation DIVA

La chambre de dépôt DIVA (Dépôt en Incidence VARIABLE) a été utilisée pour l'élaboration de toutes les couches nanostructurées (Fig.II.23.a).



**Figure II.23** – (a) Extérieur de l'enceinte de dépôt DIVA équipée du porte-échantillons motorisé (b) Intérieur du bâti DIVA

Il s'agit d'un bâti entièrement développé au sein de l'institut de recherche Pprime et spécifiquement dédié pour faire des dépôts en incidence oblique. Cette enceinte de dépôt unique est équipée d'un porte-échantillon motorisé de 9 cm de diamètre (Fig.II.23.a) qui permet de piloter les angles  $\alpha$  et  $\varphi$  au cours du dépôt *via* une interface numérique LabVIEW. Ce porte-échantillons motorisé a également

été entièrement développé au sein de l'institut Pprime. Des porte-substrats spécifiques permettant de positionner la surface des échantillons au même niveau que celle du porte-échantillons ont été utilisés afin de ne pas introduire des effets d'ombrage lors des dépôts. Le bâti DIVA est en partie opérationnel mais demeure en cours d'instrumentation. Actuellement, des dépôts par évaporation à l'aide d'un canon à électrons peuvent être effectués. Plus tard, il sera possible de faire de la pulvérisation par faisceau d'ions (*Ion Beam Sputtering*), de la (co) évaporation sous incidence, ainsi que de nombreuses caractérisations *in situ* (transmission, ellipsométrie, spectrométrie de masse, contrainte).

Le matériau à déposer est placé dans un creuset, puis chauffé par bombardement électronique. Un filament de tungstène émet un faisceau d'électrons focalisé sur le matériau à déposer, à l'aide d'un champ magnétique induit par différents électro-aimants. Le creuset étant refroidi, seul le matériau est chauffé, éliminant ainsi le risque de pollution. La mise sous vide est assurée par une pompe primaire, qui pendant une heure fait diminuer la pression de 1000 mbar à  $1.10^{-1}$  mbar. Puis une pompe secondaire cryogénique se charge d'atteindre  $5.10^{-7}$  mbar, opération prenant généralement entre deux à trois heures. Une balance à quartz (Fig.II.23.b) contrôle en continu l'épaisseur de la couche en formation ainsi que la vitesse de dépôt. Avant chaque dépôt, un décapage ionique (Fig.II.23.b) à l'argon est réalisé pendant 10 min à 10 sccm pour décaper les substrats et éliminer les pollutions résiduelles de surface. Cela permet d'améliorer l'adhérence du dépôt sur le substrat. Certains gaz, et notamment de l'oxygène, peuvent également être injectés pendant le dépôt *via* le canon End-Hall (Fig.II.23.b). Des toits froids (Fig.II.23.b) ont également été installés dans la chambre de dépôt DIVA afin de réduire le cône d'évaporation et de faciliter le nettoyage. Avant introduction dans le bâti, chaque substrat est nettoyé manuellement à l'aide d'un chiffon optique, d'acétone et d'éthanol. Dans le cadre de cette thèse, il est important de noter que tous les dépôts ont été élaborés à température ambiante car il n'est pas encore possible de chauffer dans l'enceinte de dépôt DIVA.

Pour résumer, ce dispositif de dépôt permet d'accéder à plusieurs paramètres de contrôle des dépôts par OAD : l'angle d'incidence  $\alpha$  (en  $^\circ$ ), la rotation du porte-échantillons en  $\varphi'$  (en  $\text{tr.min}^{-1}$ ), l'épaisseur programmée  $e_{prog}$  (en  $\text{Å}$ ), la vitesse d'évaporation programmée  $v_{prog}$  (en  $\text{Å.s}^{-1}$ ), la présence de gaz pendant le dépôt, les caractéristiques du canon à électrons et du canon à ions. Certains de ces paramètres vont permettre de déterminer le pas expérimental  $P$  des couches NC et HC élaborées (en nm), correspondant à l'épaisseur déposée pour une révolution complète du porte-échantillons :

$$P = \frac{e_{mes}}{t \times 10 \times \varphi'} = \frac{e_{mes} \times v_{prog} \times 60}{e_{prog} \times \varphi' \times 10} \quad (\text{II.4})$$

Où  $e_{mes}$  représente l'épaisseur mesurée en Å et  $t$  le temps de dépôt en min. Le pas théorique  $P_{th}$  se calcule de la même manière en remplaçant l'épaisseur mesurée  $e_{mes}$  par l'épaisseur visée  $e_{visée}$ . Toutefois, cette vitesse de rotation de l'angle  $\varphi$  exprimée en  $\text{tr.min}^{-1}$  dans le logiciel LabVIEW n'est pas adaptée pour comparer les matériaux entre eux ainsi que les procédés d'élaboration. Il est nécessaire de prendre en compte la vitesse réelle de dépôt à la surface de l'échantillon  $v_{réelle}$  (en  $\text{Å.s}^{-1}$ ) telle que :

$$v_{réelle} = v_{prog} \times \frac{e_{mes}}{e_{prog}} \quad (\text{II.5})$$

La vitesse de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  indiquée en  $\text{tr.min}^{-1}$ ,  $\varphi'$ , a donc été convertie en  $\text{rev.}\mu\text{m}^{-1}$  pour permettre la comparaison des différents échantillons élaborés entre eux, tel que :

$$\varphi = \frac{\varphi'}{v_{réelle} \times \frac{60}{10000}} \quad (\text{II.6})$$

Où  $\varphi$  représente la vitesse de rotation du porte-échantillons en  $\text{rev.}\mu\text{m}^{-1}$  qui sera systématiquement indiquée par la suite pour référencer chaque dépôt réalisé.

### 4.2 Observation MEB

L'utilisation du Microscope Électronique à Balayage (MEB) Jeol 7001F-SHL fonctionnant à un courant d'émission de  $10\mu\text{Å}$  et à une tension de 30kV a permis d'observer la morphologie des nanostructures élaborées. Toutes les études microstructurales considèrent des films minces élaborés sur des wafers de silicium monocristallins afin d'obtenir un contraste optique important en indice permettant de mieux les visualiser. En effet, à la longueur d'onde 800 nm, l'indice des couches nanostructures réalisées est proche de 1,50, tandis que celui du wafer de silicium est égale à 3,70. En outre, de tels wafers sont pratiques car ils se clivent facilement selon un plan de symétrie de leur structure cristalline. Des coupes transverses, obtenues en clivant la face arrière de l'échantillon à la pointe diamant, ont été étudiées afin de pouvoir accéder à l'angle d'inclinaison  $\beta$  des nanocolonnes. Pour collecter un maximum d'informations sur la morphologie de ces nanostructures, un décalage d'un angle  $\beta$  a été effectué, en vue plane, dans le but d'observer les nanostructures suivant leur axe de symétrie (Fig.II.24).

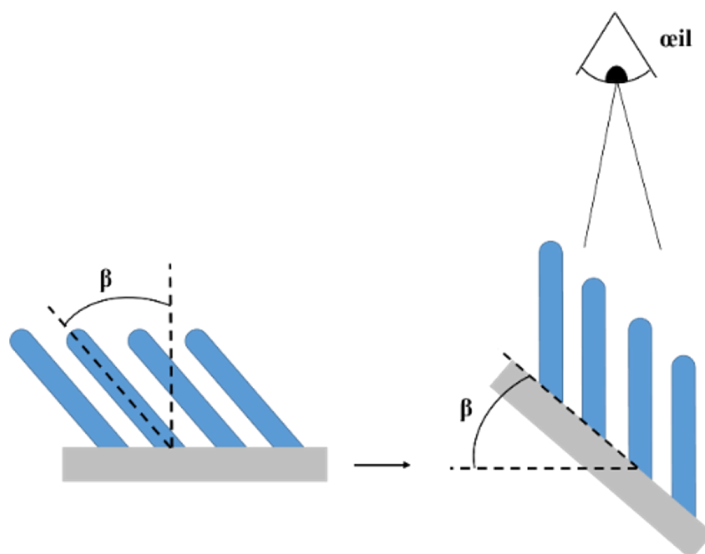


Figure II.24 – Schéma décrivant la direction d'observation des nanostructures en vues planes au MEB

## 5 Les couches OAD étudiées : conditions expérimentales

Dans le cadre de ce manuscrit de thèse, seules les conditions de dépôt du dioxyde de silicium et du dioxyde de titane sont détaillées. Des monocouches et des empilements complexes ont été réalisés. De manière générale, deux types de substrats ont été considérés. Des wafers de silicium ont été utilisés pour réaliser les analyses microstructurales. Pour les études optiques (spectrophotométrie), des substrats en verre bas indice type BK7 ( $n=1,50$  à  $800$  nm) ou en verre haut indice type S-NPH2 ( $n=1,89$  à  $800$  nm) ont été utilisés. Ces deux types de substrats ont également permis de réaliser des analyses ellipsométriques en réflexion.

### 5.1 Dépôts monocouches de $\text{SiO}_2$

Le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) amorphe est transparent sur la gamme spectrale étudiée du visible au proche infrarouge [400 nm-1800 nm]. Son coefficient d'extinction  $k$ , décrivant les pertes par absorption, est donc nul et n'a pas été étudié. L'indice de réfraction du  $\text{SiO}_2$  vaut 1,46 à une longueur d'onde de 800 nm et est proche de celui d'un verre de type BK7 lorsqu'il est dense. Le dioxyde de silicium, placé dans un creuset en carbone, est évaporé à l'aide d'un canon à électrons à une tension de 6,7 kV et d'un courant de 100 mA. Tous les dépôts de monocouche de  $\text{SiO}_2$  ont été réalisés à une vitesse de dépôt de  $10 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ , vitesse classiquement admise dans la littérature pour ce matériau [65].

Plusieurs paramètres de dépôt ont été étudiés afin d'observer leurs influences sur la croissance de monocouche de  $\text{SiO}_2$  (Fig.II.25). La vitesse de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  a permis de contrôler

## II.5 Les couches OAD étudiées : conditions expérimentales

le type de nanostructures élaborées. Pour rappel, les colonnes inclinées TC, obtenues classiquement par OAD, sont élaborées sans rotation du porte-échantillons en  $\varphi$ . Une vitesse de rotation continue et rapide du porte-échantillon en  $\varphi$  permet d'élaborer des nanostructures verticales à sections circulaires NC. En revanche, une vitesse de rotation continue et lente du porte-échantillon en  $\varphi$  permet d'élaborer des structures hélicoïdales HC. Les nanostructures verticales fortement anisotropes ANC sont quant à elles élaborées à l'aide de l'algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°". L'angle  $\alpha$  est fixe tout au long du dépôt, seule la rotation de l'angle  $\varphi$  du porte-échantillons diffère entre ces différents algorithmes de dépôt. Pour chaque type de morphologie de nanostructures, plusieurs valeurs de vitesse de rotation en  $\varphi$ , différents angles d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  et différentes épaisseurs ont été testés afin d'évaluer leur influence sur la morphologie, sur la porosité et donc sur l'indice de réfraction des couches déposées (Fig.II.25).

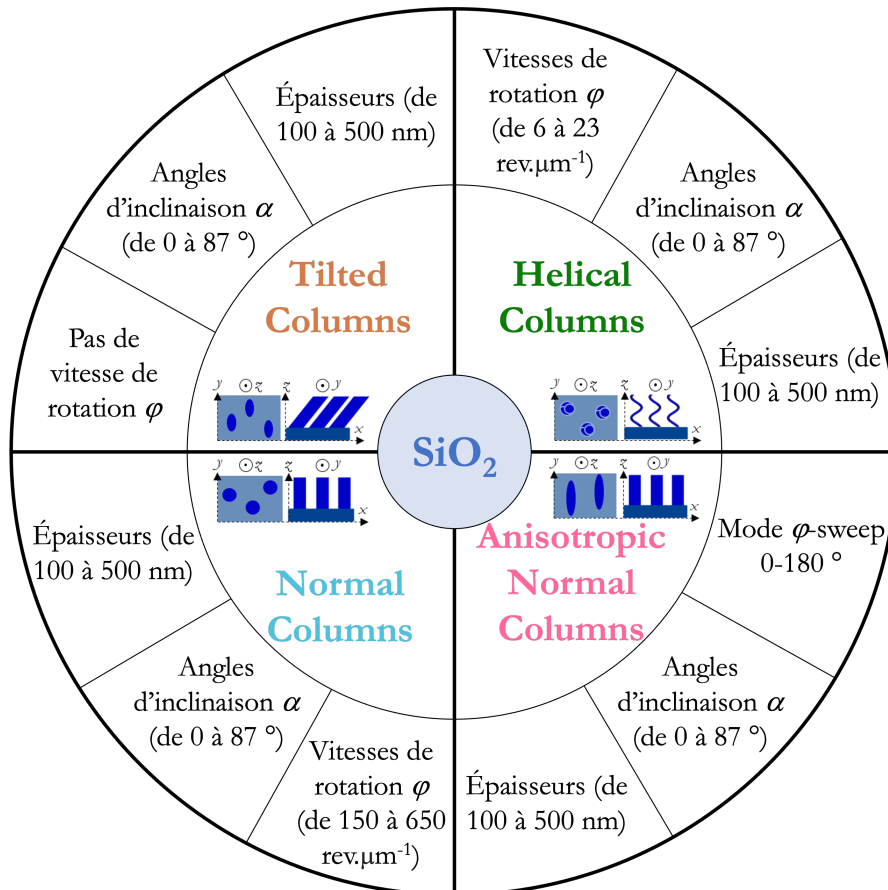


Figure II.25 – Schéma des différents paramètres de dépôt étudiés pour élaborer des monocouches de SiO<sub>2</sub>

## 5.2 Dépôts monocouches de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) amorphe dispose d'un indice optique élevé de 2,20 à une longueur d'onde de 800 nm, ce qui lui permet d'obtenir une large plage d'indices de réfraction par OAD. Le TiO<sub>2</sub> présente un gap optique (vers 380 nm) proche de la gamme spectrale étudiée allant du visible au proche infrarouge [400 nm-1800 nm]. Son coefficient d'extinction a donc été analysé.

Le matériau évaporé, placé dans un creuset en molybdène, est du sesquioxyde de titane Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un canon à électrons à une tension de 6,7 kV et à un courant d'environ 200 mA génère un flux de vapeur en direction du substrat. Pour obtenir du TiO<sub>2</sub> et pour s'assurer d'obtenir la bonne stœchiométrie, les dépôts ont été réalisés avec une pression partielle d'oxygène d'environ 3.10<sup>-4</sup> mbar correspondant à un débit d'oxygène de 25 sccm. Ayant un point de fusion élevé ( $T_m \text{ Ti}_2\text{O}_3 = 2130^\circ\text{C}$ ), l'évaporation de ce matériau Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est possible qu'à de faibles vitesses de dépôt de l'ordre de 2 Å.s<sup>-1</sup>. Une telle vitesse de dépôt de 2 Å.s<sup>-1</sup> a donc été choisie pour élaborer du TiO<sub>2</sub>. Comme pour les monocouches de SiO<sub>2</sub>, l'influence de la vitesse de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$ , de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  et de l'épaisseur sur la croissance de monocouche de TiO<sub>2</sub> ont été étudiés (Fig.II.26).

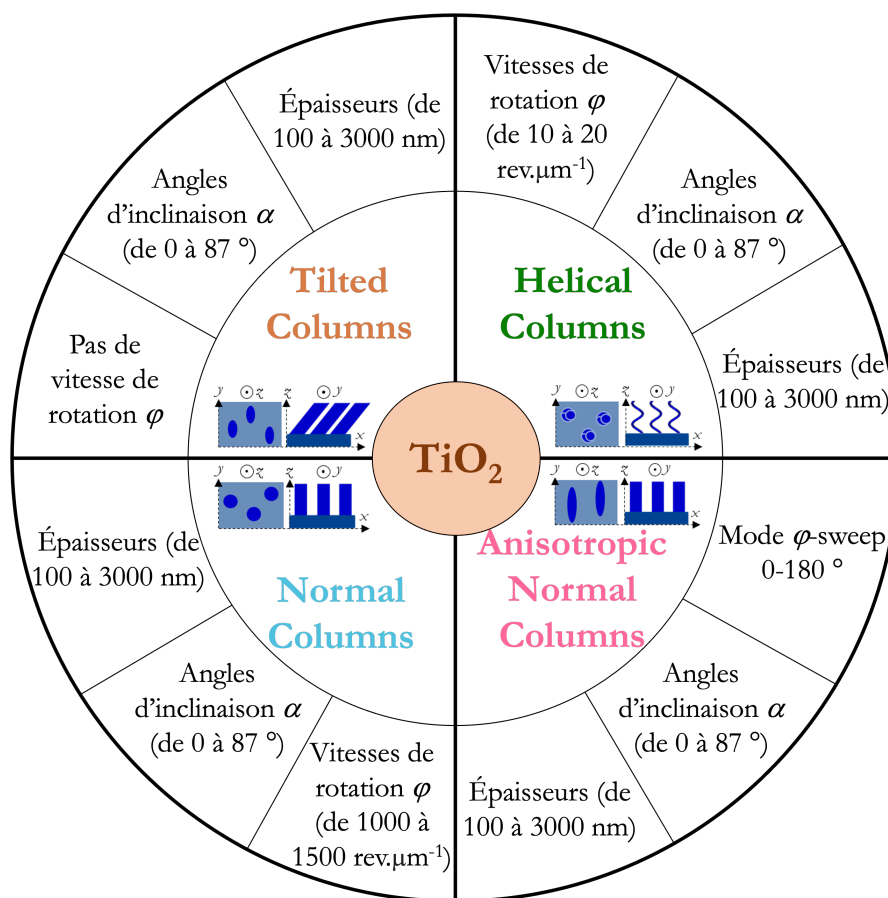


Figure II.26 – Schéma des différents paramètres de dépôt étudiés pour élaborer des monocouches de TiO<sub>2</sub>



### 5.3 Empilements multicouches de $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$

Trois types d'empilements multicouche ont été étudiés. Le premier correspond à la bicouche antireflet classique constituée de  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ . Le second correspond à un empilement plus complexe à cinq couches de  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  permettant de créer des traitements antireflets omnidirectionnels large bande dans le Visible-SWIR. Enfin, le troisième correspond à un empilement de onze couches de  $\text{TiO}_2$  anisotropes utilisé pour développer des filtres polarimétriques rectilignes. Les designs optiques des deux premiers empilements seront davantage détaillés dans le chapitre V.1 et ils ont été élaborés en colonnes inclinées TC, en colonnes droites NC, en hélices HC et en nanostructures fortement anisotropes ANC. Le design optique du filtre polarimétrique rectiligne sera quant à lui explicité dans le chapitre V.2 et a été élaboré uniquement avec des nanostructures fortement anisotropes ANC. De la même manière que pour les monocouches de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$ , l'influence de plusieurs paramètres de dépôt sur la croissance des nanostructures a été étudiée pour chacune des couches de ces différents empilements. Pour rappel, ces paramètres de dépôt sont la vitesse de rotation du porte-échantillon en  $\varphi$ , l'angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  et l'épaisseur des couches (Fig.II.27).

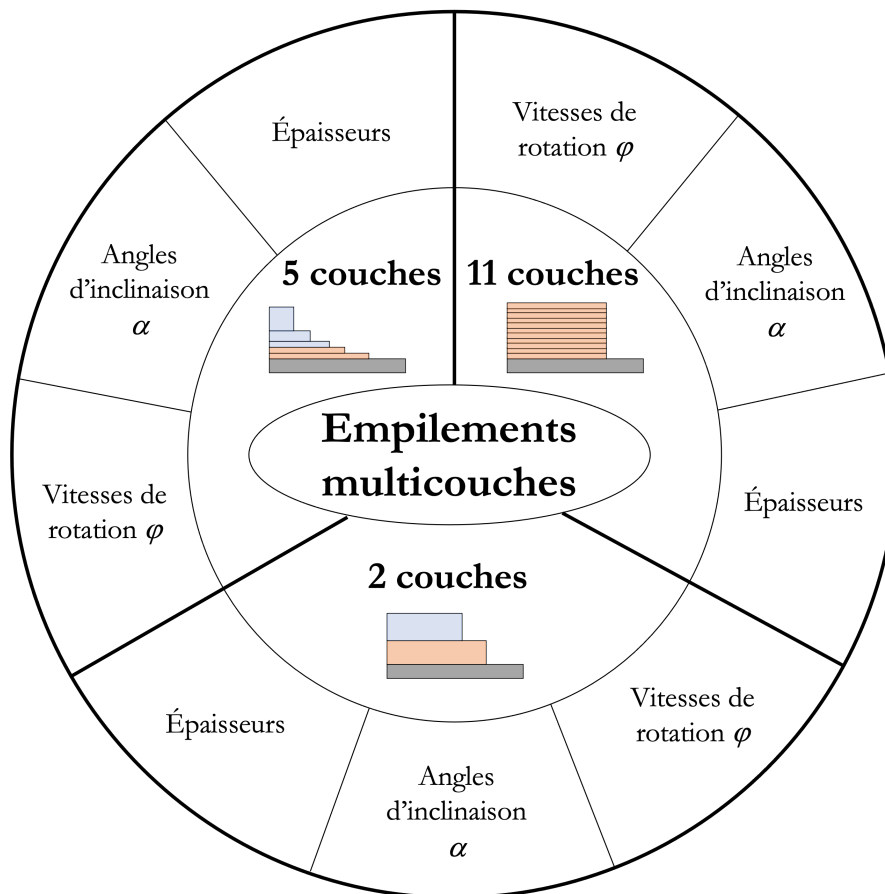


Figure II.27 – Schéma des différents paramètres de dépôt étudiés pour élaborer des empilements multicouches

### Conclusion

Dans le contexte scientifique de cette thèse, la réalisation d'antireflets omnidirectionnels et de filtres polarimétriques hautes performances est possible par nanostructuration de surface grâce à la technique de dépôt en incidence oblique OAD. Cette méthode de dépôt PVD produit des nanostructures 3D poreuses par effet d'ombrage. L'indice (la porosité) des couches minces élaborées est précisément contrôlé par les conditions de dépôt et notamment *via* l'angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  et sa rotation azimutale  $\varphi$ . Le pilotage *in situ* de ces deux principaux angles permet d'obtenir des architectures de nanostructures variées, poreuses et anisotropes, de façon contrôlée.

Un bâti prototype unique d'évaporation permettant le pilotage *in situ* de ces angles  $\alpha$  et  $\varphi$  au cours du dépôt a été utilisé. Ce nouveau bâti, entièrement développé à l'Institut de recherche Pprime et spécifiquement conçu en géométrie OAD, est disponible depuis fin 2019 soit depuis le début de cette thèse. Étant la première étudiante à pouvoir l'utiliser, un travail conséquent de mise en route de ce bâti a été effectué à l'aide de l'ensemble de l'équipe technique du laboratoire (Annexe A). Les procédures d'utilisation de ce bâti ont été entièrement définies ainsi que les paramètres d'élaboration de plusieurs matériaux : SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ainsi que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ge (non montré dans cette thèse).

Dans le but d'optimiser les performances optiques et mécaniques des traitements antireflets et d'élargir l'utilisation de la technique OAD à de nouvelles fonctions optiques, ce nouveau bâti mieux instrumenté a permis de tester différents algorithmes de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  afin d'élaborer de nouvelles morphologies de nanostructures. Pour chacun d'eux, l'angle  $\alpha$  est fixe au cours du dépôt, seule la rotation en  $\varphi$  diffère. Une absence de rotation en  $\varphi$  permet d'obtenir des colonnes inclinées TC naturellement anisotropes, classiquement élaborées par OAD. L'algorithme "rotation  $\varphi$  continue", relativement simple à mettre en œuvre expérimentalement, permettrait d'élaborer des colonnes droites à sections circulaires NC et des structures hélicoïdales HC. Une vitesse de rotation rapide du porte-échantillons en  $\varphi$  produit des colonnes droites et une vitesse de rotation faible produit des hélices HC. L'algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°", plus complexe à mettre en œuvre expérimentalement et correspondant à des oscillations en  $\varphi$  effectuées entre deux directions opposées de 180°, permet quant à lui de développer des nanostructures fortement anisotropes ANC. Ces deux derniers types de nanostructures disposeraient des caractéristiques requises pour le développement de filtres polarimétriques rectilignes et circulaires respectivement. Les propriétés optiques et microstructurales de toutes ces nouvelles structures ainsi que les différents empilements réalisés seront présentés dans les chapitres IV et V.

## Points clés

- De nouveaux moyens d'élaboration mieux instrumentés ont permis de développer de nouvelles morphologies de nanostructures.
- La technique de dépôt à incidence oblique OAD fonctionnant par PVD permet d'élaborer des nanostructures 3D poreuses de façon contrôlée par effet d'ombrage.
- Cette technique OAD permet de contrôler précisément l'indice de réfraction (la porosité) des couches déposées *via* les conditions de dépôt et notamment *via* l'angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  et sa rotation azimutale  $\varphi$ . Le pilotage *in situ* de ces angles conduit au développement d'architectures de nanostructures variées.
- Des nanostructures verticales à sections circulaires NC et des hélices HC peuvent être élaborées à l'aide de l'algorithme de dépôt "rotation  $\varphi$  continue". Une rotation rapide du porte-échantillons en  $\varphi$  produit des colonnes droites NC et une rotation lente produit des hélices HC.
- Des nanostructures fortement anisotropes peuvent quant à elles être élaborées à l'aide de l'algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°" correspondant à des oscillations en  $\varphi$  effectuées entre deux directions opposées de 180°.

## Bibliographie

- [1] J. Mungkalasiri, L. Bedel, F. Emieux, J. Dore, F. N. Renaud, C. Sarantopoulos, and F. Maury, "CVD Elaboration of Nanostructured TiO<sub>2</sub>-Ag Thin Films with Efficient Antibacterial Properties," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 16, no. 1-3, pp. 35–41, 2010.
- [2] J. Creighton and P. Ho, "Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD)," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 2, pp. 1–22, 2001.
- [3] A. Obraztsov, E. Obraztsova, A. Tyurnina, and A. Zolotukhin, "Chemical Vapor Deposition of thin graphite films of nanometer thickness," *Carbon*, vol. 45, no. 10, pp. 2017–2021, 2007.
- [4] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, and J. Joseph, "Deposition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 216, pp. 77–82, 1997.
- [5] S. M. George, "Atomic Layer Deposition:an Overview," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, 2010.
- [6] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A brief review of Atomic Layer Deposition: from fundamentals to applications," *Materials Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, 2014.
- [7] M. Leskelä and M. Ritala, "Atomic Layer Deposition chemistry: recent developments and future challenges," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 45, pp. 5548–5554, 2003.
- [8] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 103–111, 2005.
- [9] C. Brinker, A. Hurd, G. Frye, K. Ward, and C. Ashley, "Sol-gel thin film formation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 121, no. 1-3, pp. 294–302, 1990.
- [10] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R. Monteiro, and P. Vilarinho, "Al-doped ZnO thin films by sol-gel method," *Surface and Coatings Technology*, vol. 180, pp. 659–662, 2004.
- [11] W. Glaubitt and P. Löbmann, "Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: Principles and applications," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, no. 11, pp. 2995–2999, 2012.
- [12] S. Ilican, Y. Caglar, and M. Caglar, "Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 10, no. 10, pp. 2578–2583, 2008.
- [13] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, X. F. Cheng, S. W. Liu, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, "Luminescence of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spin-coating method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 262, no. 1-4, pp. 182–185, 2004.

- [14] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, and S. Suwanboon, "Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method," *Advanced Powder Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 275–280, 2013.
- [15] X. Wang, F. Shi, X. Gao, C. Fan, W. Huang, and X. Feng, "A sol-gel dip/spin coating method to prepare titanium oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 34–39, 2013.
- [16] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. Nam, and J. Han, "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends," *Thin Solid Films*, vol. 475, no. 1-2, pp. 208–218, 2005.
- [17] D. Lundin and K. Sarakinos, "An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering," *Journal of Materials Research*, vol. 27, no. 5, pp. 780–792, 2012.
- [18] J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam, and K.-H. Kim, "Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by rf magnetron sputtering process," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, no. 1-2, pp. 155–162, 2003.
- [19] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, G. Teschner, and A. Zmelty, "Antireflective coatings on large scale substrates produced by reactive twin-magnetron sputtering," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 218, pp. 25–29, 1997.
- [20] S. Rosnagel, "Thin film deposition with Physical Vapor Deposition and related technologies," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 5, pp. S74–S87, 2003.
- [21] P. LeClair, G. P. Berera, and J. Moodera, "Titanium nitride thin films obtained by a modified Physical Vapor Deposition process," *Thin Solid Films*, vol. 376, no. 1-2, pp. 9–15, 2000.
- [22] N. Ali, J. A. Teixeira, A. Addali, M. Saeed, F. Al-Zubi, A. Sedaghat, and H. Bahzad, "Deposition of stainless steel thin films: An electron beam Physical Vapor Deposition approach," *Materials*, vol. 12, no. 4, p. 571, 2019.
- [23] H. K. Pulker, "Optical coatings deposited by ion and plasma PVD processes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, no. 1-3, pp. 250–256, 1999.
- [24] P. M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. William Andrew, 2009.
- [25] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition & Structure*. Elsevier, 2001.
- [26] J. T. Cheung and H. Sankur, "Growth of thin films by laser-induced evaporation," *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, vol. 15, no. 1, pp. 63–109, 1988.
- [27] R. Geyl, F. Houbre, Y. Cornil, T. Lepine, and Y. Sortais, "Optiques freeforms: défis et perspectives," *Photoniques*, no. 106, pp. 17–21, 2021.

- [28] S. Montgomery, D. Kennedy, and N. O'Dowd, "PVD and CVD coatings for the metal forming industry," in *Conference Papers*, 2010.
- [29] H. Altun and S. Sen, "The effect of PVD coatings on the corrosion behaviour of az91 magnesium alloy," *Materials & Design*, vol. 27, no. 10, pp. 1174–1179, 2006.
- [30] L. Dobrzański, K. Lukaszewicz, A. Zarychta, and L. Cunha, "Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 164, pp. 816–821, 2005.
- [31] D. M. Mattox, "Physical vapor deposition (PVD) processes," *Metal Finishing*, vol. 100, pp. 394–408, 2002.
- [32] H. Pulker and H. Pulker, *Coatings on glass*, vol. 20. Elsevier, 1999.
- [33] J. Singh and D. E. Wolfe, "Review Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-Physical Vapor Deposition (EB-PVD)," *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 1, pp. 1–26, 2005.
- [34] B. S. Vasile, A. C. Birca, V. A. Surdu, I. A. Neacsu, and A. I. Nicoară, "Ceramic composite materials obtained by electron-beam Physical Vapor Deposition used as thermal barriers in the aerospace industry," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 2, p. 370, 2020.
- [35] N. Kaiser, "Review of the fundamentals of thin-film growth," *Applied Optics*, vol. 41, no. 16, pp. 3053–3060, 2002.
- [36] I. Petrov, P. Barna, L. Hultman, and J. Greene, "Microstructural evolution during film growth," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128, 2003.
- [37] P. Barna and M. Adamik, "Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models," *Thin Solid Films*, vol. 317, no. 1-2, pp. 27–33, 1998.
- [38] J. Singh and D. E. Wolfe, "Nanostructured component fabrication by electron beam-Physical Vapor Deposition," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 14, no. 4, pp. 448–459, 2005.
- [39] B.-E. Schuster, T. V. Basova, V. A. Plyashkevich, H. Peisert, and T. Chassé, "Effects of temperature on structural and morphological features of CoPc and CoPcF16 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 7161–7166, 2010.
- [40] A. Nikiforov, C. Ma, A. Choukourov, and F. Palumbo, "Plasma technology in antimicrobial surface engineering," *Journal of Applied Physics*, vol. 131, no. 1, p. 011102, 2022.

- [41] S. Liedtke, C. Grüner, A. Lotnyk, and B. Rauschenbach, “Glancing angle deposition of sculptured thin metal films at room temperature,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 38, p. 385604, 2017.
- [42] A. Anders, “A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4087–4090, 2010.
- [43] B. A. Movchan and A. Demchishin, “Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum.,” *Fiz. Metal. Metalloved. 28: 653-60 (Oct 1969).*, 1969.
- [44] J. A. Thornton, “High rate thick film growth,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, no. 1, pp. 239–260, 1977.
- [45] M. O. Jensen, S. R. Kennedy, and M. J. Brett, “Fabrication of periodic arrays of nanoscale square helices,” *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 728, 2002.
- [46] M. Jensen and M. Brett, “Porosity engineering in glancing angle deposition thin films,” *Applied Physics A*, vol. 80, no. 4, pp. 763–768, 2005.
- [47] D. Gish, M. Summers, and M. Brett, “Morphology of periodic nanostructures for photonic crystals grown by glancing angle deposition,” *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 4, no. 1, pp. 23–29, 2006.
- [48] A. Barranco, A. Borrás, A. R. Gonzalez-Elipe, and A. Palmero, “Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices,” *Progress in Materials Science*, vol. 76, pp. 59–153, 2016.
- [49] M.-S. Wong, M.-F. Lee, C.-L. Chen, and C.-H. Huang, “Vapor deposited sculptured nano-porous titania films by glancing angle deposition for efficiency enhancement in dye-sensitized solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 5, pp. 1717–1722, 2010.
- [50] M. M. Hawkeye and M. J. Brett, “Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro and nanostructured thin films,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 25, no. 5, pp. 1317–1335, 2007.
- [51] D. Ye, T. Karabacak, B. Lim, G. Wang, and T. Lu, “Growth of uniformly aligned nanorod arrays by oblique angle deposition with two-phase substrate rotation,” *Nanotechnology*, vol. 15, no. 7, p. 817, 2004.
- [52] M. Summers, K. Tabunshchyk, A. Kovalenko, and M. Brett, “Fabrication of 2D–3D photonic crystal heterostructures by glancing angle deposition,” *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 7, no. 2, pp. 76–84, 2009.

- [53] M. O. Jensen and M. J. Brett, "Periodically structured glancing angle deposition thin films," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 4, no. 2, pp. 269–277, 2005.
- [54] K. Kaminska, M. Suzuki, K. Kimura, Y. Taga, and K. Robbie, "Simulating structure and optical response of vacuum evaporated porous rugate filters," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 6, pp. 3055–3062, 2004.
- [55] A. C. van Popta, M. J. Brett, and J. C. Sit, "Double-handed circular Bragg phenomena in polygonal helix thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 8, p. 083517, 2005.
- [56] Y. Gaillard, V. J. Rico, E. Jimenez-Pique, and A. R. Gonzalez-Elipe, "Nanoindentation of TiO<sub>2</sub> thin films with different microstructures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 14, p. 145305, 2009.
- [57] G. K. Kannarpady, K. R. Khedir, H. Ishihara, J. Woo, O. D. Oshin, S. Trigwell, C. Ryerson, and A. S. Biris, "Controlled growth of self-organized hexagonal arrays of metallic nanorods using template-assisted glancing angle deposition for superhydrophobic applications," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2332–2340, 2011.
- [58] T. Fujii, Y. Aoki, and H. Habazaki, "Superhydrophobic hierarchical surfaces fabricated by anodizing of oblique angle deposited Al–Nb alloy columnar films," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 19, pp. 8282–8288, 2011.
- [59] C. Garlisi, E. Trepici, X. Li, R. Al Sakkaf, K. Al-Ali, R. P. Nogueira, L. Zheng, E. Azar, and G. Palmisano, "Multilayer thin film structures for multifunctional glass: Self-cleaning, antireflective and energy-saving properties," *Applied Energy*, vol. 264, p. 114697, 2020.
- [60] A. Ferreira, M. A. Correa, J. P. Silva, D. Correia, S. Lanceros-Mendez, and F. Vaz, "Multifunctional hard coatings based on CrNx for temperature sensing applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 329, p. 112794, 2021.
- [61] J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, and J. A. Smart, "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection," *Nature Photonics*, vol. 1, no. 3, pp. 176–179, 2007.
- [62] Z. O. Abu-Faraj, *Handbook of research on biomedical engineering education and advanced bioengineering learning: interdisciplinary concepts: interdisciplinary concepts*, vol. 2. IGI Global, 2012.
- [63] M. M. Hawkeye and M. J. Taschuk, Michael T and, *Glancing angle deposition of thin films: engineering the nanoscale*. John Wiley & Sons, 2014.



- [64] Z. Xie, X. Liu, W. Wang, C. Liu, Z. Li, and Z. Zhang, "Fabrication of TiN nanostructure as a hydrogen peroxide sensor by oblique angle deposition," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1–5, 2014.
- [65] F. Maudet, *Couches nanostructurées par dépôt en incidence oblique : corrélations microstructure et propriétés optiques pour application aux traitements antireflets hautes performances dans le visible étendu et l'infrarouge*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2018.
- [66] K. Robbie, J. Sit, and M. Brett, "Advanced techniques for glancing angle deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 16, no. 3, pp. 1115–1122, 1998.
- [67] D. Ye, Y. Zhao, G. Yang, Y. Zhao, G. Wang, and T. Lu, "Manipulating the column tilt angles of nanocolumnar films by glancing-angle deposition," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 5, p. 615, 2002.
- [68] M. M. Hawkeye and M. J. Brett, "Glancing angle deposition: fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 25, no. 5, pp. 1317–1335, 2007.
- [69] D. Gish, M. Summers, and M. Brett, "Morphology of periodic nanostructures for photonic crystals grown by glancing angle deposition," *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, vol. 4, no. 1, pp. 23–29, 2006.
- [70] D. Ye, T. Karabacak, B. Lim, G. Wang, and T. Lu, "Growth of uniformly aligned nanorod arrays by oblique angle deposition with two-phase substrate rotation," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 7, p. 817, 2004.
- [71] D. Gish, *Morphology control and localized surface plasmon resonance in glancing angle deposited films*. PhD thesis, University of Alberta, 2010.
- [72] D. Vick, T. Smy, and M. Brett, "Growth behavior of evaporated porous thin films," *Journal of Materials Research*, vol. 17, no. 11, pp. 2904–2911, 2002.
- [73] L. González-García, J. Parra-Barranco, J. R. Sánchez-Valencia, A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, M.-C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández, D. R. Rueda, and T. A. Ezquerra, "Correlation lengths, porosity and water adsorption in TiO<sub>2</sub> thin films prepared by glancing angle deposition," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 20, p. 205701, 2012.
- [74] T. Karabacak, J. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, "Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns," *Physical Review B*, vol. 68, no. 12, p. 125408, 2003.

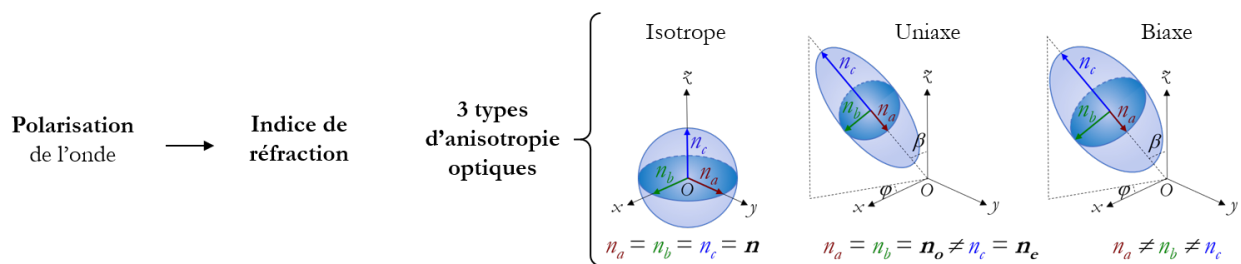
- [75] K. Harris, D. Vick, T. Smy, and M. Brett, "Column angle variations in porous chevron thin films," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 20, no. 6, pp. 2062–2067, 2002.
- [76] S. Kennedy and M. Brett, "Advanced techniques for the fabrication of square spiral photonic crystals by glancing angle deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 22, no. 3, pp. 1184–1190, 2004.
- [77] S. R. Kennedy and M. J. Brett, "Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition," *Applied Optics*, vol. 42, no. 22, pp. 4573–4579, 2003.
- [78] Y. Zhao, D. Ye, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, "Designing nanostructures by glancing angle deposition," in *Nanotubes and Nanowires*, vol. 5219, pp. 59–73, International Society for Optics and Photonics, 2003.
- [79] D. Ye, T. Karabacak, R. Picu, G. Wang, and T. Lu, "Uniform Si nanostructures grown by oblique angle deposition with substrate swing rotation," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 9, p. 1717, 2005.
- [80] C. Charles, *Étude théorique et expérimentale des relations architecture–propriétés optiques de films minces d'oxyde de tungstène pulvérisés par GLAD*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2013.
- [81] R. El Beainou, *Relations structure-propriétés de conduction dans des films W-Cu nanostructurés*. PhD thesis, Bourgogne Franche-Comté, 2019.
- [82] S. Jim, M. Taschuk, G. Morlock, L. Bezuidenhout, W. Schwack, and M. Brett, "Engineered anisotropic microstructures for ultrathin-layer chromatography," *Analytical Chemistry*, vol. 82, no. 12, pp. 5349–5356, 2010.
- [83] I. Hodgkinson and Q. hong Wu, "Serial bideposition of anisotropic thin films with enhanced linear birefringence," *Applied Optics*, vol. 38, no. 16, pp. 3621–3625, 1999.
- [84] B. Dick, M. Brett, and T. Smy, "Investigation of substrate rotation at glancing incidence on thin-film morphology," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 21, no. 6, pp. 2569–2575, 2003.
- [85] X. Lu, S.-m. Kim, and S. J. Seo, "Fabrication of a Large-Area Superhydrophobic SiO<sub>2</sub> Nanorod Structured Surface Using Glancing Angle Deposition.," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, no. 8305439, pp. 1–7, 2017.

- [86] I. Hodgkinson and Q. H. Wu, "Vacuum deposited biaxial thin films with all principal axes inclined to the substrate," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, no. 5, pp. 2928–2932, 1999.
- [87] J. Sorge and M. Brett, "Film morphology modification in ion-assisted glancing angle deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 4, pp. 1356–1360, 2010.
- [88] A. C. Van Popta, J. Cheng, J. C. Sit, and M. J. Brett, "Birefringence enhancement in annealed TiO<sub>2</sub> thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 1, p. 013517, 2007.
- [89] J. Boudaden, P. Oelhafen, A. Schüler, C. Roecker, and J.-L. Scartezzini, "Multilayered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> coatings for glazed colored solar thermal collectors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, no. 2-3, pp. 209–218, 2005.
- [90] M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A. Beloto, and C. Ramos, "Improvements in anti-reflection coatings for high-efficiency silicon solar cells," *Surface and Coatings Technology*, vol. 106, no. 2-3, pp. 117–120, 1998.
- [91] M. Barrera, J. Pla, C. Bocchi, and A. Migliori, "Antireflecting–passivating dielectric films on crystalline silicon solar cells for space applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 9, pp. 1115–1122, 2008.



# Chapitre III

## Optique des matériaux isotropes et anisotropes



**Ellipsométrie Mueller**

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix}$$

Coefficients hors-diagonaux par blocs  $\neq 0$  = anisotropie

**Spectrophotométrie**

Transmission (%) / Réflexion (%) vs Longueurs d'onde (nm)

**Modèle optique**

CompleteEase®

Approximation des Milieux Effectifs de Bruggeman Anisotropes

**Mélange effectif** (air + matériau)

**Accès aux propriétés optiques**

**Lois de dispersion**

- >  $n_i(\lambda)$
- >  $k_i(\lambda)$
- $i = x; y; z$

**Propriétés**

- > Épaisseur
- > Porosité
- > Anisotropie

"Règle d'optique : tout semble plus grand de loin", Stanislaw Jerzy Lec



## Sommaire

|  |            |
|--|------------|
| <b>Introduction</b> . . . . .  | <b>98</b>  |
| <b>1 Polarisation de la lumière</b> . . . . .  | <b>98</b>  |
| <b>2 Description des différents types d'anisotropie optique</b> . . . . .            | <b>100</b> |
| <b>3 États de polarisation d'un milieu anisotrope</b> . . . . .                      | <b>103</b> |
| <b>4 Propagation dans une lame biréfringente uniaxe à faces parallèles</b> . . . . . | <b>105</b> |
| 4.1 États de polarisation . . . . .  | 105        |
| 4.2 Indices associés aux états de polarisation . . . . .                             | 106        |
| <b>5 Lois de dispersion</b> . . . . .  | <b>107</b> |
| 5.1 Les matériaux diélectriques denses et isotropes . . . . .                        | 108        |
| 5.1.1 Généralités . . . . .  | 108        |
| 5.1.2 Modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz . . . . .                        | 110        |
| 5.1.3 Modèle de Tauc-Lorentz . . . . .   | 112        |
| 5.1.4 Modèle de Cauchy . . . . .   | 113        |
| 5.2 Théorie des milieux effectifs . . . . .  | 113        |
| 5.2.1 Les matériaux poreux et isotropes . . . . .                                    | 113        |
| 5.2.2 Les matériaux poreux et anisotropes . . . . .                                  | 115        |
| 5.2.3 Gradients d'indice . . . . .   | 117        |
| <b>6 Les moyens de caractérisation optique</b> . . . . .                             | <b>118</b> |
| 6.1 Ellipsométrie spectroscopique . . . . .  | 118        |
| 6.1.1 Ellipsométrie standard . . . . .   | 118        |
| 6.1.2 Ellipsométrie Mueller . . . . .  | 121        |
| 6.1.3 Matrices de Mueller en réflexion : symétries de l'échantillon . . . . .        | 124        |
| 6.1.4 Matrices de Mueller en transmission en incidence normale . . . . .             | 127        |
| 6.2 Spectrophotométrie . . . . .   | 127        |
| 6.2.1 Principe . . . . .   | 127        |
| 6.2.2 Position des échantillons . . . . .  | 129        |
| 6.3 Pertes optiques . . . . .  | 130        |
| <b>Conclusion</b> . . . . .  | <b>132</b> |
| <b>Points clés</b> . . . . .   | <b>134</b> |
| <b>Bibliographie</b> . . . . .   | <b>135</b> |

### Introduction

Ce travail de thèse, dédié à des matériaux optiquement anisotropes, repose sur des techniques basées également sur l'optique anisotrope. L'optique anisotrope est donc omniprésente dans ce travail et ce chapitre a pour objectif de rappeler quelques éléments de base incontournables pour la compréhension et la clarté du manuscrit.

Une description générale des différents types d'anisotropie optique et des phénomènes de propagation qu'ils génèrent permettra de préciser les différents états de polarisation possibles et les lois de dispersion (indices de réfraction) qui leur sont attachées.

Les matériaux étudiés sont non seulement anisotropes mais également poreux avec des gradients de porosité selon la normale aux films. Ces mélanges "matière condensée / air" donnent lieu à la théorie des milieux effectifs qui sera développée dans ce chapitre et qui permettra de décrire le comportement optique de milieux hétérogènes isotropes ou anisotropes. Cette théorie est basée sur l'approximation de structures de faibles tailles par rapport à la longueur d'onde ce qui n'est pas forcément le cas pour les nanostructures que nous étudions. Les notions de pertes optiques et de diffusion, sous-jacentes à ces problèmes, seront décrites.

La complexité des nanostructures élaborées par OAD a donc nécessité une caractérisation optique avancée. L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de choix pour cela et sera développée dans ce chapitre III. Elle permet d'accéder aux propriétés opto-géométriques de l'échantillon analysé telles que l'épaisseur, la porosité mais aussi et surtout aux propriétés optiques (le plus souvent anisotropes). Les bases d'optique anisotrope précédemment discutées seront également nécessaires à la description de cette technique que ce soit sous sa forme classique (ellipsométrie classique) ou bien sous sa forme plus avancée (matrices de Mueller).

## 1 Polarisation de la lumière

La lumière est une onde électromagnétique correspondant à la propagation simultanée d'un champ électrique  $\vec{E}$  et d'un champ magnétique  $\vec{B}$ , perpendiculaire à  $\vec{E}$ . La direction de polarisation est donnée par la direction du champ  $\vec{E}$ . Les deux champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  appartiennent tous les deux au plan d'onde, plan perpendiculaire à la direction de propagation supposée ici portée par l'axe  $z$  (Fig.III.1) [1].



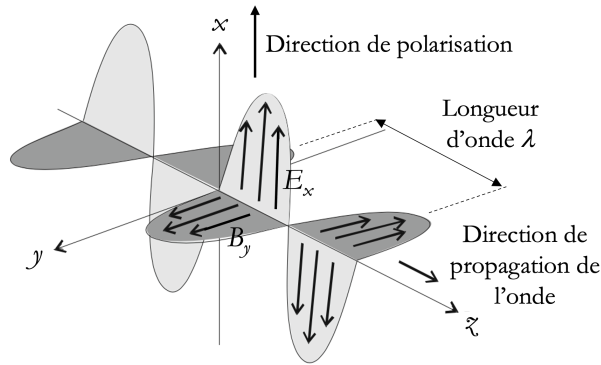


Figure III.1 – Description d’une onde électromagnétique transverse avec les champs électrique  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{B}$  perpendiculaires à la direction de propagation  $z$  [1]

À ce stade, deux directions de champ caractéristiques, qui seront souvent retrouvées dans cette thèse, peuvent être introduites : il s’agit des directions  $s$  et  $p$  définies *via* la Figure III.2 typique d’une mesure photométrique réalisée sur une surface plane.

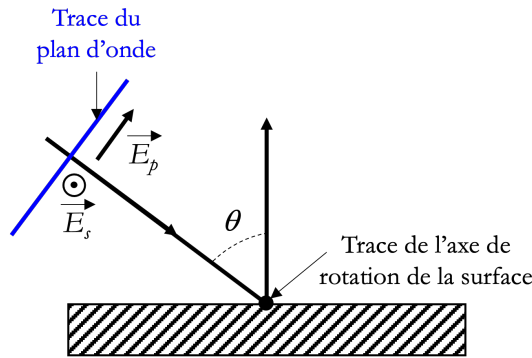


Figure III.2 – Géométrie d’une mesure photométrique en réflexion mettant en évidence les directions de champ caractéristiques  $s$  et  $p$ . Le plan de la figure correspond au plan d’incidence de l’onde

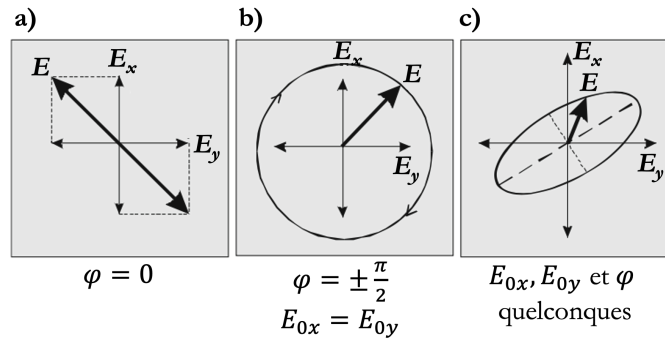
La direction de propagation de l’onde incidence est repérée par l’angle  $\theta$  que fait cette direction avec la normale à l’échantillon (Fig.III.2). On appelle plan d’incidence le plan contenant la direction de propagation et la normale à la surface (c’est donc le plan de la Figure III.2). Les directions de champ  $s$  et  $p$  appartiennent bien sûr au plan d’onde. Par convention, la direction  $s$  est perpendiculaire au plan d’incidence et la direction  $p$  appartient au plan d’incidence (Fig.III.2) [2,3].

Dans le plan d’onde ( $xy$ ) de la Figure III.1, le champ électrique  $\vec{E}$  se décompose en deux composantes déphasées de  $\varphi = \varphi_y - \varphi_x$  tel que [4] :

$$\begin{cases} E_x = E_{0x} e^{j\omega t} \\ E_y = E_{0y} e^{j(\omega t - \varphi)} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où  $E_{0x}$  et  $E_{0y}$  sont respectivement les amplitudes de l’onde selon les axes  $x$  et  $y$ ,  $\omega$  sa pulsation.

L'état de polarisation de la lumière représente l'évolution de l'extrémité de ce vecteur champ électrique  $\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y$  au cours du temps [1, 4]. La direction de polarisation d'une lumière non polarisée est aléatoire dans le plan d'onde. Si cette direction n'est plus aléatoire et qu'elle s'effectue selon une direction privilégiée, alors la lumière est dite polarisée. En un point de l'espace, la phase  $\varphi_y - \varphi_x$  est constante au cours du temps. Dans le cas le plus général, cette extrémité du vecteur champ électrique décrit une ellipse : il s'agit de la polarisation elliptique,  $E_{0x}$ ,  $E_{0y}$  et  $\varphi$  sont alors quelconques (Fig.III.3.c).



**Figure III.3** – Les différents états de polarisation d'une onde lumineuse monochromatique (a) Polarisation rectiligne (b) Polarisation circulaire (c) Polarisation elliptique. Le champ électrique  $\vec{E}$  se décompose en deux composantes  $E_x$  et  $E_y$  déphasées de  $\varphi$  [1]

Les autres polarisations souvent rencontrées sont la polarisation rectiligne ( $\varphi = 0$ ), la direction du champ est invariante dans le temps (Fig.III.3.a), et la polarisation circulaire ( $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$  et  $E_{0x} = E_{0y}$ ), l'extrémité du champ décrit un cercle dans le temps (Fig.III.3.b) [5–7]. Les différents types d'anisotropie optique existants sont ensuite présentés.

## 2 Description des différents types d'anisotropie optique

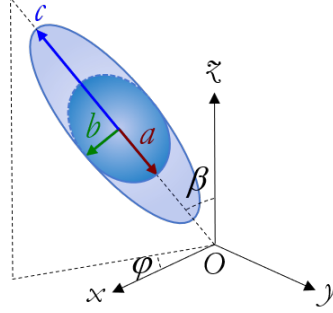
Dans le cas d'un milieu anisotrope, la permittivité diélectrique du matériau est un tenseur qui s'écrit dans le repère du laboratoire  $x$ ,  $y$  et  $z$  (Fig.III.4) de la façon suivante [8] :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

Comme il le sera démontré ultérieurement, les matériaux OAD élaborés en géométrie fixe durant le dépôt font apparaître des structures colonnaires inclinées de section elliptique (films TC), schématisées sur la Figure III.4. D'un point de vue de l'optique anisotrope, ces édifices s'apparentent à des structures orthorhombiques dont le repère propre  $x_a$ ,  $y_b$  et  $z_c$  est différent du repère laboratoire  $x$ ,  $y$  et  $z$ ;

## III.2 Description des différents types d'anisotropie optique

les longueurs  $a$ ,  $b$  et  $c$  représentant les trois dimensions d'une colonne TC. L'angle  $\beta$  correspond à l'inclinaison de cette colonne TC autour de l'axe  $y$  repéré par rapport à l'axe  $z$ . L'angle  $\varphi$  représente l'angle azimutal autour de l'axe  $z$  repéré par rapport à l'axe  $x$ .



**Figure III.4** – Convention de géométrie des nanostructures TC, classiquement élaborées par OAD

Dans le repère échantillon  $x_a$ ,  $y_b$  et  $z_c$ , le tenseur de permittivité est diagonal et s'exprime par :

$$\varepsilon(x_a, y_b, z_c) = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_a^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_b^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_c^2 \end{pmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Où  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_b$  et  $\varepsilon_c$  représentent les permittivités principales selon les axes  $x_a$ ,  $y_b$  et  $z_c$  du référentiel de l'échantillon et  $n_a$ ,  $n_b$  et  $n_c$  représentent les indices principaux selon ces mêmes axes.

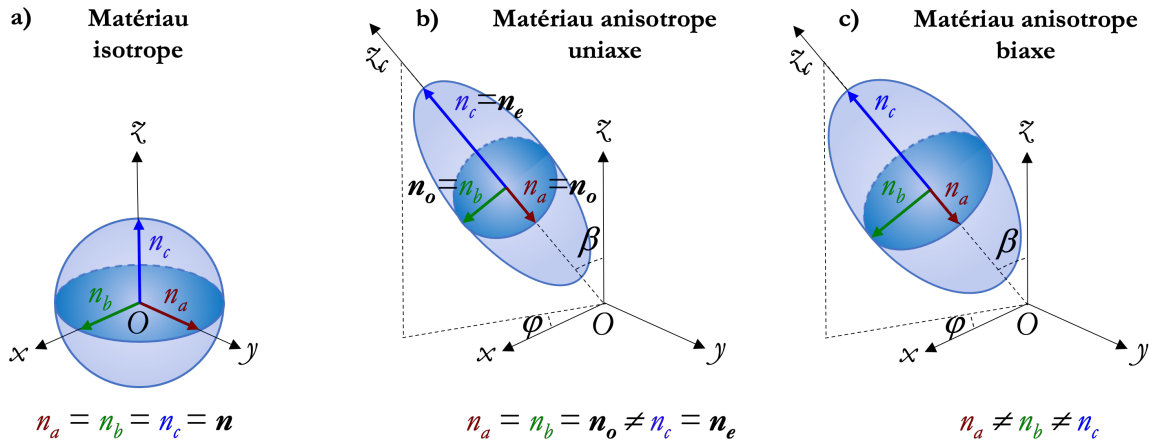
Le passage du référentiel laboratoire au repère échantillon est possible par l'application d'une matrice de rotation  $A$ , définie à l'aide des angles d'Euler  $\varphi$  et  $\beta$  (Fig.III.4) :

$$\varepsilon(x, y, z) = A \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} A^{-1} \quad (\text{III.4})$$

$$\text{Avec } A = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\cos(\beta) \sin(\varphi) & \sin(\beta) \sin(\varphi) \\ \sin(\varphi) & \cos(\beta) \cos(\varphi) & -\cos(\varphi) \sin(\beta) \\ 0 & \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

On distingue trois types de matériaux anisotropes qui se différencient par leur tenseur  $\varepsilon$  (Fig.III.5) [5,9–11] : i) pour  $n_a = n_b = n_c$ , le matériau est isotrope, ii) pour  $n_a = n_b \neq n_c$ , le matériau est anisotrope uniaxe iii) et pour  $n_a \neq n_b \neq n_c$ , le matériau est anisotrope biaxe. Pour caractériser l'anisotropie de ces matériaux, une surface de référence est souvent utilisée : c'est l'ellipsoïde des indices (Fig.III.5) [4]. Il s'agit d'une surface à une nappe et à trois dimensions dont

la norme correspond à l'indice  $n$ ; le vecteur reliant le centre de l'ellipse à un point quelconque de cet ellipsoïde définissant le vecteur déplacement  $\vec{D}$  ( $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ ). Les dimensions des axes principaux de cette surface sont donc données par  $n_a$ ,  $n_b$  et  $n_c$ . Son utilisation graphique a plusieurs intérêts. Elle permet notamment de retrouver la direction de polarisation des ondes qui se propagent (cf. les états de polarisation d'un milieu anisotrope, III.3), de calculer l'indice de réfraction pour n'importe quelle direction de polarisation, et permet ainsi de caractériser un matériau biréfringent [12].



**Figure III.5** – Ellipsoïde des indices pour les trois types d'anisotropie : (a) matériau isotrope, (b) matériau anisotrope uniaxe et (c) matériau anisotrope biaxe. L'angle  $\beta$  indique l'angle d'inclinaison de l'ellipsoïde par rapport à l'axe  $z$ . L'angle  $\varphi$  indique l'angle azimutal de l'ellipsoïde autour de l'axe  $z$  repéré par rapport à l'axe  $x$

Un matériau isotrope se caractérise donc par un indice de réfraction unique  $n$  et par un ellipsoïde des indices sphérique (Fig.III.5.a). En d'autres termes, l'indice d'un matériau isotrope correspond toujours à un point de cet ellipsoïde.

Le cas  $n_a = n_b \neq n_c$  correspond à un matériau anisotrope uniaxe (Fig.III.5.b). Deux valeurs propres du tenseur des permittivités  $\varepsilon$  sont égales et il convient d'écrire :  $n_a = n_b = n_o$  et  $n_c = n_e$  où  $n_o$  et  $n_e$  sont respectivement les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire (Fig.III.5.b). Cela implique que l'ellipsoïde des indices des matériaux uniaxes possède une symétrie de révolution autour de l'axe optique  $z_c$  du matériau. Pour ce type de matériaux, le tenseur des permittivités  $\varepsilon$  ramené à ses axes principaux s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{pmatrix} \quad (\text{III.6})$$

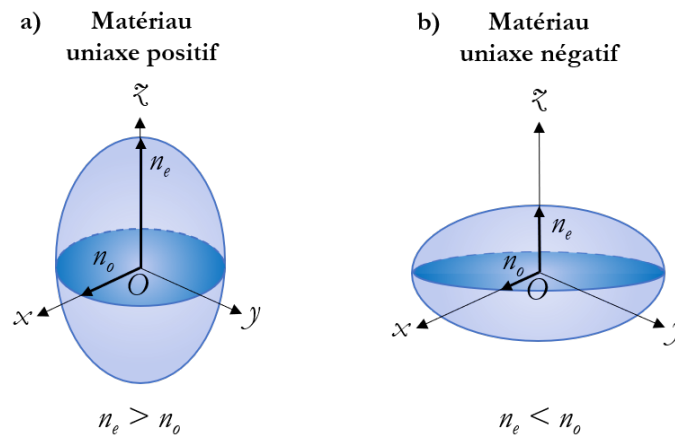
La biréfringence d'un matériau anisotrope uniaxe se définit par [12, 13] :

$$\Delta(n) = n_e - n_o \quad (\text{III.7})$$

### III.3 États de polarisation d'un milieu anisotrope

Les valeurs de cette biréfringence sont généralement faibles, les plus fortes atteignant quelques dixièmes [14].

Deux cas de matériaux anisotropes uniaxes sont à distinguer selon le signe de cette biréfringence. Si cette dernière est positive,  $n_e > n_o$ , le matériau est dit uniaxe positif et l'ellipsoïde des indices a une forme allongée en forme de cigare (Fig.III.6.a). En revanche, si la biréfringence est négative,  $n_e < n_o$ , le matériau est dit uniaxe négatif et l'ellipsoïde des indices a une forme aplatie (Fig.III.6.b) [15, 16].



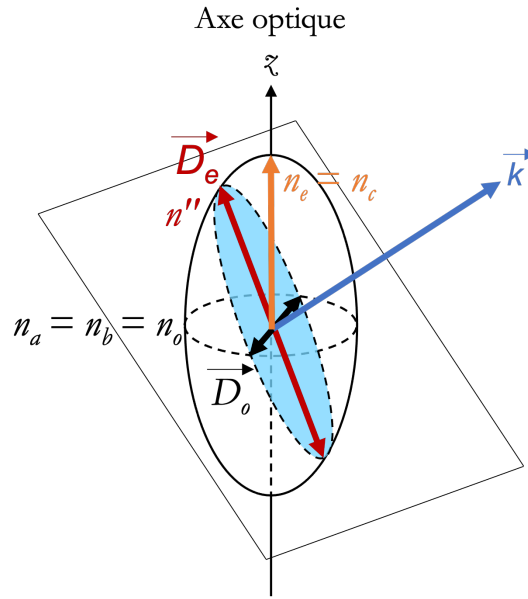
**Figure III.6** – Les deux types d'ellipsoïde des indices possibles des matériaux anisotropes uniaxes : (a) matériau uniaxe positif et (b) matériau uniaxe négatif

À titre indicatif, de nombreux cristaux naturels sont uniaxes tels que le quartz ou la calcite, et appartiennent aux systèmes cristallins trigonal, tétragonal ou hexagonal.

Le paramètre le plus important des matériaux anisotropes est probablement la direction des axes optiques notés classiquement "a.o." [7]. Ils sont deux pour un matériau biaxe et un seul pour un matériau uniaxe. Pour ce dernier type de matériau, l'axe optique est donné par la direction de l'indice de réfraction extraordinaire  $n_e$ , c'est-à-dire  $z_c$  de la Figure III.5.b. L'ellipsoïde des indices d'un matériau permet de déterminer ses états de polarisation.

## 3 États de polarisation d'un milieu anisotrope

La différence principale entre un milieu isotrope et un milieu anisotrope concerne le nombre d'états de polarisation : tous les états sont autorisés pour un milieu isotrope alors que seulement deux le sont pour un matériau anisotrope. Par souci de clarté et de simplicité, ces états de polarisation seront discutés dans le cas d'un matériau uniaxe positif. Le raisonnement s'appuie sur l'ellipse  $E$  (colorée en bleu clair sur la Figure III.7), intersection de l'ellipsoïde des indices et du plan d'onde. Ce plan est perpendiculaire au vecteur d'onde  $\vec{k}$  choisi (direction de propagation de l'onde).



**Figure III.7** – Détermination des états de polarisation autorisés par un matériau anisotrope. Le plan perpendiculaire à la direction du vecteur d'onde choisie  $\vec{k}$  coupe l'ellipsoïde des indices suivant une ellipse  $E$ . L'un des axes de cette ellipse correspond à la direction de polarisation  $\vec{D}_o$  de l'onde ordinaire. L'autre axe de l'ellipse détermine la direction de polarisation de l'onde extraordinaire  $\vec{D}_e$

Les seuls états de polarisation acceptés par le matériau sont ceux pour lesquels la direction du vecteur  $\vec{D}$  de l'onde est perpendiculaire à la tangente à l'ellipse [11]. Il est constaté que cette condition n'est remplie que pour deux directions correspondant aux axes de l'ellipse  $E$  (Fig.III.7). Une de ces directions est dans le plan équatorial de l'ellipsoïde des indices et correspond au petit axe de l'ellipse  $E$ . Cette direction privilégiée peut être associée à une onde pour laquelle le vecteur déplacement  $\vec{D}$  de l'onde et le vecteur du champ électrique  $\vec{E}$  sont parallèles. La structure et la propagation d'une onde présentant cet état de polarisation sont identiques à celles d'une onde se propageant dans un milieu isotrope : c'est l'onde "ordinaire" d'indice  $n_o$  (Fig.III.7) indépendante de la direction de propagation  $k$  de l'onde. L'autre axe de l'ellipse  $E$  est associé à une onde d'indice  $n''$  (Fig.III.7) compris entre  $n_e$  et  $n_o$ , pour laquelle  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  ne sont en général pas parallèles, d'où résulte une structure et une propagation "extraordinaire". Il est donc à noter que la valeur de l'indice de réfraction  $n''$  dépend de la direction de propagation  $k$  de l'onde [17–19].

Quatre points importants sont à relever :

- les deux états de polarisation autorisés sont perpendiculaires entre eux dans le cas d'un matériau anisotrope.
- l'ellipse  $E$  se réduit à un cercle dans un matériau isotrope et quelle que soit la polarisation de l'onde, celle-ci est perpendiculaire à la tangente au cercle. Il en résulte que tous les états de polarisation sont permis dans un matériau isotrope.

- l'ellipse  $E$  se réduit à un cercle dans le cas d'un matériau anisotrope uniaxe lorsque la direction de propagation est parallèle à l'axe optique du matériau. Le matériau anisotrope se comporte alors comme un matériau isotrope d'indice  $n_o$ . Tous les états de polarisation sont également permis dans cette configuration.
- lorsque  $\vec{k}$  est perpendiculaire à  $z$ , le grand axe de l'ellipse est confondu avec  $z$ ;  $\vec{D}_e$  est donc suivant  $z$  et  $n'' = n_e$ . Dans ce cas l'indice associé à l'onde extraordinaire est  $n_e$ , l'indice associé à l'onde ordinaire étant toujours  $n_o$ .

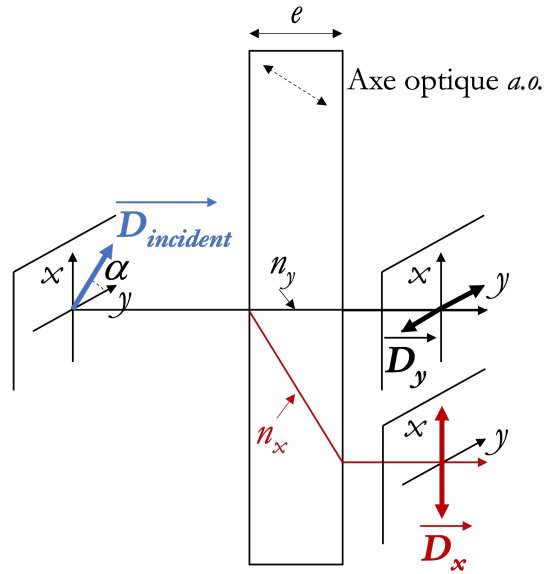
Le cas particulier de la propagation d'une onde plane en incidence normale sur une lame biréfringente à faces parallèles est discuté ci-après.

## 4 Propagation dans une lame biréfringente uniaxe à faces parallèles

### 4.1 États de polarisation

Dans le cas général, les deux états de polarisation  $\vec{D}_o$  et  $\vec{D}_e$  caractéristiques d'un matériau anisotrope uniaxe sont portés par deux ondes distinctes appelées respectivement onde ordinaire et onde extraordinaire (Fig.III.7). Leurs différences ne se limitent pas aux seuls états de polarisation : elles ont des directions de propagation différentes et correspondent à des rayons lumineux différents. Ces directions sont déterminées par les constructions d'Huygens ou de Snell [20] que nous ne présenterons pas dans cette thèse par souci de concision.

Sur l'exemple de la Figure III.8, l'onde incidente est choisie rectiligne avec une polarisation caractérisée par l'angle  $\alpha$ , l'incidence est quant à elle choisie normale. L'axe optique de la lame biréfringente est arbitraire mais choisi dans le plan de la figure et différent de la direction de propagation incidente de l'onde. La marche des rayons lumineux dans la lame et transmis par la lame y est ajoutée. Il est observé que ce n'est pas un rayon lumineux qui se propage mais deux et ce résultat est général hormis dans le cas où la direction du rayon incident est parallèle à l'axe optique du matériau [21]. Dans le cas d'un matériau uniaxe (qui est celui de la Figure III.8), un des rayons est appelé "ordinaire" (indiqué  $o$ ) car son comportement est celui de l'optique isotrope et l'autre rayon est appelé "extraordinaire" (indiqué  $e$ ).



**Figure III.8** – Propagation d’une onde plane en incidence normale sur une lame biréfringente à faces parallèles d’épaisseur  $e$  : marche des rayons

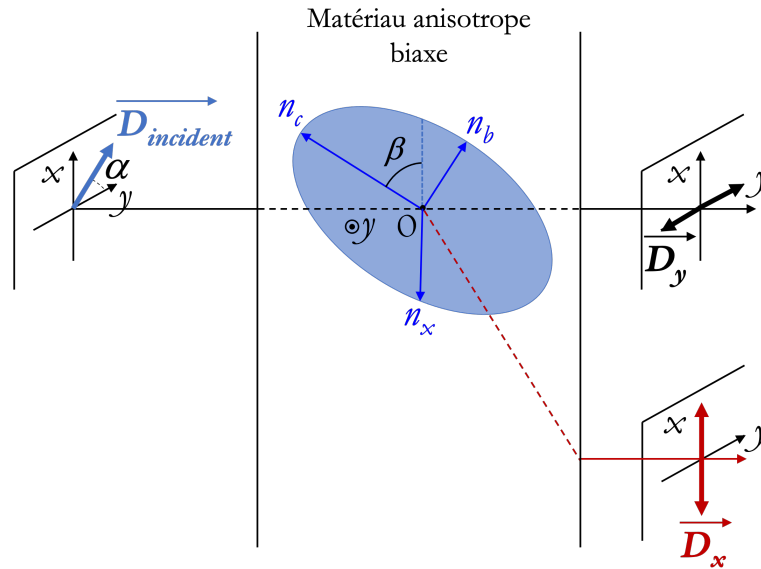
Chacune de ces ondes se propagent avec des vitesses différentes ce qui peut être interprété comme des indices différents pour chacune d’elle. L’indice du rayon ordinaire est  $n_y$  ( $n_y = n_o$  dans le cas présent) et l’indice du rayon extraordinaire est noté  $n_x$ . Conformément au paragraphe III.3, chacune de ces ondes (ordinaire et extraordinaire) présentent des états de polarisation différents. Seulement deux états de polarisation peuvent se propager dans la lame (et au-delà). Ils sont perpendiculaires entre eux et définissent les lignes neutres de la lame [21]. Sur l’exemple choisi (Fig.III.8), l’état de polarisation de l’onde ordinaire sera suivant  $y$  en sortie de lame et l’état de polarisation de l’onde extraordinaire sera suivant  $x$ .

Ce type de matériau anisotrope uniaxe est à la base de nombreux polariseurs [22, 23] car soumis à un flux de lumière non polarisé il sera possible de le rendre rectilignement polarisé en sélectionnant un des deux faisceaux : ordinaire ou extraordinaire.

## 4.2 Indices associés aux états de polarisation

Dans ce travail, nous mesurerons et simulerons assez fréquemment les spectres de transmission des structures élaborées en polarisant le faisceau suivant respectivement les deux lignes neutres de l’échantillon  $x$  et  $y$  (Fig.III.9).





**Figure III.9** – Schéma représentant l'intersection du plan d'onde avec l'ellipsoïde des indices d'un matériau anisotrope biaxe dans le plan  $(xOz)$ . Les pointillés illustrant la direction des rayons lumineux au sein du matériau anisotrope n'ont aucune réalité physique

Chacune de ces transmissions est attachée à une des deux lignes neutres elle-même attachée à un indice de réfraction. Le calcul de  $n_x$  et  $n_y$  est donc très important pour la simulation des transmissions polarisées  $T_x$  et  $T_y$ . Ce calcul, mené dans le cas d'un matériau biaxe, conduit à  $n_y = n_a$  pour l'onde polarisée suivant  $y$  et  $n_x = \frac{n_c n_b}{\sqrt{n_b^2 \sin^2(\beta) + n_c^2 \cos^2(\beta)}}$  pour celle polarisée suivant  $x$  (Fig.III.9). L'indice de réfraction résultant peut alors être approximé par un indice moyen correspondant à  $n_{moyen} = \frac{n_x + n_y}{2}$ . La partie suivante indique les différentes lois de dispersion utilisées dans le cadre de cette thèse.

## 5 Lois de dispersion

De nombreux modèles analytiques ou lois de dispersion existent selon le type de matériau et le domaine de longueurs d'onde étudié pour décrire le comportement de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  du matériau considéré en fonction de la longueur d'onde. Ici, seules les lois de dispersion utilisées sur les matériaux diélectriques dans les domaines du visible et du proche infrarouge sont décrites. Les modèles prenant en compte un mélange, isotrope ou anisotrope, de matériaux aux propriétés optiques différentes sont également présentés.

5.1 Les matériaux diélectriques denses et isotropes

5.1.1 Généralités

Les atomes constituant un matériau diélectrique peuvent former des dipôles électrostatiques pour interagir avec un champ électrique extérieur et ainsi créer une polarisation  $\vec{P}$  du matériau [24]. Plusieurs mécanismes de polarisation existent selon le domaine spectral considéré [25, 26]. Dans le domaine du visible, la polarisation électronique (Fig.III.10) est à l'origine des propriétés optiques. Il s'agit d'une distorsion du nuage électronique des atomes du matériau sous l'effet du champ électrique appliqué. Dans le domaine de l'infrarouge, les vibrations au sein de molécules polaires, soit la polarisation ionique ou atomique (Fig.III.11), sont à l'origine des propriétés optiques.

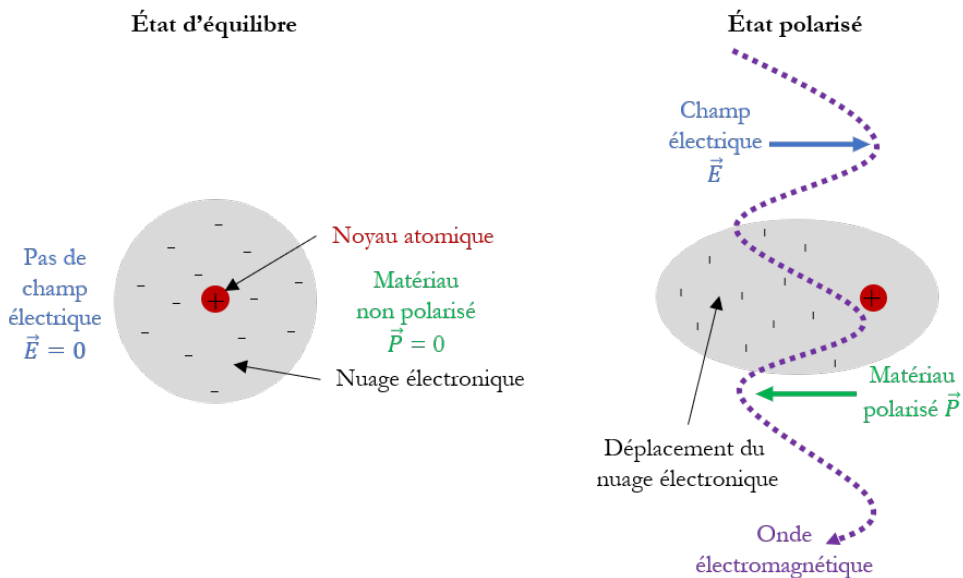


Figure III.10 – Représentation schématique de la polarisation électronique d'un atome au passage d'une onde électromagnétique

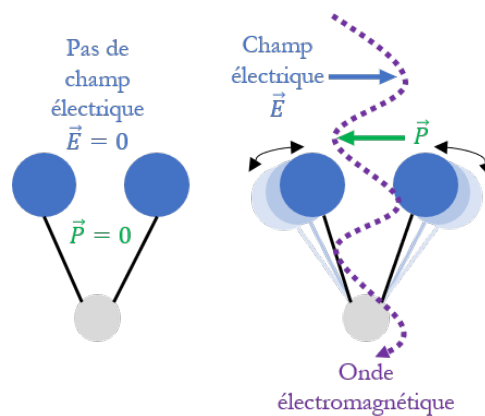


Figure III.11 – Représentation schématique de la polarisation ionique d'une molécule au passage d'une onde électromagnétique

Quel que soit le type de polarisation considéré, la polarisation macroscopique  $\vec{P}$  (en C.m<sup>-2</sup>) peut s'écrire en fonction du moment dipolaire élémentaire  $\vec{p}$  (en C.m) créé ou alors en fonction du champ électrique  $\vec{E}$  (en N.C<sup>-1</sup>) tel que [26] :

$$\vec{P} = N_e \vec{p} = -N_e e \vec{r} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{III.8})$$

Où  $N_e$  représente le nombre d'électrons de valence par unité de volume (en m<sup>-3</sup>),  $e$  la charge élémentaire (en C),  $\vec{r}$  le déplacement du nuage électronique (en m) sous l'action du champ électrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide qui vaut 8,85.10<sup>-12</sup> F.m<sup>-1</sup> et  $\chi$  la susceptibilité électronique, un nombre complexe sans dimension.

La permittivité relative du milieu  $\varepsilon_r$  (sans dimension) est liée à la susceptibilité  $\chi$  par la relation :

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (\text{III.9})$$

Si le champ  $\vec{E}$  est relié au déplacement du nuage électronique  $\vec{r}$ , il est donc possible d'accéder à la valeur de cette permittivité relative  $\varepsilon_r$ . Cette grandeur est complexe et dépend de la pulsation de l'onde  $\omega$  (en rad.s<sup>-1</sup> ou en s<sup>-1</sup>). Elle se décompose en une partie réelle  $\varepsilon_1$  et une partie imaginaire  $\varepsilon_2$  :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III.10})$$

L'indice optique d'un matériau  $N(\omega)$  découle de sa permittivité et est également une grandeur complexe dont la partie imaginaire rend compte de l'atténuation de l'onde :

$$\varepsilon_r(\omega) = (N(\omega))^2 = (n(\omega) + ik(\omega))^2 \quad (\text{III.11})$$

Où  $n$  est l'indice de réfraction (sans dimension) et  $k$  le coefficient d'extinction (sans dimension) du matériau considéré. Les fonctions  $\varepsilon_r(\omega)$  ou  $N(\omega)$  ou bien encore  $\varepsilon_r(\lambda)$  ou  $N(\lambda)$  sont appelées lois de dispersion, avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement donnée par :

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \quad (\text{III.12})$$

Où  $c$  représente la vitesse de la lumière dans le vide (en m.s<sup>-1</sup>). Ces lois de dispersion constituent un ensemble de deux équations paramétrables qui traduit l'expression analytique de la dépendance énergétique (ou fréquentielle) des fonctions optiques ( $n(\lambda)$ ,  $k(\lambda)$ ) et diélectriques ( $\varepsilon_r(\lambda)$ ,  $\varepsilon_i(\lambda)$ ). La connaissance de ces lois est primordiale pour modéliser et interpréter les données ellipsométriques.

### 5.1.2 Modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz

Le modèle de l'oscillateur harmonique de Lorentz permet de décrire l'interaction d'une onde électromagnétique avec un atome et de son nuage électronique. Il n'est autre qu'un cas particulier de l'oscillateur harmonique amorti. Les électrons liés à l'atome sont en effet soumis à trois forces : une force électrique, une force de frottement de type visqueux et une force de rappel.

La force électrique  $\vec{F}_E$  (en N) s'écrit :

$$\vec{F}_E = -e\vec{E} = -e\vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{III.13})$$

La force de frottement de type visqueux  $\vec{F}_V$  (en N) est donnée par :

$$\vec{F}_V = -m\Gamma\dot{\vec{r}} \quad (\text{III.14})$$

Où  $m$  représente la masse de l'électron et  $\Gamma$  la pulsation d'amortissement de l'oscillateur.

Enfin, la force de rappel  $\vec{F}_H$  (en N) vaut :

$$\vec{F}_H = -m\omega_0^2\vec{r} \quad (\text{III.15})$$

Où  $\omega_0$  représente la pulsation de résonance de l'oscillateur.

L'équation de mouvement s'écrit :

$$m\frac{\partial^2\vec{r}}{\partial t^2} + m\Gamma\frac{\partial\vec{r}}{\partial t} + m\omega_0^2\vec{r} = -e\vec{E} \quad (\text{III.16})$$

Après application du Principe Fondamental de la Dynamique, l'équation décrivant le déplacement  $\vec{r}$  de l'électron est :

$$\vec{r} = \frac{-e}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \times \frac{\vec{E}}{m} \quad (\text{III.17})$$

Les Équations III.8, III.17 conduisent alors à la susceptibilité électronique  $\chi$  donnée par :

$$\chi = \frac{N_e e^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \times \frac{1}{m\varepsilon_0} \quad (\text{III.18})$$

Enfin, les lois de dispersions ( $\varepsilon_r(\omega)$  ou  $N(\omega)$ ) correspondantes à l'oscillateur de Lorentz apparaissent en utilisant l'Équation III.9 :

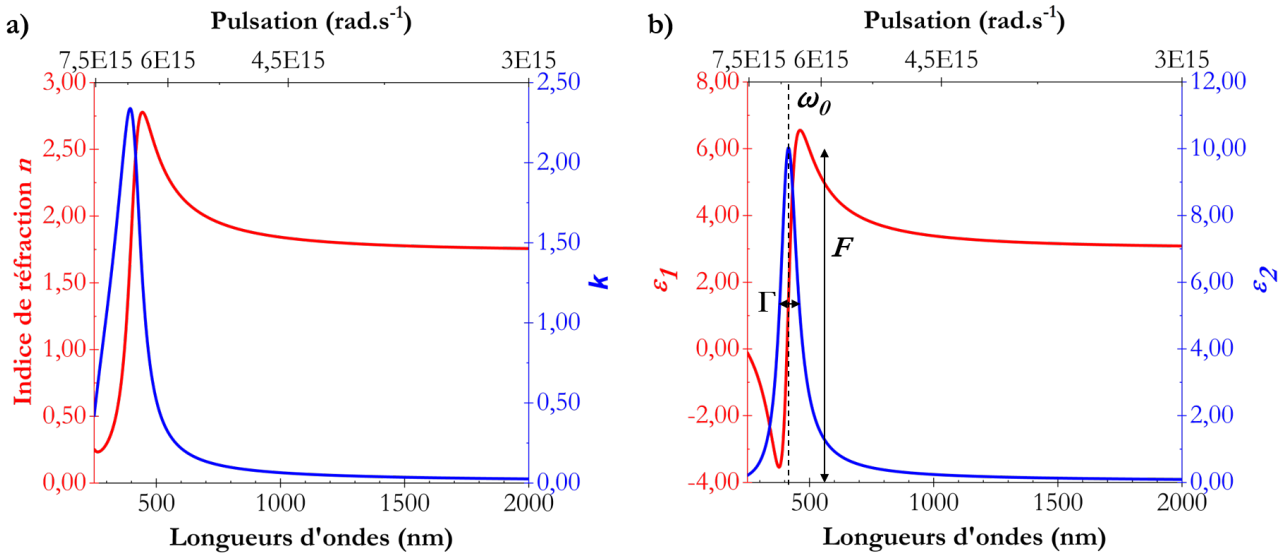
$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{F^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (\text{III.19})$$

$$N(\omega) = \sqrt{1 + \frac{F^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}} \quad (\text{III.20})$$

Où  $F$  représente la force de l'oscillateur, donnée par :

$$F^2 = \frac{N_e e^2}{\varepsilon_0 m} \quad (\text{III.21})$$

Les trois principaux paramètres du modèle de Lorentz, limité aux gaz d'électrons, sont alors l'amplitude  $F$ , la pulsation d'amortissement  $\Gamma$  de l'oscillateur et la position du pic de Lorentz. Les lois de dispersion d'indice  $N(\omega)$  et de permittivité  $\varepsilon_r(\omega)$  du modèle de Lorentz sont représentées à la Figure III.12 en considérant des paramètres physiquement acceptables :  $F = 10$  eV,  $\Gamma = 0,6$  eV et  $E_0 = 3$  eV ( $\simeq 400$  nm) [9].



**Figure III.12** – Lois de dispersion d'indice (a) et de permittivité (b) du modèle de Lorentz avec  $F = 10$  eV,  $\Gamma = 0,6$  eV et  $E_0 = 3$  eV

Les lois de dispersion varient considérablement autour de la pulsation de résonance  $\omega_0$  ou de la longueur d'onde de résonance  $\lambda_0$  (Fig.III.12). Une zone d'absorbance autour de cette pulsation de résonance  $\omega_0$  (souvent apparentée au gap optique du matériau) et une zone de transparence ( $k(\omega) \simeq 0$ ,  $\varepsilon_2(\omega) \simeq 0$ ) loin de cette valeur, sont clairement observées. Les matériaux étudiés dans cette thèse ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) obéissent à ce modèle de Lorentz. Leur pulsation de résonance (supérieure à 3 eV) repousse la zone d'absorbance dans l'UV et laisse transparente la zone du proche UV et du visible particulièrement visée dans cette thèse.

Du point de vue de la physique atomique, ce modèle de Lorentz s'apparente à une transition interbandes (passage d'un électron d'une bande à une autre) où  $\omega_0$  représente la pulsation de résonance de cette

transition. Les matériaux utilisés dans le domaine du visible ne présentent qu'une seule pulsation de résonance située dans l'UV. Les matériaux utilisés dans l'infrarouge présentent quant à eux de multiples transitions interbandes [27]. La permittivité se définit alors comme une somme d'oscillateurs pour décrire leurs comportements optiques [28]. C'est notamment le cas pour les matériaux polaires où le phénomène de polarisation ionique est présent et donne lieu à différents modes de vibration [27].

Ce modèle de Lorentz constitue la base de tous les autres modèles optiques puisqu'il est possible d'y ajouter différentes formes d'oscillateurs tel que l'oscillateur de Tauc-Lorentz [28]. Il est également à noter que le modèle très connu de Cauchy correspond au comportement asymptotique du modèle de Lorentz aux fortes longueurs d'onde (loi de la zone de transparence).

### 5.1.3 Modèle de Tauc-Lorentz

Comme le montre la Figure III.12, la partie imaginaire d'un modèle de Lorentz est faible loin de la résonance mais ne s'annule jamais. Ce dernier comportement traduit mal les propriétés optiques de nombreux diélectriques qui présentent une absorbance nulle pour des énergies de photons supérieures à la valeur du gap  $E_g$ . Le modèle de Tauc-Lorentz est un modèle mathématique créé pour de tels diélectriques. La partie imaginaire de la permittivité  $\varepsilon_{2,TL}$  est le produit de la partie imaginaire du modèle de Tauc-Lorentz par une fonction qui s'annule pour  $E = E_g$  appelée fonction de Tauc [29, 30]. Cette dernière est donnée par  $\frac{(E-E_g)^2}{E^2}$  [29]. La fonction  $\varepsilon_{2,TL}$  s'écrit donc :

$$\varepsilon_{2,TL}(E) = \begin{cases} \frac{FE_0\Gamma(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+\Gamma^2E^2} \times \frac{1}{E} & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

La partie réelle du modèle de Tauc-Lorentz est déterminée *via* les contraintes imposées par les relations de Kramers-Kronig existant entre les parties imaginaire et réelle de la permittivité [31, 32]. Ce calcul conduit à :

$$\varepsilon_{1,TL} = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} \times P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \times \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (\text{III.23})$$

Où  $P$  représente la partie principale au sens de Cauchy de l'intégrale et  $\varepsilon_1(\infty)$  est une constante diélectrique.

Le modèle de Tauc-Lorentz, à utiliser lorsque le gap optique se situe dans la zone d'intérêt, nécessite alors la détermination de quatre paramètres : l'énergie du maximum d'absorption du pic de Lorentz  $E_0$ , l'énergie du gap optique  $E_g$ , l'amplitude  $F$  et la pulsation de résonance  $\Gamma$  de l'oscillateur. Ce modèle a été utilisé pour caractériser les dépôts de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.1.4 Modèle de Cauchy

La très connue loi de Cauchy est une asymptote du modèle de Lorentz aux fortes valeurs de longueur d'onde, c'est-à-dire dans la zone de transparence des diélectriques. Son expression initiale est simple et donnée par [33] :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{(\lambda)^2} + \frac{C}{(\lambda)^4} \quad (\text{III.24})$$

$$k(\lambda) = 0 \quad (\text{III.25})$$

Avec  $A$ ,  $B$  et  $C$  les paramètres de Cauchy représentant des constantes positives dépendantes du milieu.  $A$  est l'indice de réfraction aux grandes longueurs d'onde (dans l'infrarouge). Les paramètres  $B$  et  $C$  caractérisent la courbure de l'indice aux faibles longueurs d'onde (proche ultraviolet). Cette loi historique a été étendue aux matériaux faiblement absorbants par l'intermédiaire d'une loi  $k(E)$  simulant la décroissance exponentielle du coefficient d'extinction  $k$  du modèle de Lorentz aux fortes longueurs d'onde. Ce coefficient d'extinction s'écrit :

$$k = k_{amp} e^{a(E-E_g)} \quad (\text{III.26})$$

Avec  $k_{amp}$  et  $a$  des paramètres permettant d'ajuster respectivement l'amplitude du coefficient d'extinction et la pente de l'exponentielle. Ce modèle optique de Cauchy a été utilisé pour caractériser les dépôts de  $\text{SiO}_2$ .

## 5.2 Théorie des milieux effectifs

La nanostructuration conduit à des mélanges de matériaux aux propriétés optiques différentes. Les théories des milieux effectifs permettent d'accéder à une fonction diélectrique effective qui dépend des propriétés optiques des constituants, aussi bien de leurs fractions volumiques, que de leurs dimensions. Ces lois de mélange diffèrent s'il s'agit d'un milieu poreux isotrope ou bien d'un milieu poreux anisotrope.

### 5.2.1 Les matériaux poreux et isotropes

Dans le cas d'un milieu poreux isotrope, les lois de mélange principalement utilisées sont celles du modèle de la Théorie de Maxwell-Garnett (MGT) et celle du modèle de l'Approximation du Milieu Effectif (EMA), connue aussi sous le nom de la théorie de Bruggeman. L'utilisation de ces deux modèles se restreint aux systèmes où les particules sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde [1, 34]. La théorie de Maxwell-Garnett [35] s'applique lorsque les deux composants jouent des rôles asymétriques,

ce qui est le cas pour de faibles concentrations d'inclusions sphériques, inférieures à 10% [36]. La théorie de Bruggeman ne considère plus de milieu hôte, plusieurs constituants participent de façon symétrique au milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange  $\varepsilon_{eff}$  (Fig.III.13) [37].

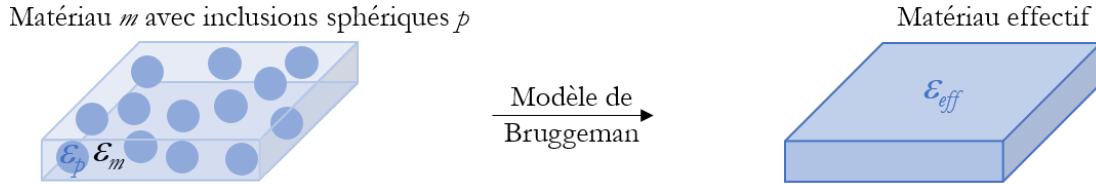


Figure III.13 – Schéma de principe du modèle de Bruggeman

L'approche de la théorie des milieux effectifs est un point clé dans la modélisation des propriétés optiques de nos échantillons poreux et, étant donné les porosités rencontrées, parfois supérieures à 50%, c'est le modèle de Bruggeman qui a été adopté.

Supposons des inclusions de deux types de matériau  $m$  et  $p$  caractérisées par leurs fonctions diélectriques  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_p$  (Fig.III.14). Une inclusion  $i$  en particulier est entourée d'autres inclusions des deux types. Le modèle de Bruggeman consiste à remplacer l'action des différents grains entourant l'inclusion  $i$  par l'action d'un milieu effectif de permittivité  $\varepsilon_{eff}$ . Autrement dit, le milieu effectif joue le rôle de milieu hôte pour l'inclusion  $i$  (Fig.III.14) :

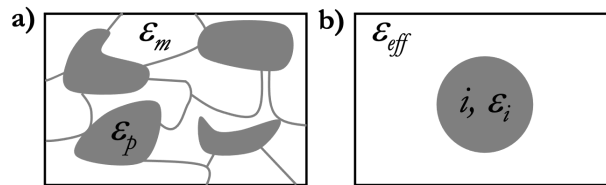


Figure III.14 – Cellule représentative (a) du milieu réel (b) modélisé par la théorie de Bruggeman

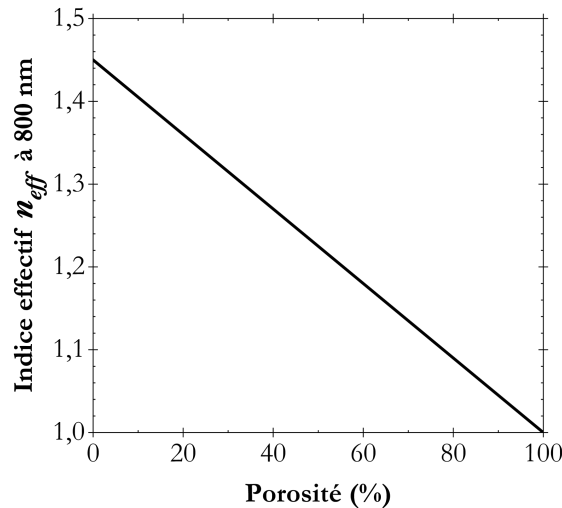
En connaissant la permittivité effective, qui est celle que l'on mesure, et les permittivités des matériaux constitutifs, ce modèle de Bruggeman permet de déterminer la fraction volumique des composants du système. Les couches nanostructurées étudiées dans cette thèse sont constituées de deux matériaux : celui que l'on dépose (de permittivité  $\varepsilon$ ) et l'air, assimilé à du vide en optique ( $\varepsilon = 1$ ). En notant  $f$  la porosité de la couche, le modèle de Bruggeman isotrope s'écrit [38] :

$$f \frac{1 - \varepsilon_{eff}}{1 + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (\text{III.27})$$

En appliquant cette loi, l'évolution de l'indice optique effectif en fonction de la fraction volumique (ou porosité) d'inclusion d'air ( $n = 1$ ) dans une matrice de  $\text{TiO}_2$  ( $n = 2,10$ ) est tracée à la Figure III.15. En contrôlant le niveau de porosité, il est ainsi possible de contrôler précisément l'indice effectif



du matériau, de sa valeur dense ( $n = 2,10$ ) à la valeur de l'indice de l'air ( $n = 1$ ). Ce comportement est central dans ce travail de thèse. Il est important de constater ici que le modèle de Bruggeman isotrope donne un unique indice de réfraction effectif pour une porosité bien spécifique.

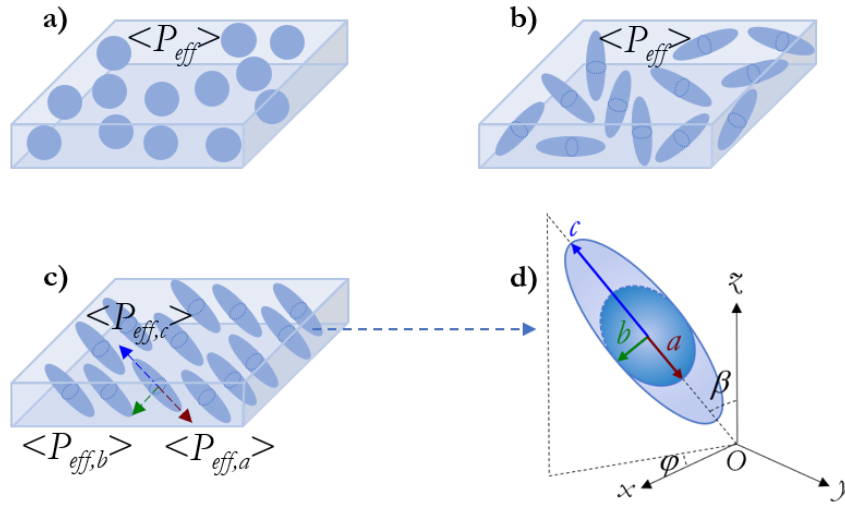


**Figure III.15** – Évolution de l'indice effectif à  $\lambda=800$  nm en fonction de la porosité d'un mélange isotrope de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat en verre bas indice type BK7

Cependant, les nanostructures élaborées par OAD ne sont pas isotropes mais anisotropes. Le modèle de Bruggeman isotrope ne convient donc pas, un autre modèle doit être utilisé.

### 5.2.2 Les matériaux poreux et anisotropes

Le modèle de Bruggeman isotrope, précédemment décrit, est valable dans le cas d'inclusions isotropes, donc sphériques (Figure III.16.a) ou bien individuellement anisotropes mais orientées de manière aléatoire (Figure III.16.b). Dans ce dernier cas en effet, la polarisabilité élémentaire d'une inclusion est anisotrope mais la polarisabilité globale du composite est isotrope car c'est la moyenne  $\langle P_{eff} \rangle$  sur tous les axes principaux présentés par l'ensemble des inclusions. Le formalisme de Bruggeman peut être étendu à des composites présentant des inclusions fortement orientées (Figure III.16.c) : il s'agit de l'Approximation du Milieu Effectif de Bruggeman Anisotrope (ABEMA). Dans ce modèle, des inclusions de géométrie ellipsoïdale fortement orientées sont considérées, de dimensions  $a$ ,  $b$  et  $c$  suivant ses trois axes propres  $x_a$ ,  $y_b$  et  $z_c$  définis dans la partie III.2 et comme représentés sur la Figure III.16.d.



**Figure III.16** – Différentes configurations de mélange : (a) mélange aléatoire de particules isotropes conduisant à une polarisabilité effective résultante  $\langle P_{eff} \rangle$  isotrope, (b) mélange aléatoire de particules anisotropes conduisant à une polarisabilité effective résultante  $\langle P_{eff} \rangle$  isotrope, (c) mélange de particules alignées et anisotropes conduisant aux polarisabilités effectives résultantes  $\langle P_{eff,a} \rangle$ ,  $\langle P_{eff,b} \rangle$  et  $\langle P_{eff,c} \rangle$ , (d) détails de la géométrie des inclusions anisotropes considérées

Dans ce cas, la permittivité effective doit être calculée selon chacun des axes propres de l'ellipsoïde  $x_a$ ,  $y_b$  et  $z_c$ . Les facteurs de dépolarisation selon ces trois axes  $L_a^D$ ,  $L_b^D$  et  $L_c^D$ , inversement proportionnels à la polarisabilité selon les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  de l'ellipsoïde, sont alors introduits. Ces facteurs sont représentatifs de la morphologie de l'inclusion [1, 39] mais les calculs qui permettent de relier cette morphologie aux facteurs de dépolarisation associés sont relativement complexes. De manière schématique, plus un facteur de dépolarisation sera grand plus la permittivité et donc l'indice de réfraction sera faible selon cet axe [34]. À titre indicatif, des particules sphériques correspondent à  $L_a^D = L_b^D = L_c^D = \frac{1}{3}$  et les indices suivant  $x_a$ ,  $y_b$  et  $z_c$  sont alors identiques (cas d'un milieu isotrope). Dans le cas d'un mélange entre deux matériaux, les paramètres dont dépend ce modèle sont la fraction volumique et les facteurs de dépolarisation. La permittivité effective  $\varepsilon_{eff,j}$  suivant l'axe  $x_j$  d'un matériau unique (permittivité  $\varepsilon_m$ ) mais poreux (taux de porosité  $f$  et permittivité  $\varepsilon = 1$ ) s'écrit [1,40] :

$$f \frac{1 - \varepsilon_{eff,j}}{\varepsilon_{eff,j} + L_j^D(1 - \varepsilon_{eff,j})} + (1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff,j}}{\varepsilon_{eff,j} + L_j^D(\varepsilon_m - \varepsilon_{eff,j})} = 0 ; j = a, b, c \text{ et } L_a^D + L_b^D + L_c^D = 1 \quad (\text{III.28})$$

La permittivité effective obtenue est donc exprimée dans les coordonnées de l'échantillon selon les axes  $x_a$ ,  $y_b$  et  $z_c$ . Pour obtenir cette permittivité dans le repère du laboratoire, la matrice de rotation  $A$  caractéristique des angles d'Euler entre les repères "échantillon" et "laboratoire", définie dans la partie III.2, est à utiliser.

Les trois permittivités effectives  $\varepsilon_{eff,x}$ ,  $\varepsilon_{eff,y}$  et  $\varepsilon_{eff,z}$ , autrement dit les trois indices effectifs principaux  $n_{eff,x}$ ,  $n_{eff,y}$  et  $n_{eff,z}$ , sont accessibles *via* l'ellipsométrie Mueller. Le modèle de Bruggeman anisotrope permettra également de déterminer la porosité  $f$  du matériau poreux ainsi que les trois facteurs de dépolarisation  $L_a^D$ ,  $L_b^D$  et  $L_c^D$  (Équation III.28).

En outre, il est à noter que seul le facteur de forme est pris en compte dans le modèle de Bruggeman, il n'y a pas de considérations sur la taille des structures. Toutefois, il convient de rappeler de manière plus quantitative, que le modèle de Bruggeman est valide pour des dimensions de nanostructures  $\frac{r}{\lambda} < 0,1$  où  $r$  représente le rayon des nanostructures [41]. Pour des dimensions plus importantes, les mécanismes de diffusion deviennent non négligeables.

### 5.2.3 Gradients d'indice

Certains matériaux comportent une répartition non homogène des inclusions en épaisseur. C'est notamment le cas des matériaux présentant un gradient de porosité (cf. gradient d'indice, II.2.3). La simulation de ce comportement optique peut se faire en appliquant le modèle de Bruggeman, isotrope ou anisotrope, sur plusieurs couches discrètes dont on fait varier la fraction volumique comme représenté sur la Figure III.17.

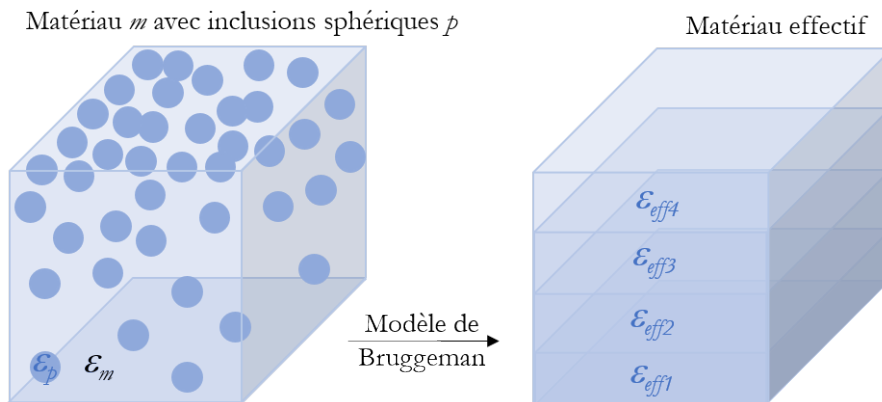


Figure III.17 – Modèle de Bruggeman appliqué à un gradient d'inclusion

Le système final est alors un empilement de  $n$  couches dont la permittivité effective évolue en épaisseur en faisant varier la fraction volumique des éléments du mélange. La prochaine partie traite des outils de caractérisation à disposition.

## 6 Les moyens de caractérisation optique

### 6.1 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique optique non destructive d'analyse de surface basée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [42, 43]. La polarisation, généralement rectiligne avant l'échantillon, devient elliptique après réflexion par l'échantillon. L'ellipsométrie tient son nom de cet état de polarisation qui, finement analysé, permet d'accéder à la matrice de Jones  $J$  de l'échantillon et par conséquent à ses propriétés opto-géométriques. Dans le cadre de cette thèse, deux types d'ellipsométrie ont été utilisés : l'ellipsométrie standard et l'ellipsométrie Mueller [44]. Dans sa version standard, l'ellipsométrie permet d'accéder aux propriétés optiques (indice de réfraction, porosité) et à l'épaisseur de couches minces isotropes. Les dernières générations d'ellipsomètres donnent accès à l'ellipsométrie Mueller qui apporte une caractérisation optique complète des matériaux anisotropes *via* la matrice de Mueller  $M$ .

#### 6.1.1 Ellipsométrie standard

Quel que soit l'ellipsomètre utilisé, il contient toujours une source lumineuse, un générateur d'état de polarisation, l'échantillon à analyser, un analyseur d'état de polarisation et un détecteur d'intensité (Fig.III.20). La technique d'ellipsométrie standard mesure la matrice de Jones  $J$  ( $2 \times 2$ ) de matériaux isotropes [1]. Cette matrice peut être considérée en réflexion ou en transmission et aller de la simple interface entre deux milieux à un empilement très complexe de couches. La matrice de Jones reliant un état de polarisation incident  $\begin{pmatrix} A_p \\ A_s \end{pmatrix}$  à un état de polarisation réfléchi ou transmis  $\begin{pmatrix} B_p \\ B_s \end{pmatrix}$  s'écrit [42, 44] :

$$\begin{pmatrix} B_p \\ B_s \end{pmatrix} = J \begin{pmatrix} A_p \\ A_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_{pp} & J_{ps} \\ J_{sp} & J_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_p \\ A_s \end{pmatrix} \quad (\text{III.29})$$

Où  $J_{pp}$ ,  $J_{ps}$ ,  $J_{sp}$ ,  $J_{ss}$  représentent les coefficients de la matrice de Jones, fonctions des propriétés optiques du système considéré, associés aux deux composantes du champ électrique  $\vec{E}$ ,  $s$  (perpendiculaire au plan d'incidence) et  $p$  (parallèle au plan d'incidence). Dans le cas d'une expérience de réflexion ( $J = R$ ) réalisée sur un matériau isotrope, les coefficients hors-diagonaux de cette matrice  $J$  sont nuls ( $R_{sp} = R_{ps} = 0$ ). Les coefficients  $R_{pp}$  et  $R_{ss}$  sont alors souvent notés respectivement  $R_p$

et  $R_s$  et la matrice de Jones est diagonale [42] :

$$J = \begin{pmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{pmatrix} = R_s \begin{pmatrix} \frac{R_p}{R_s} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = R_s \begin{pmatrix} \rho & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = R_s \begin{pmatrix} \tan(\Psi) e^{i\Delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.30})$$

L'ellipsométrie permet d'accéder à la grandeur complexe  $\rho$  ou plus précisément aux paramètres ellipsométriques  $\Psi$  et  $\Delta$  pour toutes les longueurs d'onde balayées [27] :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (\text{III.31})$$

Où  $R_s$  et  $R_p$  sont les coefficients de Jones en réflexion de l'empilement complet associés aux deux composantes du champ électrique  $\vec{E}$ ,  $s$  et  $p$ . Les paramètres  $\Psi$  et  $\Delta$  sont respectivement liés au rapport des amplitudes et au déphasage entre ces deux composantes  $s$  et  $p$  du champ électrique  $\vec{E}$ .

Dans le cadre de cette thèse, tous les échantillons étudiés sont constitués d'une monocouche ou de multicouches transparentes déposées sur un substrat. L'accès aux caractéristiques optiques et géométriques de l'empilement *via* la quantité  $\rho$  n'est alors pas direct et nécessite de confronter les données ellipsométriques à celles issues d'un empilement optique théorique. Il est donc impératif d'avoir une idée de l'architecture de l'empilement analysé (du nombre et de la nature de chaque couche) pour tirer profit de cette technique optique. Le logiciel de simulation optique CompleteEase<sup>®</sup> a été utilisé pour l'analyse des données obtenues en ellipsométrie. Il permet de construire des modèles théoriques, de les superposer aux spectres expérimentaux et de régresser sur les paramètres recherchés pour tendre vers le meilleur accord entre théorie et expérience (Fig.III.18). En respectant l'architecture attendue, les paramètres ajustables du modèle sont tout d'abord prédéfinis aux valeurs les plus probables. Un algorithme itératif, basé sur une méthode d'optimisation de Nelder-Mead ou Levenberg-Marquardt, fait varier les différents paramètres, choisis au préalable, pour minimiser l'écart quadratique moyen calculé sur tous les points simulés et mesurés [1, 45, 46] : c'est la MSE pour "*Mean Square Error*" (erreur quadratique moyenne). Une MSE égale à zéro correspond à une simulation parfaite. Plus une MSE est importante plus la différence entre spectre expérimental et spectre théorique est grande. L'algorithme s'arrête lorsque qu'un minimum de MSE est obtenu. Cette solution correspond potentiellement à la solution optimale pour le modèle choisi (Fig.III.18).

Une fois cette MSE minimisée, il faut bien sûr s'assurer que cette solution mathématique est physiquement acceptable. De manière générale, la MSE est améliorée avec un modèle plus complexe mettant en jeu plus de paramètres. Toutefois, un modèle n'est justifié que si i) cela permet d'améliorer

### Chapitre III. Optique des matériaux isotropes et anisotropes

significativement la MSE, *i.e.* si la réduction de la MSE est supérieure ou égale à 20% de la MSE initiale (valeur arbitraire mais assez classiquement admise dans la littérature [47]), ii) et si la discussion des résultats n'est pas altérée par un nombre de paramètres trop élevé. Une MSE faible est donc toujours recherchée mais celle-ci doit correspondre à un modèle théorique physiquement acceptable et suffisamment simple pour être discuté.

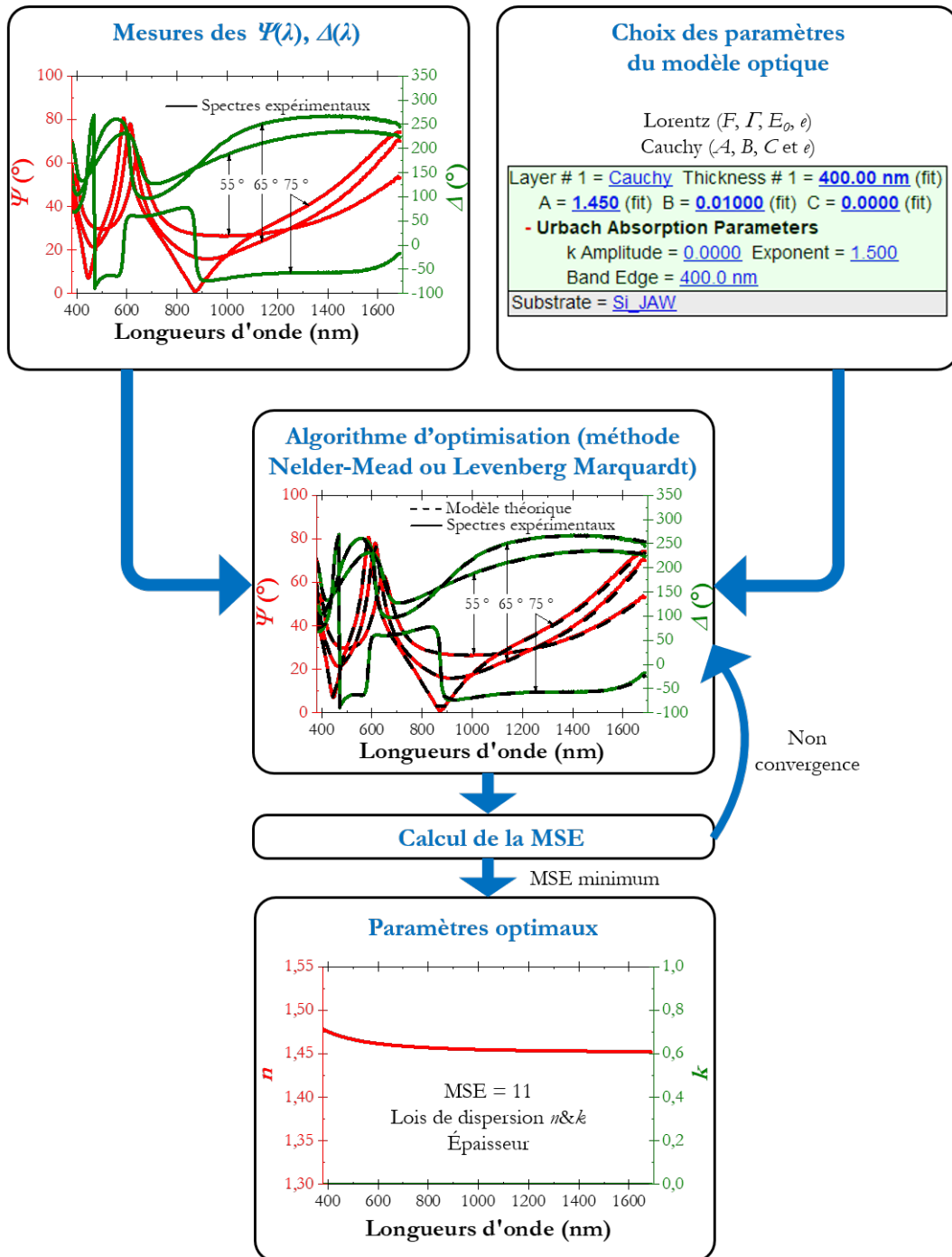


Figure III.18 – Principe d'analyse par ellipsométrie spectroscopique à l'aide du logiciel de simulation optique CompleteEase® dans le cas d'un matériau dense de SiO<sub>2</sub> sur un substrat en silicium

Les couches minces denses et isotropes ont donc été caractérisées par ellipsométrie standard, selon plusieurs angles d'incidence  $\theta$  (Fig.III.20), de 55 à 75° par pas de 10°, avec un temps d'acquisition de 30 s (analyse complète de mesure : environ 5 min).

### 6.1.2 Ellipsométrie Mueller

L'interaction des matériaux anisotropes avec la lumière génère des termes croisés dans la matrice de Jones : une partie de la composante  $p$  se transforme en  $s$  et inversement. La matrice de Jones s'écrit donc :

$$J = \begin{pmatrix} J_{pp} & J_{ps} \\ J_{sp} & J_{ss} \end{pmatrix} \text{ avec } J_{sp} \text{ et } J_{ps} \text{ non nuls} \quad (\text{III.32})$$

Le formalisme qui gère l'anisotropie d'un matériau est le formalisme des matrices de Mueller [1,42,48]. Il est ainsi possible par cette configuration d'ellipsométrie de mesurer les seize éléments de la matrice de Mueller  $M$  de l'échantillon et d'accéder à une caractérisation complète de l'échantillon. Cette matrice ( $4 \times 4$ ) transforme un vecteur de Stokes entrant  $S_e$ , formé de quatre composantes ( $S_j$  pour  $j = 1, 2, 3, 4$ ), en un vecteur de Stokes sortant  $S_s$  de l'échantillon à une interface optique tel que :

$$\begin{pmatrix} S_1 = I_p + I_s \\ S_2 = I_p - I_s \\ S_3 = I_{45} - I_{-45} \\ S_4 = I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-} \end{pmatrix}_s = M \begin{pmatrix} S_1 = I_p + I_s \\ S_2 = I_p - I_s \\ S_3 = I_{45} - I_{-45} \\ S_4 = I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-} \end{pmatrix}_e = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & \mathbf{M}_{13} & \mathbf{M}_{14} \\ M_{21} & M_{22} & \mathbf{M}_{23} & \mathbf{M}_{24} \\ \mathbf{M}_{31} & \mathbf{M}_{32} & M_{33} & M_{34} \\ \mathbf{M}_{41} & \mathbf{M}_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 = I_p + I_s \\ S_2 = I_p - I_s \\ S_3 = I_{45} - I_{-45} \\ S_4 = I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-} \end{pmatrix}_e \quad (\text{III.33})$$

Où  $I_p$ ,  $I_s$ ,  $I_{45}$ ,  $I_{-45}$ ,  $I_{\sigma^+}$  et  $I_{\sigma^-}$  représentent respectivement l'intensité du faisceau polarisé suivant  $p$ , suivant  $s$ , à 45°, à -45°, circulairement dans le sens horaire et dans le sens anti-horaire. Comme un vecteur de Jones, un vecteur de Stokes caractérise un état de polarisation mais ce dernier est plus complet car il inclut les états non polarisé et partiellement polarisé. À titre d'exemple, les vecteurs de Stokes normalisés représentatifs des états de polarisation les plus souvent évoqués sont donnés Figure III.19.

| Polarisation      | Polarisée rectiligne (horizontal)                | Polarisée rectiligne (vertical)                   | Polarisée rectiligne (+45°)                      | Polarisée rectiligne (-45°)                       | Polarisée circulaire droite                      | Polarisée circulaire gauche                       | Non-polarisée                                    |
|-------------------|--|---|--|---|--|---|--|
| Direction         |  |   |  |   |  |   |  |
| Vecteur de Stokes | $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ |

Figure III.19 – Les vecteurs de Stokes normalisés représentatifs des états de polarisation les plus souvent évoqués [49]

Le degré de polarisation  $D_p$  de l'onde, caractérisé par son vecteur de Stokes, peut alors se définir de la manière suivante [5, 50] :

$$D_p = \frac{I_{polarisée}}{I_{totale}} = \frac{\sqrt{S_2^2 + S_3^2 + S_4^2}}{S_1}; 0 \leq D_p \leq 1 \quad (\text{III.34})$$

Où  $I_{totale}$  représente l'intensité totale de l'onde et  $I_{polarisée}$  représente la contribution polarisée de cette onde. Un degré de polarisation nul signifie que la lumière est non-polarisée (dernière colonne de la Figure III.19). Un degré de polarisation égal à un signifie que la lumière est complètement polarisée (toutes les colonnes de la Figure III.19 hormis la dernière colonne). Une valeur intermédiaire de ce degré de polarisation correspond à une lumière partiellement polarisée.

La méthode des matrices de Mueller présente donc l'avantage expérimental de ne mesurer que des intensités. Les seize éléments de cette matrice (Équation III.33) peuvent être divisés en deux catégories : les éléments diagonaux par blocs, représentés en noir sur l'Équation III.33, et les éléments hors-diagonaux par blocs, représentés en bleu. Les quatre éléments dans le coin en haut à droite ( $M_{13}$ ,  $M_{14}$ ,  $M_{23}$  et  $M_{24}$ ) ainsi que les quatre éléments dans le coin en bas à gauche ( $M_{31}$ ,  $M_{41}$ ,  $M_{32}$  et  $M_{42}$ ) sont les éléments hors-diagonaux par blocs ; les huit autres éléments sont dits diagonaux par blocs. Les seize termes de la matrice de Mueller peuvent être reliés aux quatre termes de la matrice de Jones *via* les relations :

$$M_{11} = \frac{1}{2}(|J_{pp}|^2 + |J_{ss}|^2 + |J_{sp}|^2 + |J_{ps}|^2) \quad (\text{III.35a})$$

$$M_{12} = \frac{1}{2}(|J_{pp}|^2 - |J_{ss}|^2 - |J_{sp}|^2 + |J_{ps}|^2) \quad (\text{III.35b})$$

$$M_{13} = \text{Re}(J_{pp}J_{sp}^* + J_{ss}^*J_{ps}) \quad (\text{III.35c})$$

$$M_{14} = \text{Im}(J_{pp}J_{sp}^* + J_{ss}^*J_{ps}) \quad (\text{III.35d})$$



$$M_{21} = \frac{1}{2}(|J_{pp}|^2 - |J_{ss}|^2 + |J_{sp}|^2 - |J_{ps}|^2) \quad (\text{III.35e})$$

$$M_{22} = \frac{1}{2}(|J_{pp}|^2 + |J_{ss}|^2 - |J_{sp}|^2 - |J_{ps}|^2) \quad (\text{III.35f})$$

$$M_{23} = \text{Re}(J_{pp}J_{sp}^* - J_{ss}^*J_{ps}) \quad (\text{III.35g})$$

$$M_{24} = \text{Im}(J_{pp}J_{sp}^* - J_{ss}^*J_{ps}) \quad (\text{III.35h})$$

$$M_{31} = \text{Re}(J_{pp}J_{ps}^* + J_{ss}^*J_{sp}) \quad (\text{III.35i})$$

$$M_{32} = \text{Re}(J_{pp}J_{ps}^* - J_{ss}^*J_{sp}) \quad (\text{III.35j})$$

$$M_{33} = \text{Re}(J_{pp}J_{ss}^* + J_{ps}^*J_{sp}) \quad (\text{III.35k})$$

$$M_{34} = \text{Im}(J_{pp}J_{ss}^* - J_{ps}^*J_{sp}) \quad (\text{III.35l})$$

$$M_{41} = -\text{Im}(J_{pp}J_{ps}^* + J_{ss}^*J_{sp}) \quad (\text{III.35m})$$

$$M_{42} = -\text{Im}(J_{pp}J_{ps}^* - J_{ss}^*J_{sp}) \quad (\text{III.35n})$$

$$M_{43} = -\text{Im}(J_{pp}J_{ss}^* + J_{ps}^*J_{sp}) \quad (\text{III.35o})$$

$$M_{44} = \text{Re}(J_{pp}J_{ss}^* - J_{ps}^*J_{sp}) \quad (\text{III.35p})$$

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

Dans cette thèse, les couches nanostructurées élaborées sont anisotropes, l'ellipsométrie Mueller a donc été utilisée. Un ellipsomètre de type Woollam M-2000, travaillant dans le domaine spectral allant du proche UV au proche IR [211 nm - 1686 nm] avec un pas de 1,58 nm a été utilisé. Il s'agit d'un ellipsomètre à compensateur rotatif (technologie RCE pour "*Rotating Compensator Ellipsometer*") dont le principe de fonctionnement est schématisé sur la Figure III.20.

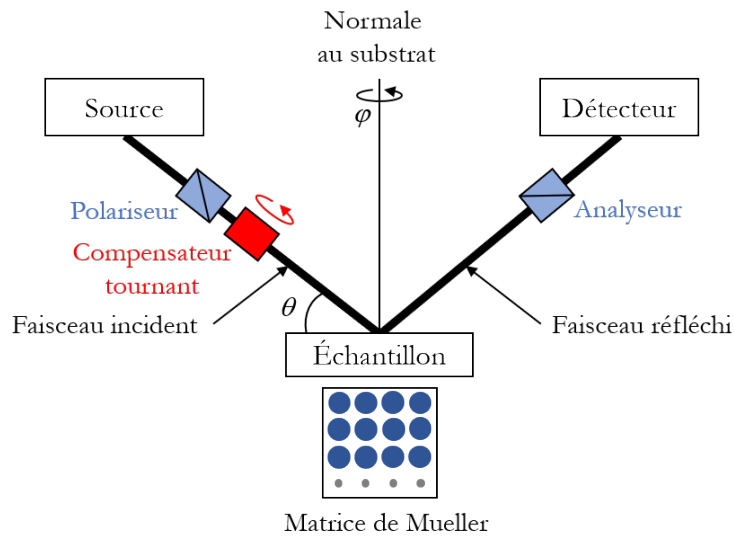


Figure III.20 – Principe de fonctionnement de l'ellipsomètre Woollam M-2000 utilisé

L'ellipsomètre utilisé ici ne contient pas de compensateur tournant après l'échantillon (Fig.III.20). De ce fait, la dernière ligne de la matrice de Mueller n'est pas mesurée. Par ailleurs, les coefficients de la matrice de Mueller sont normalisés par rapport au coefficient  $M_{11}$ . La matrice de Mueller normalisée obtenue par ellipsométrie s'écrit donc sous la forme :

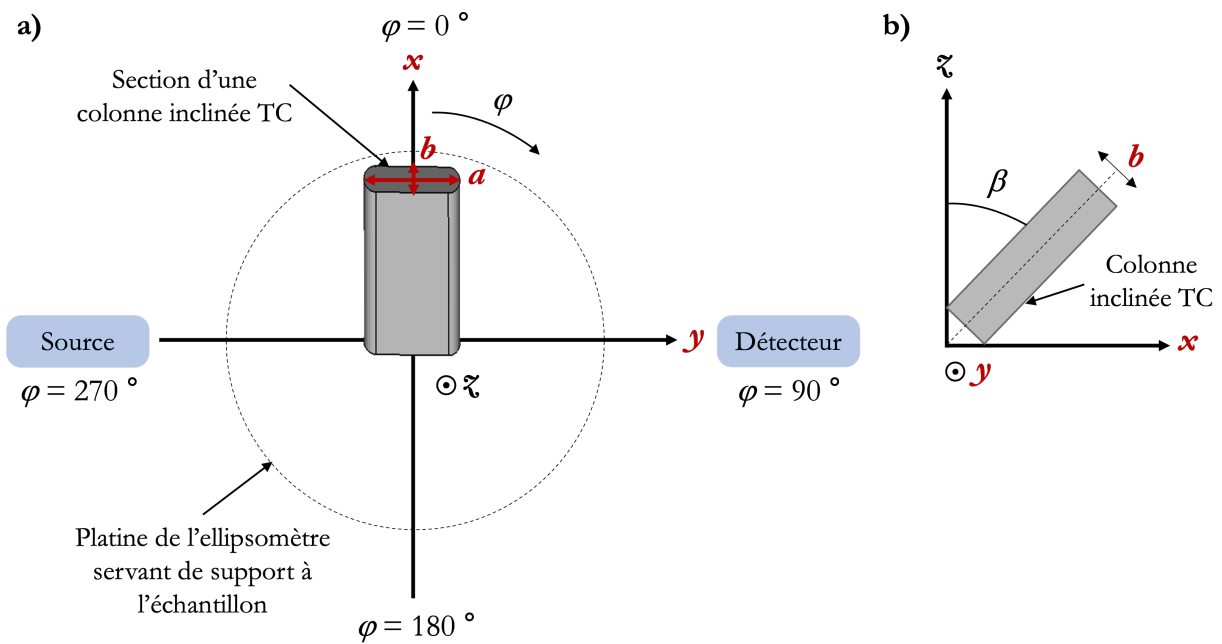
$$M = \begin{pmatrix} 1 & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ --- & --- & --- & --- \end{pmatrix} \quad (\text{III.36})$$

Les coefficients des matrices mesurés dépendent directement des propriétés optiques du matériau tels que l'indice de réfraction et l'épaisseur du film. Comme pour l'ellipsométrie classique, la détermination de l'ensemble des propriétés optiques d'un échantillon anisotrope à partir des coefficients de la matrice de Mueller n'est pas directe. Elle nécessite la confrontation des données expérimentales à un modèle optique prédéfini (Fig.III.18). Comme pour l'ellipsométrie standard, une mesure en ellipsométrie Mueller se fait à plusieurs angles d'incidence  $\theta$ . Dans le cas de films minces anisotropes, cette mesure est également effectuée à plusieurs angles azimutaux  $\varphi$ , angle de rotation de l'échantillon autour de sa normale (Fig.III.20).

Dans le domaine UV-Visible-proche IR, les mesures ellipsométriques de telles couches ont été réalisées selon plusieurs angles d'incidence  $\theta$ , de  $55^\circ$  à  $75^\circ$  par pas de  $10^\circ$ , et à de nombreux angles de rotation azimutale  $\varphi$ , de  $0^\circ$  à  $180^\circ$  par pas de  $15^\circ$ , avec un temps d'acquisition de 20s (analyse complète de mesure : environ 105 min).

#### 6.1.3 Matrices de Mueller en réflexion : symétries de l'échantillon

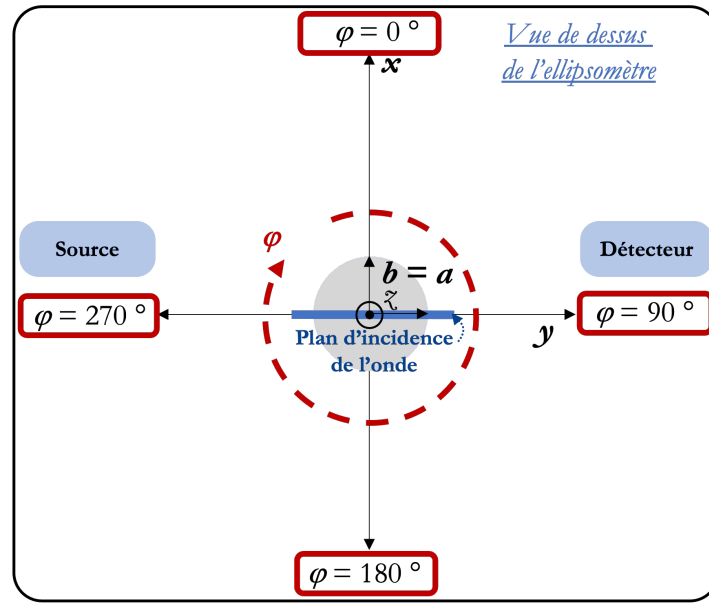
Avant d'étudier quantitativement les données ellipsométriques, une simple visualisation de la matrice de Mueller de l'échantillon analysé donne directement des informations qualitatives sur la nanostructure des films élaborés. Pour cela, l'orientation dans l'espace de l'échantillon lors des mesures ellipsométriques doit être précisée (Fig.III.21).



**Figure III.21** – (a) Vue de dessus de l'ellipsomètre : convention sur l'orientation dans l'espace de l'échantillon lors des mesures ellipsométriques (cas d'une colonne inclinée TC) (b) Vue schématique de côté

De manière arbitraire, la plus petite dimension latérale des colonnes TC est orientée suivant l'axe  $x$  choisi comme origine des angles  $\varphi$ . L'axe  $y$  correspond à l'axe d'évasement naturel des nanostructures (Fig.III.21). Les échantillons élaborés respectent toujours cette condition :  $n_c > n_a > n_b$ . Dans cette géométrie, l'indice  $n_y$  correspondra donc toujours à  $n_a$ .

Une simple visualisation de cette matrice de Mueller (cf. ellipsométrie Mueller, III.6.1.2) fournit directement des informations sur la géométrie et les symétries de l'échantillon, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un modèle optique. Il est ainsi possible de vérifier l'orientation des nanostructures élaborées une fois la mesure ellipsométrique effectuée, *i.e.* avant traitement de données. Pour cela, il faut savoir que les huit coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller sont nuls lorsque le plan d'incidence de l'onde lumineuse est plan de symétrie de l'échantillon (Fig.III.22) [51, 52].



**Figure III.22** – Symétries de révolution d’un matériau isotrope ou anisotrope uniaxe, d’axe optique perpendiculaire à la surface de l’échantillon. Le plan d’incidence de l’onde est représenté en bleu. Les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller sont nuls pour tous les angles  $\varphi$

Un matériau isotrope possède une infinité d’axes de symétrie. Les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller sont donc nuls quelle que soit la valeur de l’angle  $\varphi$  (Fig.III.22). Cette matrice s’écrira de manière schématique [53] :

$$M_{isotrope} = \begin{pmatrix} - & - & 0 & 0 \\ - & - & 0 & 0 \\ 0 & 0 & - & - \\ 0 & 0 & - & - \end{pmatrix} \quad (\text{III.37})$$

Où – signifie une valeur non nulle.

Dans le cas de matériaux anisotropes d’orientation quelconque, le plan d’incidence de l’onde n’est plus, de manière générale, plan de symétrie de l’échantillon. Les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller ne sont alors plus nuls. De manière schématique, la matrice de Mueller s’écrira :

$$M_{anisotrope} = \begin{pmatrix} - & - & - & - \\ - & - & - & - \\ - & - & - & - \\ - & - & - & - \end{pmatrix} \quad (\text{III.38})$$

Cependant, pour des valeurs particulières de l'angle  $\varphi$ , le plan d'incidence peut être dans un plan de symétrie d'un échantillon anisotrope. Une matrice de Mueller identique à celle de l'Équation III.37 sera alors retrouvée. Ces valeurs particulières de l'angle  $\varphi$  sont appelées "positions pseudo-isotropes" et nous verrons dans le chapitre IV, que ces positions particulières sont extrêmement intéressantes pour décrire et classer de manière qualitative les différentes nanostructures élaborées.

Pour résumer, grâce à une étude qualitative à  $\varphi$  variable, l'orientation et la géométrie des nanostructures est déjà globalement connue et justifiée avant traitement de données.

### 6.1.4 Matrices de Mueller en transmission en incidence normale

D'un point de vue classique, la meilleure géométrie d'ellipsomètre permettant de caractériser finement les échantillons est la réflexion. Depuis dix-huit mois environ, l'activité de notre équipe de recherche s'est orientée vers l'étude des propriétés anisotropes des matériaux OAD pour des applications "polariseurs", qu'ils soient rectilignes ou circulaires. Ces travaux sont au cœur des travaux de thèse d'Etienne Panchout (2021-2024). Pour ma part, un des objectifs de mon travail de fin de thèse a été de démontrer la simple faisabilité de tels polariseurs *via* la technique OAD. Ce travail de thèse, présenté au chapitre V.2 et V.3, a nécessité un accès le plus simple possible aux propriétés de biréfringence et de dichroïsme des matériaux élaborés. Cet accès est possible grâce à l'analyse des matrices de Mueller mesurées en transmission en incidence normale. Notre équipe s'est donc munie d'un dispositif adapté à ce type de mesures et implémenté sur notre ellipsomètre visible M-2000 classiquement utilisé en réflexion.

Les matrices de Mueller en transmission donnent des informations intéressantes sur les biréfringences et dichroïsme quelle que soit le type de polarisation : rectiligne ou circulaire. Dans ce manuscrit, cette technique ne sera utilisée qu'au niveau des filtres circulaires (cf. le chapitre V.3) et sa description sera donc réduite à ce seul cadre. Pour faciliter la compréhension de cette étude, nous avons fait le choix de regrouper la globalité de l'étude dans le chapitre V.3. Il regroupera donc les éléments de base de la polarisation circulaire, les techniques utilisées, leur interprétation, et la discussion des résultats.

## 6.2 Spectrophotométrie

### 6.2.1 Principe

La spectrophotométrie est l'étude de l'intensité lumineuse réfléchie et/ou transmise par un matériau en fonction de la longueur d'onde. Pour la mesurer, une source lumineuse polychromatique éclaire

l'échantillon avec une intensité  $I_0(\lambda)$ . À l'aide d'un photodétecteur, l'intensité transmise  $I_T(\lambda)$  et/ou réfléchie  $I_R(\lambda)$  est ensuite mesurée. La transmittance et la réflectance de l'échantillon sont alors données respectivement par :

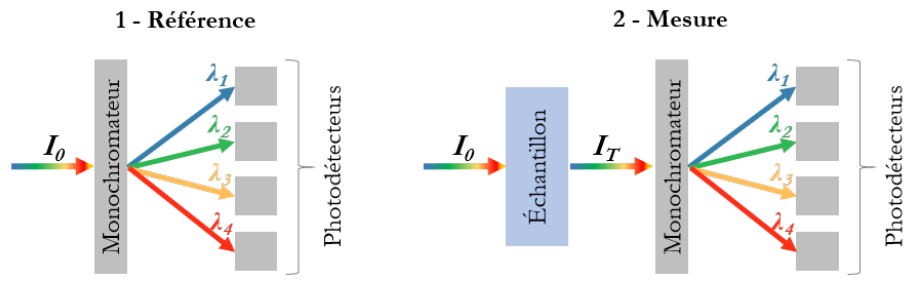
$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \text{ et } R(\lambda) = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (\text{III.39})$$

Dans le domaine du visible étendu [200 nm - 2000 nm], les mesures de transmittance et de réflectance ont été réalisées dans des géométries schématisées en Figure III.23 à l'aide du spectromètre Cary VARIAN 5000 de Agilent Technologies. Un polariseur rectiligne en sortie de source a permis d'effectuer des mesures de transmittance ( $T_s, T_p$ ) et de réflectance ( $R_s, R_p$ ) polarisées. Ces dernières pourront être utilisées pour les calculs de la transmittance  $T$  et de la réflectance  $R$  en lumière non polarisée tels que :

$$T = \frac{T_s + T_p}{2} \quad (\text{III.40})$$

$$R = \frac{R_s + R_p}{2} \quad (\text{III.41})$$

a) Transmission



b) Réflexion

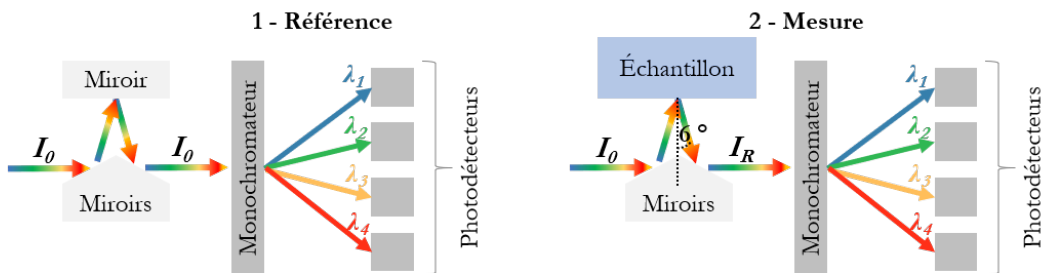


Figure III.23 – Schéma de principe de mesure par spectrophotométrie visible (a) en transmission et (b) en réflexion

Contrairement à l'ellipsométrie, les techniques photométriques nécessitent la connaissance de l'intensité incidente  $I_0$ , souvent source d'erreurs. Toutefois, il est difficile en ellipsométrie de caractériser des coefficients d'absorption  $\alpha$  inférieurs à  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ ) [28]. Les mesures de photométrie et notamment de transmittance sont dans ce cas plus adaptées. Des mesures de transmittance et de réflectance permettent également de déterminer précisément les pertes optiques  $P$  dues à l'absorption

$A(\lambda)$  et/ou à la diffusion  $D(\lambda)$  par la relation suivante :

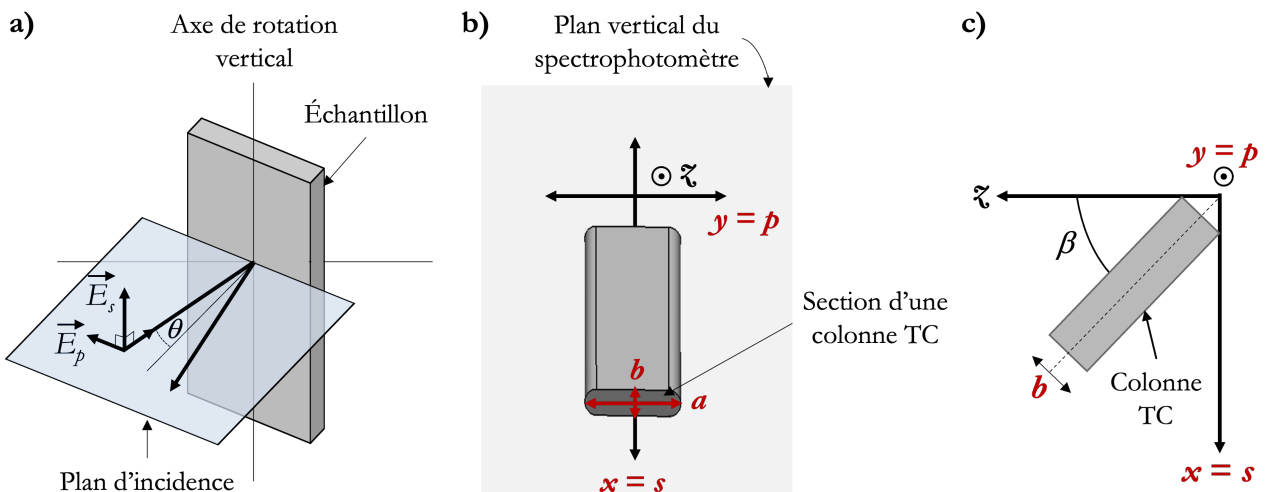
$$P = A(\lambda) + D(\lambda) = 1 - (T(\lambda) + R(\lambda)) \quad (\text{III.42})$$

Le spectromètre utilisé mesure la réflectance à un angle d'incidence de  $6^\circ$ . De ce fait, les valeurs de transmittance ont également été mesurées à un angle d'incidence de  $6^\circ$  afin de déterminer les pertes optiques à un unique angle d'incidence.

Les mesures de photométrie peuvent être considérées comme des mesures directes puisqu'il est possible d'avoir directement accès à la transmittance, à la réflectance ou encore à l'absorption de l'échantillon analysé. Toutefois, de telles mesures ne permettent pas d'accéder directement à l'optique des couches minces étudiées. Selon les échantillons et leur complexité, il est parfois nécessaire de simuler les modèles sur différents types de mesures optiques. Il est par exemple important pour des échantillons absorbants, d'associer aux mesures d'ellipsométrie des mesures de spectrophotométrie et ce pour quantifier finement l'absorption [9].

### 6.2.2 Position des échantillons

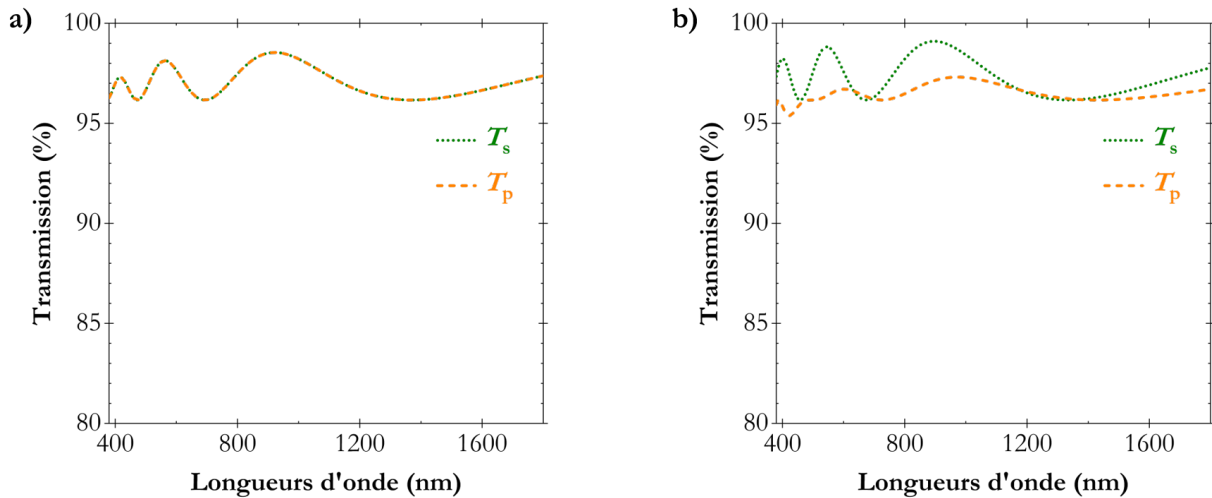
Le spectrophotomètre utilisé peut mesurer la transmission (et la réflexion) selon la composante  $s$  ou  $p$  du champ électrique  $\vec{E}$ . Ces directions  $s$  et  $p$  ne peuvent être précisées qu'après avoir défini le plan d'incidence ; plan d'incidence qui ne peut être défini que lorsque l'angle d'incidence est non nul. La géométrie en réflexion du spectrophotomètre utilisé dans cette thèse est illustrée Figure III.24.a.



**Figure III.24** – (a) Géométrie du spectrophotomètre utilisé en réflexion ( $\theta = 6^\circ$ ) (b) Orientation des matériaux anisotropes élaborés : vue de face du spectrophotomètre utilisé en transmission indiquant les directions des axes  $s$  et  $p$  (c) Vue de côté

L'axe de rotation de l'échantillon est vertical et le plan d'incidence est horizontal (Fig.III.24.a). La composante  $s$  (perpendiculaire au plan d'incidence) sera par conséquent verticale et la composante  $p$  horizontale. Il est impossible de définir un plan d'incidence pour une incidence normale ( $\theta = 0^\circ$ ), il est donc impossible de définir les directions  $s$  et  $p$ . Toutefois, ces directions seront utilisées dans cette thèse et la convention établie en incidence oblique sera gardée : la composante  $s$  sera verticale et la composante  $p$  horizontale. Les transmissions  $T_s$  (polarisation  $s = x$ ) et  $T_p$  (polarisation  $p = y$ ) seront très souvent évoquées mais pour pouvoir les discuter, il faut connaître l'orientation de nos matériaux anisotropes par rapport à ces deux directions. Comme pour les matrices de Mueller, la plus petite dimension latérale des colonnes TC sera orientée suivant l'axe  $x (= s)$ . Par conséquent, l'axe d'évasement naturel des colonnes sera suivant l'axe  $y (= p)$  (Fig.III.24.b et Fig.III.24.c). On retrouve donc  $n_y = n_p = n_a$ .

Les mesures photométriques en transmission donnent des informations sur la nature optique de l'échantillon analysé. Un matériau isotrope se caractérise par  $T_s = T_p$  (Fig.III.25.a) et un matériau anisotrope se caractérise le plus souvent par  $T_s \neq T_p$  (Fig.III.25.b).



**Figure III.25** – Simulations photométriques en transmission polarisée d'une couche de  $\text{TiO}_2$  de 500 nm d'épaisseur sur un substrat en verre bas indice type BK7 sur un dioptre en incidence normale (a) cas d'une couche poreuse isotrope, (b) cas d'une couche poreuse anisotrope

### 6.3 Pertes optiques

Les pertes optiques comprennent les pertes d'intensité par absorption et les pertes d'intensité par diffusion. En l'absence de sphère d'intégration, il n'est pas possible par mesures spectrophotométriques ou ellipsométriques de discriminer les pertes dues à l'absorption de celles dues à la diffusion.



Pour le domaine du visible étendu, l'absorption provient des défauts du matériau et de la proximité spectrale avec son gap optique. Cette absorption est mesurée au préalable sur un échantillon dense (non diffusant). Les pertes optiques supplémentaires mesurées sur les films nanostructurés, sont ensuite supposées uniquement dues à la diffusion. La simulation de l'absorption peut être effectuée à partir de la partie imaginaire de l'indice optique complexe du matériau *via* le coefficient d'extinction  $k$  (cf. le modèle de Cauchy, III.5.1.4).

Plusieurs approches sont envisagées pour étudier la diffusion. D'un point de vue expérimental, la diffusion  $D$  est estimée à partir des pertes optiques mesurées par spectrophotométrie ( $D = 1 - (R + T + A)$ ). D'un point de vue théorique, la diffusion est évaluée par un calcul d'éléments finis (cf. simulation de la diffusion par FDTD<sup>®</sup>, V.4.3.2).

Les modèles EMA ou ABEMA précédemment décrits sont valides dans le cadre du régime quasi statique, pour lequel les longueurs d'onde sont supérieures aux dimensions des structures [41]. Lorsque les dimensions latérales des structures en surface deviennent non négligeables par rapport à la longueur d'onde, une partie de la lumière incidente est diffusée. Pour le domaine du visible, l'ensemble des pertes optiques qui ne proviennent pas de l'absorption est considéré comme des pertes par diffusion. La lumière diffuse (transmise ou réfléchi) est définie comme étant la partie incohérente du faisceau incident [54]. La lumière directement transmise ou réfléchi, de façon cohérente, est appelée spéculaire. L'intensité diffuse  $I_{diff}$  est alors définie par :

$$\frac{I_{diff}}{I_0} = 1 - \frac{I_{cohérente}}{I_0} \quad (\text{III.43})$$

Où  $I_0$  représente l'intensité incidente de la lumière.

Contrairement aux faisceaux spéculaires, la diffusion se fait selon un angle solide. La lumière diffusée génère des pertes optiques ou des dégradations de la netteté de l'image transmise qu'il faut éviter pour des applications optiques [55]. Dans cette thèse, la diffusion de couches minces nanostructurées de dioxyde de titane a principalement été étudiée (cf. chapitre IV.4).

### Conclusion

Nous donnons dans cette conclusion les principaux éléments facilitant la compréhension des deux chapitres suivants dédiés à l'analyse des résultats.

La propagation des ondes (direction de propagation, états de polarisation, indice de réfraction attaché à chaque état) dans un matériau diélectrique peut être décrite à partir de calculs et de constructions réalisés à partir de l'ellipsoïde des indices.

L'ellipsoïde des indices est une sphère de rayon  $n$  pour un milieu isotrope. Tous les états de polarisation  $y$  sont permis et sont attachés à un même indice  $n$ . C'est la raison pour laquelle la polarisation d'une onde reste inchangée après traversée d'un milieu isotrope. Le spectre de transmission mesuré sur ce type de matériau est donc indépendant de la direction de polarisation de l'onde incidente.

Dans le cas d'un milieu anisotrope biaxe, les trois axes principaux de l'ellipsoïde des indices sont  $n_a \neq n_b \neq n_c$  et c'est la valeur de ces indices ainsi que l'orientation des axes principaux qui gouvernent la propagation dans ce type de milieu. Dans le cas général, et contrairement au milieu isotrope, seuls deux états de polarisation sont "autorisés" à se propager dans un matériau anisotrope. Ces états sont perpendiculaires entre eux et leur direction définit les lignes neutres du milieu. Un indice de réfraction différent est alors attribué à chacune de ces lignes neutres. Les transmissions polarisées dans chacune de ces directions sont différentes car les indices attachés à chacune (calculés à partir de l'ellipsoïde des indices) sont différents.

La technique de caractérisation la plus importante de la thèse est l'ellipsométrie spectroscopique qui analyse la matrice de passage transformant un état de polarisation incident en un état de polarisation réfléchi (ou plus anecdotiquement transmis).

Dans le cas de l'ellipsométrie standard réservée aux matériaux isotropes, ces états de polarisation sont caractérisés par des vecteurs de Jones. Dans le cas de l'ellipsométrie *via* les matrices de Mueller réservée aux matériaux anisotropes, ces états de polarisation sont caractérisés par des vecteurs de Stokes. Ces vecteurs de Stokes qui définissent de manière globale les états de polarisation (polarisé, partiellement polarisé, non polarisé) seront également utilisés dans le paragraphe V.3.

L'ellipsométrie n'est pas une mesure directe et l'accès aux caractéristiques optiques et géométriques de l'empilement ne peut se faire qu'en confrontant les mesures à celles issues d'un empilement optique théorique. L'ellipsométrie permet d'accéder aux lois de dispersion de l'échantillon suivant

les différentes directions (anisotropie des couches) et à différentes grandeurs telles que l'épaisseur, la porosité (et / ou plus anecdotiquement aux propriétés de biréfringences et dichroïsmes). Les lois de dispersion propres aux matériaux denses et utilisées au cours de nos travaux sont décrites (modèle de Lorentz, Cauchy, Tauc-Lorentz). Cependant, étant donné le caractère poreux des films ultérieurement étudiés, des théories de milieu effectif ont dues être utilisées et donc exposées (modèle de Bruggeman isotrope ou anisotrope ABEMA).

La spectrophotométrie sera assez souvent utilisée dans cette thèse notamment pour la mesure des transmissions polarisées. Selon les cas, cette technique pourra être employée i) pour consolider un modèle optique issu de l'ellipsométrie ii) pour la mesure de performances visées dans cette thèse (*i.e.* antireflets ou filtres polarimétriques).

### Points clés

- La polarisation de l'onde donne l'indice du matériau.
- Trois types d'anisotropie optiques sont à distinguer : les matériaux isotropes ( $n_a = n_b = n_c$ ), les matériaux anisotropes uniaxes isotropes dans le plan ( $n_a = n_b \neq n_c$ ) et les matériaux anisotropes biaxes ( $n_a \neq n_b \neq n_c$ ).
- Une lumière incidente non polarisée ne génère que deux états de polarisation suivant les deux lignes neutres de la couche.
- L'ellipsométrie permet d'accéder aux propriétés optiques de l'échantillon (lois de dispersion ( $n$  &  $k$ ), épaisseur, porosité, anisotropie, gradient).
- L'ellipsométrie standard est utilisée pour caractériser les couches denses et isotropes. L'ellipsométrie Mueller permet une caractérisation optique complète des matériaux anisotropes.
- Avant traitement de données, une simple visualisation de cette matrice de Mueller en réflexion fournit directement des informations sur la nanostructure des films étudiés.
- Les matrices de Mueller en transmission apportent des informations intéressantes sur les biréfringences et dichroïsmes de l'échantillon étudié.
- L'analyse des données ellipsométriques n'est possible qu'en confrontant les mesures à celles issues d'un modèle optique : Cauchy pour  $\text{SiO}_2$  et Tauc-Lorentz pour  $\text{TiO}_2$ .
- Le modèle de Bruggeman anisotrope ABEMA fournit des données géométriques des inclusions.
- Dans le cas de mélanges impliquant des inclusions de dimensions importantes par rapport à la longueur d'onde, le phénomène de diffusion est à prendre en compte.
- La spectrophotométrie permet de déterminer la transmission, la réflexion et les pertes optiques (diffusion plus absorption) d'un échantillon.

---

## Bibliographie

- [1] M. Losurdo and K. Hingerl, *Ellipsometry at the Nanoscale*. Springer, 2013.
- [2] P. Cormier, T. V. Son, J. Thibodeau, A. Doucet, V.-V. Truong, and A. Haché, “Vanadium dioxide as a material to control light polarization in the visible and near infrared,” *Optics Communications*, vol. 382, pp. 80–85, 2017.
- [3] P. Ouseph, K. Driver, and J. Conklin, “Polarization of light by reflection and the brewster angle,” *American Journal of Physics*, vol. 69, no. 11, pp. 1166–1168, 2001.
- [4] T. Scharf, *Polarized light in liquid crystals and polymers*. John Wiley & Sons, 2007.
- [5] B. J. Thompson, D. Goldstein, and D. H. Goldstein, *Polarized Light, Revised and Expanded*. CRC Press, 2003.
- [6] S. Huard, *Polarization of light*. 1997.
- [7] E. Collett, “Field guide to polarization,” Spie Bellingham, WA, 2005.
- [8] C.-W. Chang, K.-M. Chen, and J. Qian, “Nondestructive measurements of complex tensor permittivity of anisotropic materials using a waveguide probe system,” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 44, no. 7, pp. 1081–1090, 1996.
- [9] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [10] G. E. Jellison Jr, M. A. McGuire, L. A. Boatner, J. D. Budai, E. D. Specht, and D. J. Singh, “Spectroscopic dielectric tensor of monoclinic crystals:  $\text{CdWO}_4$ ,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 19, p. 195439, 2011.
- [11] B. E. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, 2019.
- [12] K. Cooper, G. Pickrell, and A. Wang, “On-line self-calibrating single crystal sapphire optical sensor instrumentation for accurate and reliable coal gasifier temperature measurement,” tech. rep., Virginia Polytechnic Institute and State University (US), 2003.
- [13] S. Dinakaran, S. Verma, S. J. Das, G. Bhagavannarayana, S. Kar, and K. Bartwal, “Determination of crystalline perfection, optical indicatrix, birefringence and refractive-index homogeneity of ZTS crystals,” *Applied Physics B*, vol. 103, no. 2, pp. 345–349, 2011.
- [14] Q. Bian, Z. Yang, L. Dong, S. Pan, H. Zhang, H. Wu, H. Yu, W. Zhao, and Q. Jing, “First principle assisted prediction of the birefringence values of functional inorganic borate materials,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 44, pp. 25651–25657, 2014.
- [15] G. P. Misson, “The theory and implications of the biaxial model of corneal birefringence,” *Ophthalmic and Physiological Optics*, vol. 30, no. 6, pp. 834–846, 2010.

- [16] L. Rao, Z. Ge, and S.-T. Wu, “Viewing angle controllable displays with a blue-phase liquid crystal cell,” *Optics Express*, vol. 18, no. 3, pp. 3143–3148, 2010.
- [17] M. Gartner, M. Stoica, M. Nicolescu, and H. Stroescu, “The ellipsometry versatility in the study of sol-gel films,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 98, no. 1, pp. 1–23, 2021.
- [18] C. Hernández-Rodríguez and A. B. Fragoso-López, “Comment on “Refractive indices of biaxial crystals evaluated from the refractive indices ellipsoid equation”,” *Optics & Laser Technology*, vol. 55, pp. 1–5, 2014.
- [19] A. W. Domanski, R. Cieslak, M. A. Karpierz, D. Budaszewski, and T. R. Wolinski, “Efficiency of second harmonic generation for partially coherent light in anisotropic crystals,” *Central European Journal of Physics*, vol. 6, no. 3, pp. 628–633, 2008.
- [20] A. Lipson, S. G. Lipson, and H. Lipson, *Optical physics*. Cambridge University Press, 2010.
- [21] F. Treussart, *Cours d’optique anisotrope*. 2008.
- [22] A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, and C. Weder, “Polarizing energy transfer in photoluminescent materials for display applications,” *Nature*, vol. 392, no. 6673, pp. 261–264, 1998.
- [23] Z. Ge, M. Jiao, R. Lu, T. X. Wu, S.-T. Wu, W.-Y. Li, and C.-K. Wei, “Wide-view and broadband circular polarizers for transmissive liquid crystal displays,” *Journal of Display Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 129–138, 2008.
- [24] B. Quan, X. Liang, G. Ji, Y. Cheng, W. Liu, J. Ma, Y. Zhang, D. Li, and G. Xu, “Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: review and perspective,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 728, pp. 1065–1075, 2017.
- [25] M. Maglione and R. Decourt, “Matériaux diélectriques,” *Techniques de l’Ingénieur*, vol. 33, 2010.
- [26] L. Comparon, *Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés*. PhD thesis, Paris, Institut de physique du globe, 2005.
- [27] M. Schubert, *Infrared ellipsometry on semiconductor layer structures: phonons, plasmons, and polaritons*, vol. 209. Springer Science & Business Media, 2004.
- [28] H. Fujiwara and R. W. Collins, *Spectroscopic ellipsometry for photovoltaics*, vol. 1. Springer, 2018.
- [29] G. Jellison Jr and F. Modine, “Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 3, pp. 371–373, 1996.

- [30] M. Di, E. Bersch, A. C. Diebold, S. Consiglio, R. D. Clark, G. J. Leusink, and T. Kaack, “Comparison of methods to determine bandgaps of ultrathin HfO<sub>2</sub> films using spectroscopic ellipsometry,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 29, no. 4, p. 041001, 2011.
- [31] K.-E. Peiponen, V. Lucarini, E. Vartiainen, and J. Saarinen, “Kramers-kronig relations and sum rules of negative refractive index media,” *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 41, no. 1, pp. 61–65, 2004.
- [32] D. Patel, D. Shah, J. Hilfiker, and M. Linford, “A Tutorial on Spectroscopic Ellipsometry (SE), 5. Using the Tauc-Lorentz and Cody-Lorentz Models to Describe the Absorption features of Amorphous Silicon (a-Si),” *Vacuum Technology & Coating (September)*, 2019.
- [33] J. Li, S.-T. Wu, S. Brugioni, R. Meucci, and S. Faetti, “Infrared refractive indices of liquid crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 7, p. 073501, 2005.
- [34] D. Schmidt, E. Schubert, and M. Schubert, “Generalized ellipsometry characterization of sculptured thin films made by Glancing Angle Deposition,” in *Ellipsometry at the Nanoscale*, pp. 341–410, Springer, 2013.
- [35] L. A. Golovan, V. Y. Timoshenko, and P. K. Kashkarov, “Optical properties of porous-system-based nanocomposites,” *Physics-Uspekhi*, vol. 50, no. 6, p. 595, 2007.
- [36] R. W. Boyd, R. J. Gehr, G. L. Fischer, and J. Sipe, “Nonlinear optical properties of nanocomposite materials,” *Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A*, vol. 5, no. 5, p. 505, 1996.
- [37] C. Pecharromás and J. Iglesias, “Effective dielectric properties of packed mixtures of insulator particles,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 11, p. 7137, 1994.
- [38] R. Jansson and H. Arwin, “Selection of the physically correct solution in the n-media Bruggeman effective medium approximation,” *Optics Communications*, vol. 106, no. 4-6, pp. 133–138, 1994.
- [39] S. Giordano, P. Palla, and L. Colombo, “Effective permittivity of materials containing graded ellipsoidal inclusions,” *The European Physical Journal B*, vol. 66, no. 1, pp. 29–35, 2008.
- [40] D. Schmidt and M. Schubert, “Anisotropic Bruggeman effective medium approaches for slanted columnar thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 8, p. 083510, 2013.
- [41] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, and M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale*. John Wiley & Sons, 2014.

- [42] E. Garcia-Caurel, A. De Martino, J.-P. Gaston, and L. Yan, “Application of spectroscopic ellipsometry and Mueller ellipsometry to optical characterization,” *Applied Spectroscopy*, vol. 67, no. 1, pp. 1–21, 2013.
- [43] J. N. Hilfiker, C. L. Bungay, R. A. Synowicki, T. E. Tiwald, C. M. Herzinger, B. Johs, G. K. Pribil, and J. A. Woollam, “Progress in spectroscopic ellipsometry: Applications from vacuum ultraviolet to infrared,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 4, pp. 1103–1108, 2003.
- [44] H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*. William Andrew, 2005.
- [45] K. T. Cheung, Y. Foo, C. H. To, and J. A. Zapien, “Towards FDTD modeling of spectroscopic ellipsometry data at large angles of incidence,” *Applied Surface Science*, vol. 281, pp. 2–7, 2013.
- [46] J. Dong, Q.-H. Qin, and Y. Xiao, “Nelder–Mead optimization of elastic metamaterials *via* machine-learning-aided surrogate modeling,” *International Journal of Applied Mechanics*, vol. 12, no. 01, p. 2050011, 2020.
- [47] T. Tiwald, *Online Short Course, Session 6: IR-VASE® Data Acquisition and Analysis: Non-ideal samples and measurements, Applications Engineer*. 2020.
- [48] R. M. Azzam, N. M. Bashara, and S. S. Ballard, “Ellipsometry and polarized light,” *Physics Today*, vol. 31, no. 11, p. 72, 1978.
- [49] M. W. McCall, I. J. Hodgkinson, and Q. Wu, *Birefringent thin films and polarizing elements*. World Scientific, 2014.
- [50] E. Wolf, *Introduction to the Theory of Coherence and Polarization of Light*. Cambridge university press, 2007.
- [51] O. Arteaga, “Useful Mueller matrix symmetries for ellipsometry,” *Thin Solid Films*, vol. 571, pp. 584–588, 2014.
- [52] A. Laskarakis, S. Logothetidis, E. Pavlopoulou, and M. Gioti, “Mueller matrix spectroscopic ellipsometry: formulation and application,” *Thin Solid Films*, vol. 455, pp. 43–49, 2004.
- [53] D. Schmidt, E. Schubert, and M. Schubert, “Generalized ellipsometry characterization of sculptured thin films made by glancing angle deposition,” in *Ellipsometry at the Nanoscale*, pp. 341–410, Springer, 2013.
- [54] N. Sahraei, K. Forberich, S. Venkataraj, A. G. Aberle, and M. Peters, “Analytical solution for haze values of Aluminium-Induced Texture (AIT) glass superstrates for a-Si:H solar cells,” *Optics Express*, vol. 22, no. 101, pp. A53–A67, 2014.



- [55] S. Haghanifar, T. Gao, R. T. R. De Vecchis, B. Pafchek, T. D. Jacobs, and P. W. Leu, “Ultrahigh-transparency, ultrahigh-haze nanograss glass with fluid-induced switchable haze,” *Optica*, vol. 4, no. 12, pp. 1522–1525, 2017.



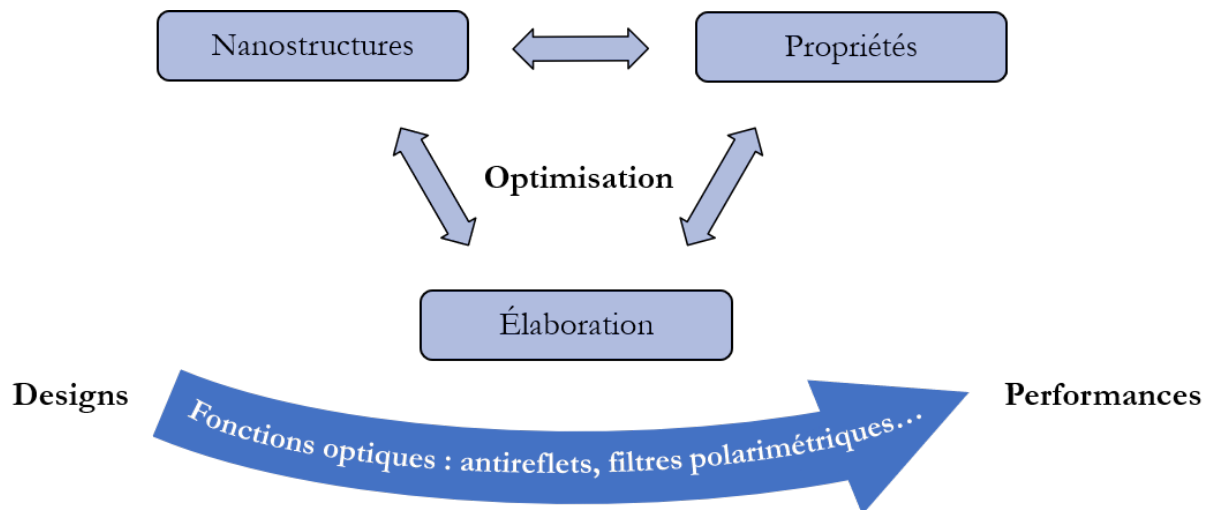
---

---

## Chapitre IV

---

Caractérisations optiques et morphologiques avancées des nanostructures élaborées par OAD



*"La persévérance est la noblesse de l'obstination", Adrien Decourcelle*



## Sommaire

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduction</b> . . . . .   | <b>144</b> |
| <b>1 Films denses à <math>\alpha = 0^\circ</math></b> . . . . .                           | <b>145</b> |
| <b>2 Films nanostructurés monocouches</b> . . . . .                                       | <b>148</b> |
| 2.1 Films TC . . . . .  | 148        |
| 2.1.1 Étude qualitative . . . . .   | 148        |
| 2.1.2 Étude quantitative . . . . .  | 151        |
| 2.1.3 Simulations photométriques . . . . .  | 154        |
| 2.2 Films ANC . . . . .   | 156        |
| 2.2.1 Étude qualitative . . . . .   | 156        |
| 2.2.2 Étude quantitative . . . . .  | 158        |
| 2.2.3 Simulations photométriques . . . . .  | 162        |
| 2.3 Films NC . . . . .  | 163        |
| 2.3.1 Étude qualitative . . . . .   | 163        |
| 2.3.2 Étude quantitative . . . . .  | 165        |
| 2.3.3 Simulations photométriques . . . . .  | 167        |
| 2.4 Films HC . . . . .  | 168        |
| <b>3 Empilement de ces nouvelles morphologies de nanostructures</b> . . . . .             | <b>173</b> |
| <b>4 Diffusion générée par les différentes architectures OAD</b> . . . . .                | <b>177</b> |
| 4.1 Mise en évidence . . . . .  | 177        |
| 4.2 Approche analytique des pertes optiques sur les quatre nanostructures . . . . .       | 179        |
| 4.3 Étude de la diffusion par éléments finis . . . . .                                    | 180        |
| 4.3.1 Principe de la FDTD <sup>®</sup> ( <i>Finite Difference Time Domain</i> ) . . . . . | 180        |
| 4.3.2 Simulation de la diffusion par FDTD <sup>®</sup> . . . . .                          | 183        |
| 4.3.3 Résultats des simulations FDTD <sup>®</sup> . . . . .                               | 184        |
| 4.4 Étude des paramètres influant sur la diffusion des hélices . . . . .                  | 186        |
| 4.4.1 Influence du volume d'objet élémentaire . . . . .                                   | 186        |
| 4.4.2 Influence des caractéristiques d'une hélice . . . . .                               | 188        |
| <b>Conclusion</b> . . . . .   | <b>190</b> |
| <b>Points clés</b> . . . . .  | <b>192</b> |
| <b>Bibliographie</b> . . . . .  | <b>193</b> |

### Introduction

L'implémentation *in situ* de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  et de la rotation azimutale  $\varphi$  du porte-échantillons sur les nouveaux moyens d'élaboration mieux instrumentés sont sources quasi-infinies de designs optiques nouveaux nécessitant des empilements multicouches complexes. Toutefois, pour qu'un design optique soit performant, la morphologie des objets nanométriques qui le compose doit être finement contrôlée, tout d'abord à l'échelle de la monocouche. Quelle que soit la fonction optique visée, un haut niveau de performance ne pourra donc être atteint qu'au prix d'un travail académique important permettant de dégager les corrélations les plus ténues entre d'une part les conditions de dépôt et les morphologies de nanostructures, et d'autre part entre ces morphologies de nanostructures et leurs propriétés optiques.

Ce chapitre a pour objectif de mieux appréhender la croissance des nanostructures élaborées par OAD et de corréler nanostructures et propriétés optiques, il n'est pas recherché ici de viser une fonction optique particulière. Des algorithmes de dépôt, décrivant l'évolution temporelle des deux principaux angles du porte-échantillons,  $\alpha$  et  $\varphi$ , ont été testés et quatre types de morphologies de nanostructures ont été obtenus puis finement caractérisés optiquement (spectrophotométrie, ellipsométrie spectroscopique, éléments finis) et microstructuralement (MEB). Il s'agit des colonnes inclinées TC, des colonnes verticales à sections circulaires NC, des hélices HC et des nanostructures fortement anisotropes ANC. Des structures présentant de fortes porosités, de l'ordre de 60%, et relativement épaisses, de l'ordre de 500 nm, ont volontairement été élaborées afin de mieux les visualiser en microscopie électronique à balayage. Un seul matériau, le dioxyde de titane, est considéré dans ce chapitre et sa forme dense est préalablement analysée (état de référence optique pour les lois de mélanges). Les deux premières parties de ce chapitre, IV.1 et IV.2, ont pour but de donner au lecteur une illustration claire de la corrélation / compréhension de l'analyse optique et morphologique.

Tout d'abord, chaque morphologie de nanostructures sera analysée de manière qualitative en ellipsométrie généralisée pour étudier leur symétrie. Cette étude sera complétée d'une analyse poussée par simulation *via* un modèle optique des éléments de la matrice de Muller expérimentale afin de déterminer les indices optiques des différentes architectures, leurs épaisseurs, leurs porosités, etc. Enfin, pour finaliser la finesse de l'analyse optique, les spectres de transmission de films nanostructurés de TiO<sub>2</sub> épais de chaque morphologie, d'environ de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (très sensible à la précision des indices, aux gradients, aux éventuelles pertes optiques par absorption et /ou

diffusion), sont systématiquement mesurés afin de mieux mettre en évidence les phénomènes photométriques mis en jeu (visualisation direct par exemple de l'anisotropie *via* la différence de mesure entre  $T_s$  et  $T_p$ ). Ces spectres de transmission permettront surtout de valider l'ensemble des paramètres extraits de l'ellipsométrie généralisée. Ce couplage entre l'ellipsométrie et la spectrophotométrie permettra d'atteindre le niveau de validation directement sur la propriété utile (transmission ou éventuellement réflexion optique).

Ce chapitre abordera ensuite dans la partie IV.3 un point crucial pour entrevoir et appréhender la réalisation des empilement multicouches pour l'optimisation des fonctions optiques : l'influence de la reprise de couche sur une couche déjà nanostructurée.

Enfin, la partie IV.4 conclut ce chapitre sur un point particulier avec la comparaison de la diffusion expérimentale et théorique des différentes morphologies de nanostructures élaborées. Comme noté dans le chapitre III.5.2.2, les dimensions nanométriques des structures élaborées peuvent générer de la diffusion néfaste à certaines performances optiques, notamment aux faibles longueurs d'onde. Aux objectifs précédemment cités, nous ajouterons donc l'étude de la diffusion de chacune des morphologies élaborée.

## 1 Films denses à $\alpha = 0^\circ$

Pour préciser les paramètres avec lesquels les échantillons ont été élaborés, la nomenclature suivante a été utilisée dans la suite du manuscrit :  $\text{TiO}_2_{60^\circ}_{124 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}}_{158 \text{ nm}}_{2 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}}$ . Cela signifie une monocouche de  $\text{TiO}_2$  déposée par évaporation avec un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  de  $60^\circ$ , une rotation de l'angle  $\varphi$  de  $124 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}$ , une épaisseur mesurée de  $158 \text{ nm}$  et une vitesse de dépôt de  $2 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . En outre, les indices de réfraction et les valeurs de biréfringence sont donnés à la longueur d'onde  $800 \text{ nm}$ .

La caractérisation des échantillons nanostructurés s'avère complexe et un préalable à l'analyse est la caractérisation du même matériau mais sous sa forme dense. Lors de chaque expérience, un échantillon dense (plan, élaboré à un angle  $\alpha$  de  $0^\circ$  et sans mouvements de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$ ) est placé dans le bâti d'évaporation afin d'étudier ses propriétés optiques. L'ellipsométrie standard est alors utilisée. Pour rappel, cette technique de caractérisation indirecte nécessite d'utiliser un modèle optique pour simuler les spectres ellipsométriques  $\Psi = f(\lambda)$  et  $\Delta = f(\lambda)$  expérimentaux, obtenus à différents angles d'incidence  $\theta$  (Fig.IV.1). Le meilleur accord entre ces spectres, théoriques et expérimentaux, conduit aux propriétés optiques de la couche mince analysée

(lois de dispersion  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$ , épaisseur, etc). La loi de dispersion de Tauc-Lorentz préalablement décrite dans la partie III.5.1.3 a été utilisée pour caractériser le  $\text{TiO}_2$  présentant un gap optique proche de la zone d'intérêt.

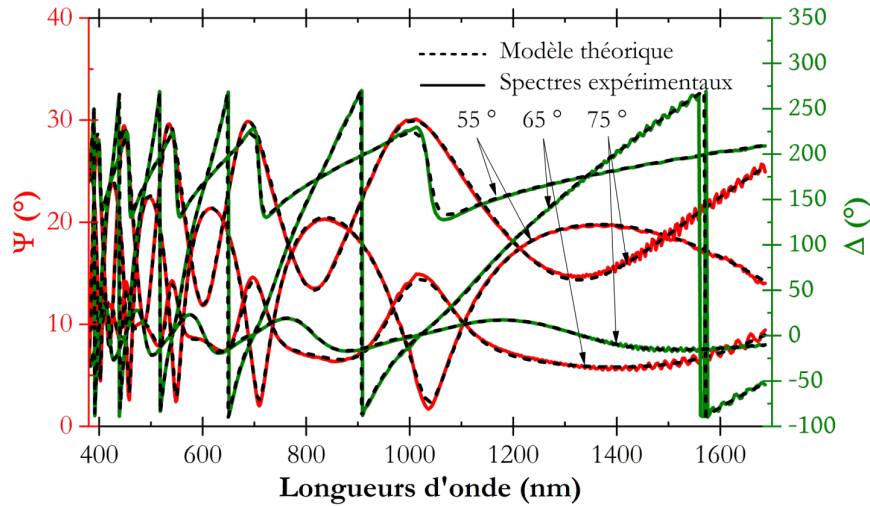


Figure IV.1 – Spectres  $\Psi = f(\lambda)$  et  $\Delta = f(\lambda)$  théoriques et expérimentaux obtenus en ellipsométrie standard pour le film dense  $\text{TiO}_2_{0^\circ_0 \text{ rev.} \mu\text{m}^{-1}_522 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$  selon plusieurs angles d'incidence

Dans le cas d'un film mince dense élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7, il est noté un très bon accord entre ces spectres ellipsométriques  $\Psi = f(\lambda)$  et  $\Delta = f(\lambda)$  théoriques (après simulation) et expérimentaux (Fig.IV.1), caractérisé par une MSE de 6. Ce matériau dense et isotrope de  $\text{TiO}_2$  a une épaisseur mesurée de 522 nm. Ses lois de dispersion  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  sont représentées à la Figure IV.2.

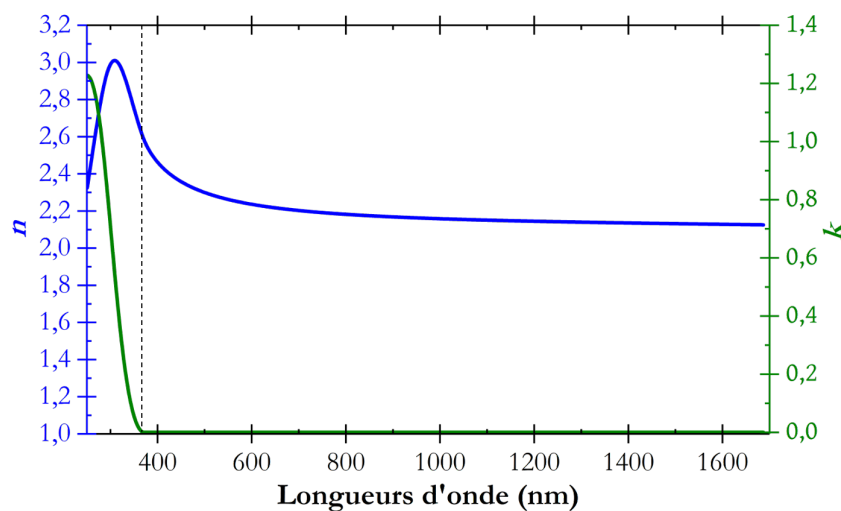
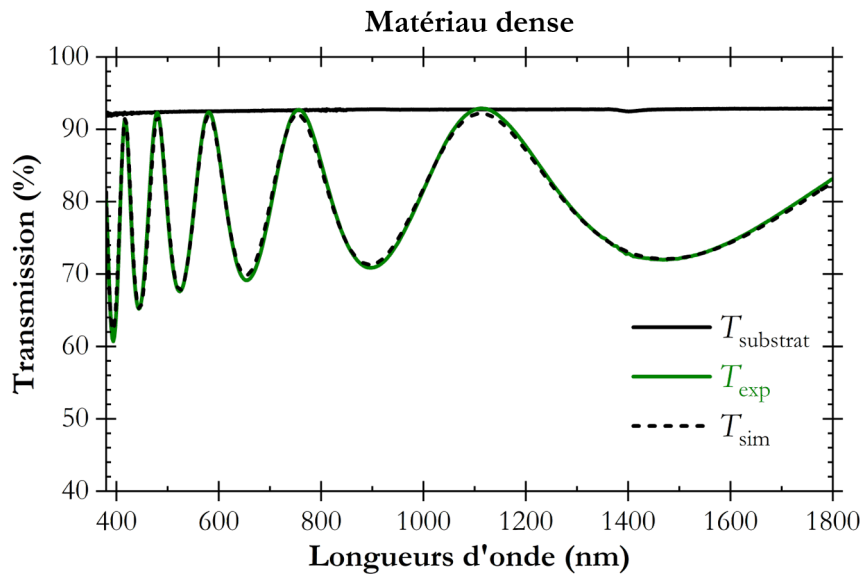


Figure IV.2 – Lois de dispersion  $n(\lambda)$  et  $k(\lambda)$  du film dense  $\text{TiO}_2_{0^\circ_0 \text{ rev.} \mu\text{m}^{-1}_522 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$



L'indice de réfraction de ce film mince vaut 2,17 à 800 nm (Fig.IV.2). L'ellipsoïde des indices est donc une sphère, caractéristique d'un système optique isotrope, de rayon  $n = n_x = n_y = n_z = 2,17$  (Fig.III.5.a) [1]. Il est également important de constater que le coefficient d'extinction  $k$  du film dense est nul pour des longueurs d'onde supérieures à 380 nm (Fig.IV.2), son gap optique se situant à 350 nm. La suite de l'étude a été limitée sur la partie transparente du  $\text{TiO}_2$ .

La transmission du modèle obtenu a été simulée *via* le logiciel de simulation optique CompleteEase<sup>®</sup> afin d'être comparée à celle obtenue expérimentalement par spectrophotométrie (Fig.IV.3).



**Figure IV.3** – Transmission expérimentale (en vert), transmission simulée (en traits pointillés noir) à partir du modèle ellipsométrique obtenu du film dense  $\text{TiO}_2_{0^\circ_0 \text{ rev. } \mu\text{m}^{-1}_522 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$  d'indice 2,17 et transmission expérimentale du substrat BK7 (en traits pleins noir), à un angle d'incidence de  $6^\circ$

La couche de  $\text{TiO}_2$  ayant un indice supérieur à celui du verre (resp. 2,17 et 1,52), elle conduit à une diminution de la transmission par rapport à celle du substrat nu. Le haut des oscillations, rejoignant la transmission du substrat nu, confirme que le film dense et isotrope de  $\text{TiO}_2$  n'absorbe pas ( $k = 0$ ) et ne présente pas de gradient d'indice en épaisseur sur la gamme spectrale [380 nm - 1800 nm].

## 2 Films nanostructurés monocouches

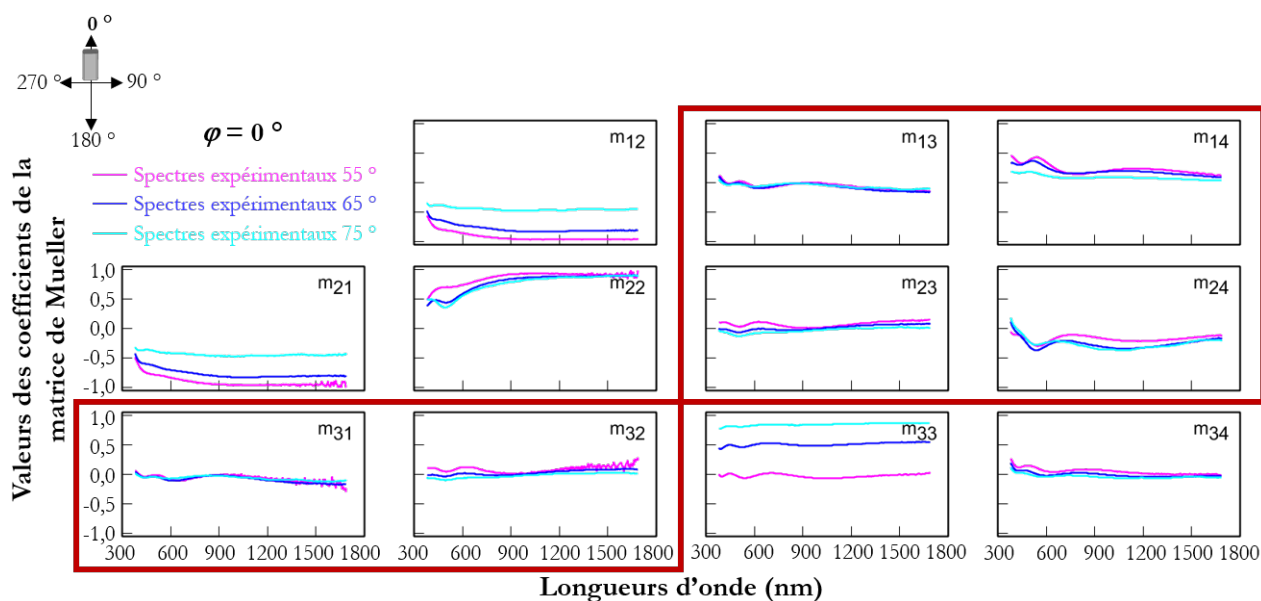
Chaque morphologie de nanostructures élaborée par OAD a été analysée de la même manière. Tout d'abord, avant traitement de données ellipsométriques, une étude qualitative des matrices de Mueller a été menée pour dégager des informations importantes sur la géométrie, l'orientation et les symétries des films étudiés. Puis, une étude quantitative a été réalisée. Après avoir caractérisé le matériau dense de  $\text{TiO}_2$  en ellipsométrie standard, le matériau nanostructuré, analysé en ellipsométrie Mueller, peut ensuite être étudié. Le modèle optique d'un tel matériau correspond au modèle optique du matériau dense auquel est rajouté le modèle structural des milieux effectifs de Bruggeman anisotrope (ABEMA) afin d'obtenir un mélange effectif, limité dans notre cas à deux matériaux, constitué du matériau dense (de  $\text{TiO}_2$  dans le cas présent) et de vide ( $n = 1$  et  $k = 0$ ), assimilé à la porosité. Cette étude quantitative a permis de dégager les propriétés opto-géométriques des couches élaborées, à savoir l'épaisseur du film, l'angle d'inclinaison  $\beta$  des nanostructures, la porosité, les indices optiques dans les trois directions de la couche  $n_a$ ,  $n_b$  et  $n_c$  ainsi que les valeurs de biréfringence dans le cas d'une incidence normale. Enfin, les spectres de transmission polarisée  $T_s$  et  $T_p$  ont été simulés à partir des données ellipsométriques de films nanostructurés de  $3\ \mu\text{m}$  d'épaisseur afin d'être comparés aux transmissions expérimentales. De tels films épais permettent de mieux mettre en évidence les phénomènes photométriques mis en jeu. Pour ce faire, la démarche suivante a été suivie. Une fois le modèle ABEMA rajouté au modèle optique du film dense, les lois de dispersion dans le repère échantillon  $n_a(\lambda)$ ,  $n_b(\lambda)$  et  $n_c(\lambda)$  ont permis de calculer les lois de dispersion dans le repère du laboratoire  $n_x(\lambda)$  et  $n_y(\lambda)$  (cf. les matériaux poreux et anisotropes, IV.5.2.2). Pour tester la fiabilité du modèle, la transmission d'une couche d'indice  $n_x(\lambda)$  (resp.  $n_y(\lambda)$ ) assimilée à la transmission  $T_s$  (resp.  $T_p$ ) a été confrontée à la transmission expérimentale.

### 2.1 Films TC

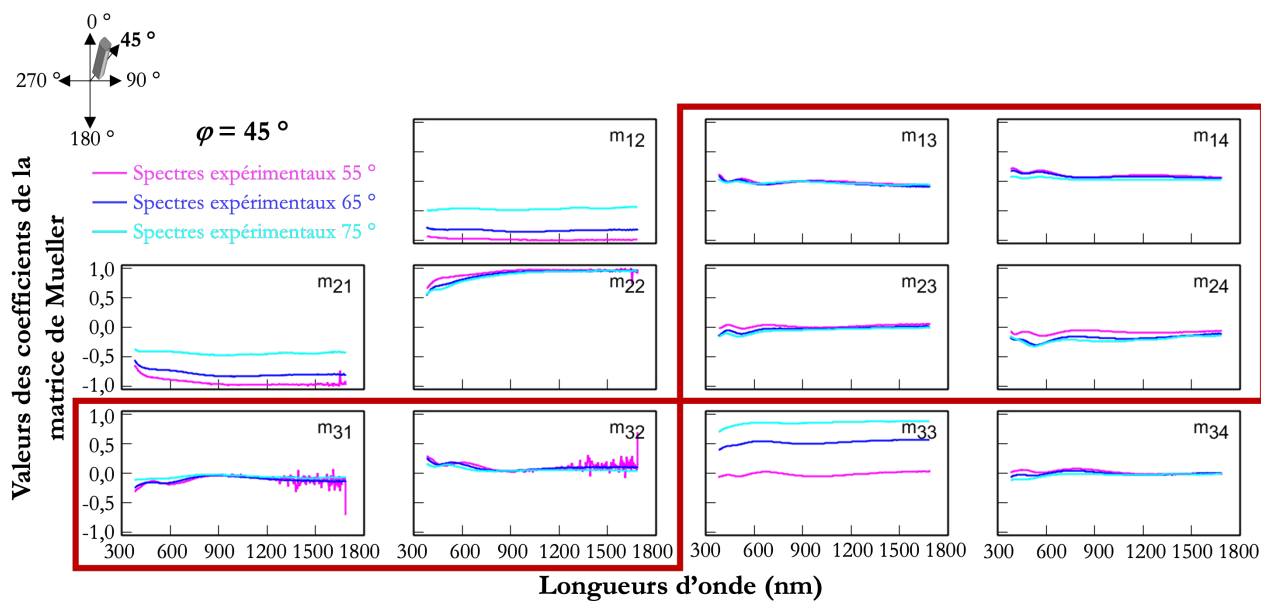
Le film TC de  $\text{TiO}_2$  étudié a été élaboré avec un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  de  $80^\circ$ , sans rotation en  $\varphi$ , avec une vitesse de dépôt de  $2\ \text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et une épaisseur visée de  $500\ \text{nm}$ .

#### 2.1.1 Étude qualitative

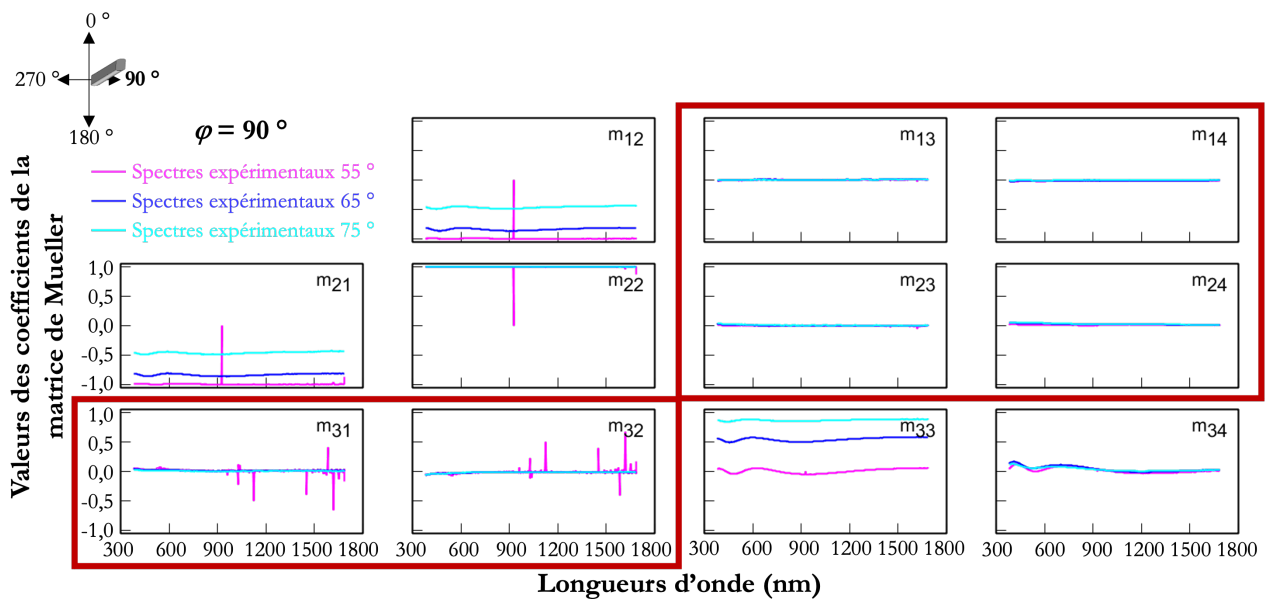
Avant l'ajustement des données ellipsométriques, les coefficients de la matrice de Mueller des films TC ont été étudiés de manière qualitative. Ils sont représentés sur les Figures IV.4, IV.5 et IV.6 pour un angle azimutal  $\varphi$ , angle de rotation de l'échantillon autour de sa normale, de  $0^\circ$ , de  $45^\circ$  et de  $90^\circ$  respectivement.



**Figure IV.4** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de  $\text{TiO}_2$  TC  $\text{TiO}_2_{80^\circ_0 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}_{401 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de  $0^\circ$

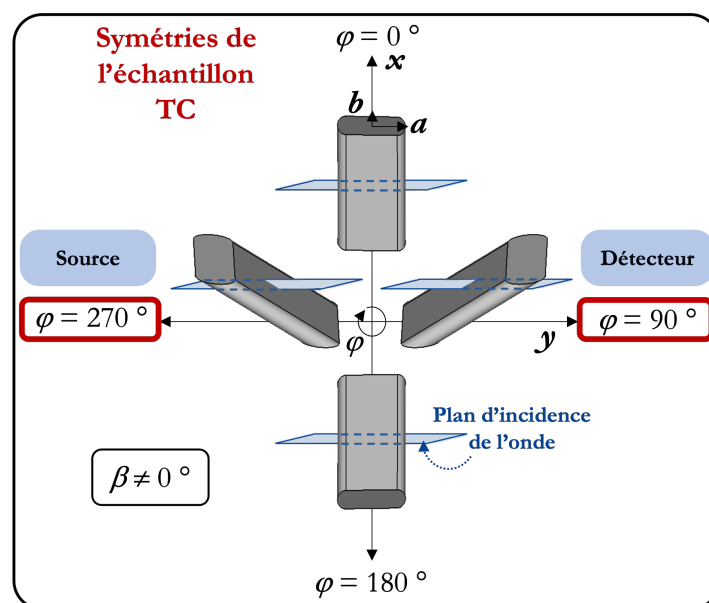


**Figure IV.5** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de  $\text{TiO}_2$  TC  $\text{TiO}_2_{80^\circ_0 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}_{401 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de  $45^\circ$



**Figure IV.6** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de  $\text{TiO}_2$  TC  $\text{TiO}_2_{80^\circ_0 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}_{401 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de  $90^\circ$

Sur chacune de ces Figures IV.4, IV.5 et IV.6, les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller (cf. ellipsométrie Mueller, III.6.1.2) sont encadrés en rouge. Dans le cas de films TC, il est constaté que deux valeurs de l'angle  $\varphi$  annulent ces termes hors-diagonaux sur l'intervalle  $[0; 2\pi]$ . Il s'agit des angles  $\varphi = 90^\circ$  (Fig.IV.6) et  $\varphi = 270^\circ$  (non montré par souci de concision). À ces positions particulières, appelées positions pseudo-isotropes, le plan d'incidence de l'onde est plan de symétrie de l'échantillon (Fig.IV.7).



**Figure IV.7** – Symétries des films TC. Le plan d'incidence de l'onde est représenté en bleu. Deux positions pseudo-isotropes annulent les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller :  $\varphi = 90^\circ$  et  $\varphi = 270^\circ$

Pour nos types de nanomatériaux, la présence de ces deux positions pseudo-isotropes,  $\varphi = 90^\circ$  et  $\varphi = 270^\circ$  (Fig.IV.7), témoigne de l'inclinaison des nanostructures élaborées par rapport à la normale au substrat [2]. Néanmoins, pour toutes les autres valeurs de l'angle  $\varphi$ , les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller sont globalement non nuls (Fig.IV.4 et Fig.IV.5), ce qui prouve l'anisotropie des couches nanostructurées élaborées. Grâce à une étude qualitative à angles  $\varphi$  variables, l'orientation et la géométrie des nanostructures sont donc déjà globalement connues et justifiées avant traitement quantitatif de données.

### 2.1.2 Étude quantitative

La Figure IV.8 représente les valeurs des coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentales (traits pleins) à une position non pseudo-isotrope  $\varphi = 180^\circ$  dans le cas du modèle ellipsométrique d'un film TC.

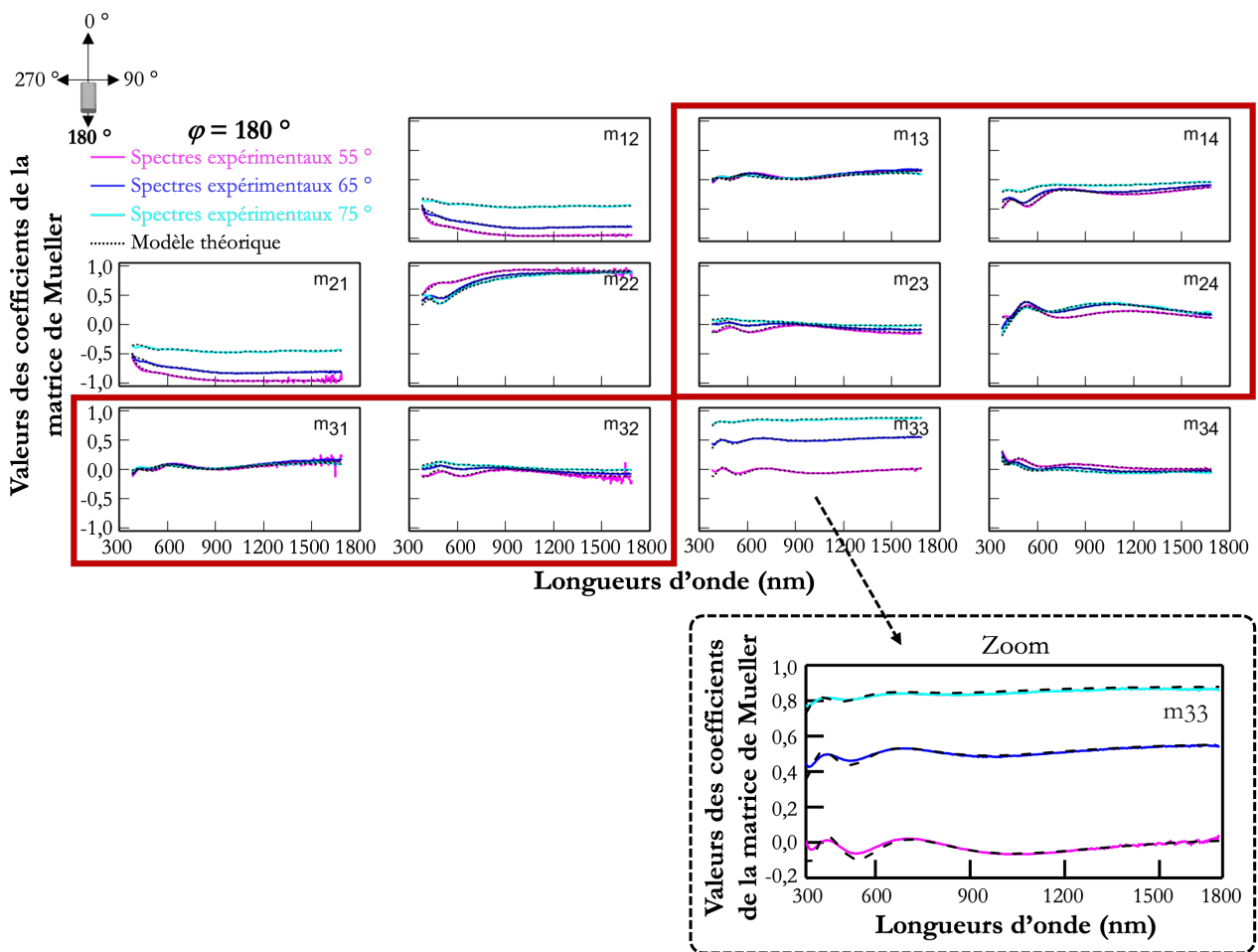


Figure IV.8 – Coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentaux (traits pleins) d'un film mince de TiO<sub>2</sub> TC TiO<sub>2</sub>\_80°\_0 rev.µm<sup>-1</sup>\_401 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup>, selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de 180°

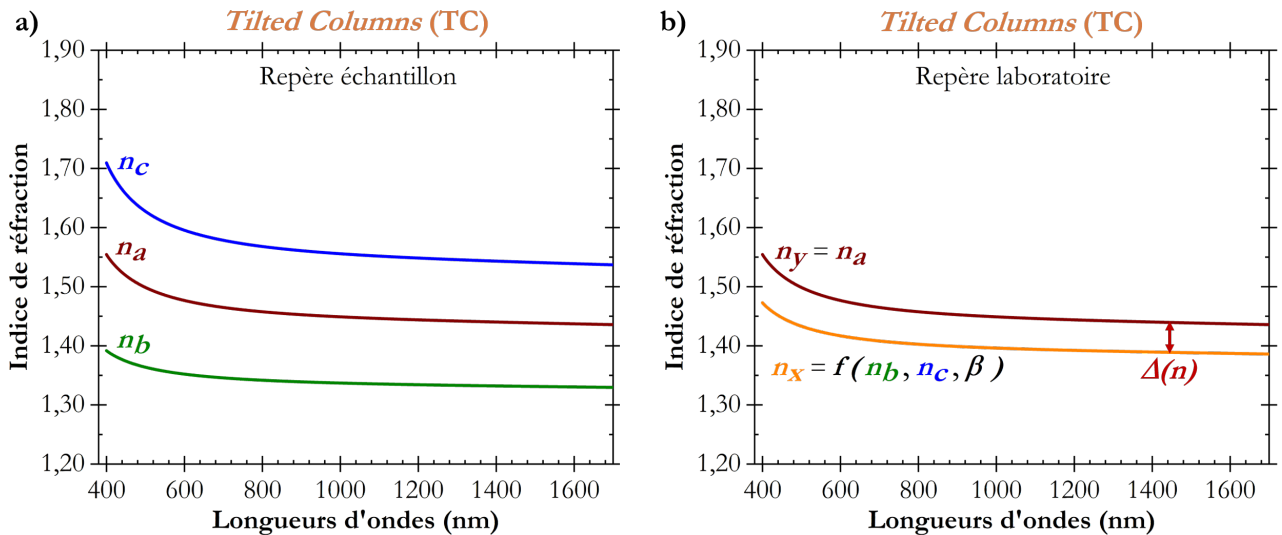
## Chapitre IV. Caractérisations optiques et morphologiques avancées des nanostructures élaborées par OAD

Quel que soit le type d'éléments de la matrice de Mueller, diagonaux ( $m_{12}, m_{21}, m_{22}, m_{33}, m_{34}$ ) ou hors-diagonaux par blocs ( $m_{13}, m_{14}, m_{23}, m_{24}, m_{31}$  et  $m_{32}$ ), il est noté un bon accord entre mesure et théorie (Fig.IV.8), caractérisé par une MSE de 16. Les spectres expérimentaux et théoriques se différenciant difficilement, un zoom des valeurs du coefficient  $m_{23}$  de cette matrice de Mueller est indiqué sur la Figure IV.8. Les propriétés de ce film TC sont résumées dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1** – Caractéristiques du film de TiO<sub>2</sub> TC TiO<sub>2</sub>\_80°\_0 rev.µm<sup>-1</sup>\_401 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup> élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 obtenues par ellipsométrie Mueller

| Épaisseur (nm) | Angle des nanostructures $\beta$ (°) | Indices optiques (800 nm) | Porosité moyenne (%) |
|----------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| 401            | 41                                   | $n_a = 1,46$              | 59                   |
|                |                                      | $n_b = 1,34$              |                      |
|                |                                      | $n_c = 1,57$              |                      |

L'analyse ellipsométrique démontre que le film de TiO<sub>2</sub> TC a une épaisseur de 401 nm et un angle d'inclinaison des nanostructures  $\beta$  de 41°. Les lois de dispersion de ce film TC dans les repères échantillon et laboratoire sont respectivement indiquées aux Figures IV.9.a et IV.9.b. On renvoie au chapitre III.4.2 pour le calcul de  $n_x$  et  $n_y$ .

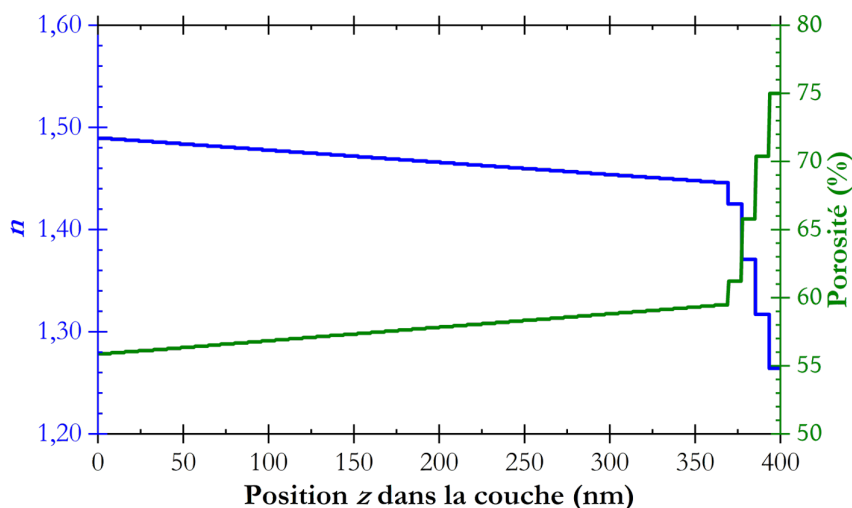


**Figure IV.9** – Lois de dispersion du film de TiO<sub>2</sub> TC TiO<sub>2</sub>\_80°\_0 rev.µm<sup>-1</sup>\_401 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup> élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 à l'aide du bâti DIVA : (a) dans le repère échantillon et (b) dans le repère laboratoire

Les indices de réfraction suivant les trois directions de la couche  $n_a$ ,  $n_b$  et  $n_c$  sont distincts [3, 4] et  $n_c > n_a > n_b$  (Fig.IV.9.a), ce qui atteste de la nature optique du film : il s'agit d'un matériau anisotrope biaxe (Fig.III.5.c) [1]. Dans le cas général, un état de polarisation incident rectiligne ne génère que

deux états de polarisation suivant les deux lignes neutres de la couche,  $x$  et  $y$ . Il a été montré que l'indice associé à chacun de ces deux états de polarisation est  $n_y = n_a$  pour l'onde polarisée suivant  $y$  et  $n_x = f(n_b, n_c, \beta)$  (cf. indices associés aux états de polarisation, III.4.2). À 800 nm, les indices  $n_x$  et  $n_y$  de ce film de TiO<sub>2</sub> TC valent respectivement 1,43 et 1,46 et sa valeur de biréfringence linéaire est donc de 0,03 (Fig.IV.9.b), valeur relativement faible [5–7].

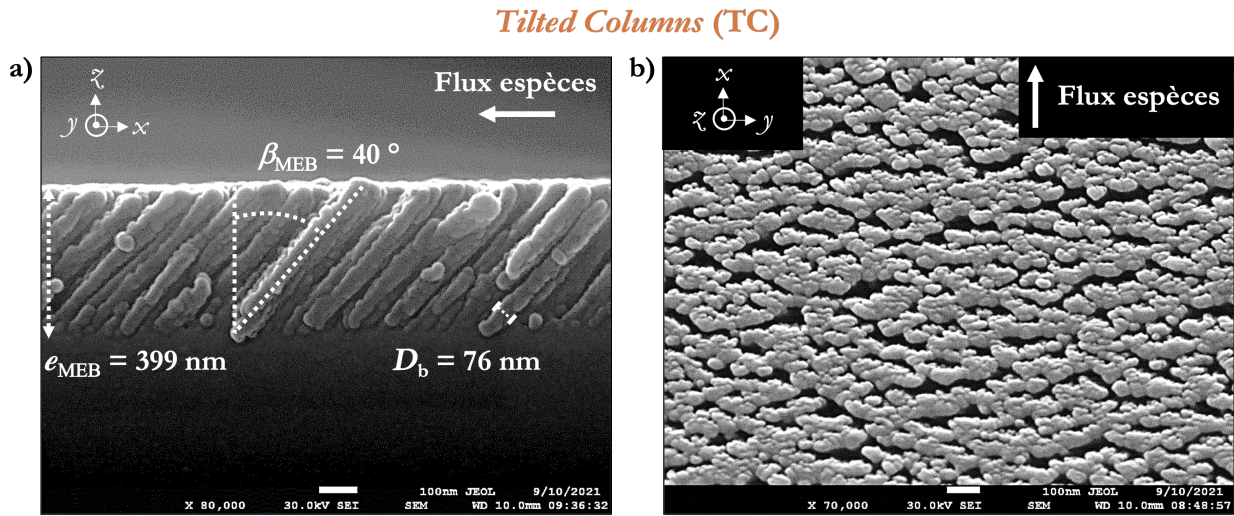
En outre, lors de l'analyse des données ellipsométriques à l'aide du logiciel CompleteEase<sup>®</sup>, une amélioration nette de la MSE a été obtenue en introduisant un gradient de porosité dans la couche (caractère du TiO<sub>2</sub> assez largement admis dans la littérature [8–11]). Le film mince a alors été découpé en deux segments de porosité linéaire en  $z$ , pour décrire le gradient avec davantage de précision (Fig.IV.10). Les films TC élaborés par OAD n'ont donc pas une porosité constante mais un gradient de porosité ce qui témoigne de leur complexité microstructurale.



**Figure IV.10** – Gradients d'indice et de porosité à 800 nm d'un film de TiO<sub>2</sub> TC TiO<sub>2</sub>\_80°\_0 rev.µm<sup>-1</sup>\_401 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup> élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 à l'aide du bâti DIVA

La porosité évolue donc de 56 à 60 % sur les premiers 370 nm puis augmente brutalement de 60 à 75 % sur les trente derniers nanomètres qui peuvent être considérés comme de la porosité de surface (Fig.IV.10). Bien entendu, ce gradient de porosité est associé à un gradient d'indice dans la couche, ajouté à la Figure IV.10 pour la longueur d'onde 800 nm.

Les clichés de microscopie à balayage (Fig.IV.11) apportent une confirmation visuelle de ces résultats. Pour chaque morphologie de nanostructures élaborée, les paramètres caractéristiques des films (épaisseur, angle d'inclinaison des nanostructures, diamètre des colonnes, etc) ont été systématiquement mesurés à dix endroits différents sur deux images MEB de grossissement  $\times 70$  k et  $\times 30$  k.



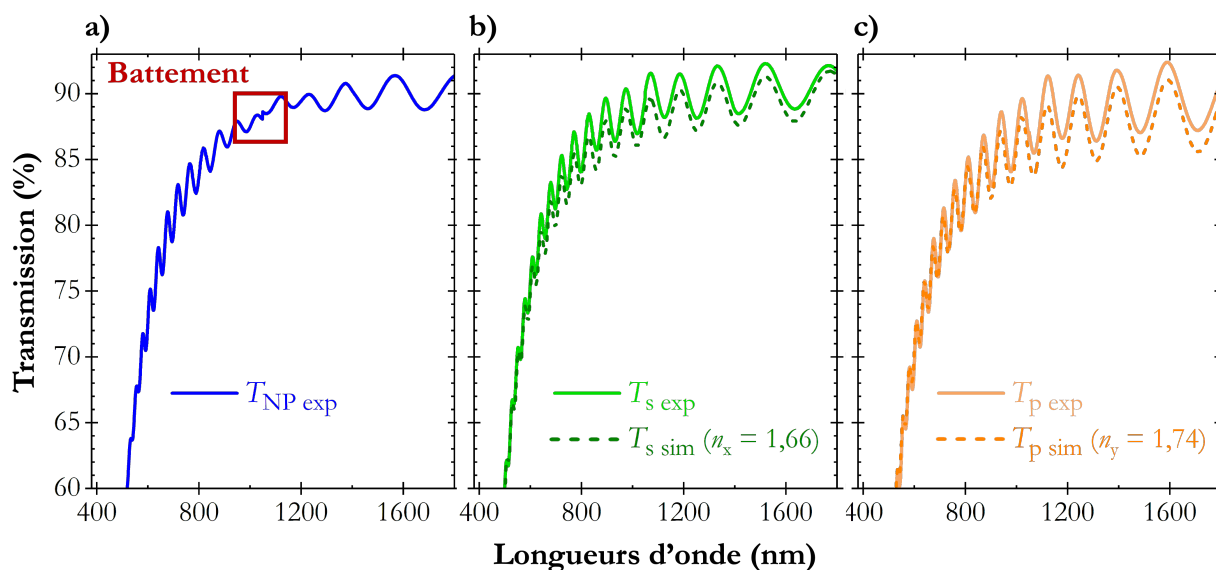
**Figure IV.11** – Micrographies MEB du film de  $\text{TiO}_2$  TC  $\text{TiO}_2_{-80^\circ_0 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}_{-401 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$  élaboré sur un substrat en silicium à l'aide du bâti DIVA (a) Vue transverse (b) Vue plane

La vue transverse (Fig.IV.11.a) donne une description intéressante du petit axe de la section des colonnes  $D_b$ , ici de l'ordre de 76 nm. L'épaisseur du film de 399 nm et l'angle d'inclinaison des nanostructures  $\beta = 40^\circ$  ainsi mis en évidence, sont conformes aux valeurs du modèle ellipsométrique. La vue plane (Fig.IV.11.b) met en évidence d'une part la porosité de la couche nanostructurée et le caractère anisotrope de la section des colonnes avec un allongement observable le long de l'axe  $y$ .

### 2.1.3 Simulations photométriques

Dans cette partie, le film TC de  $\text{TiO}_2$  considéré a été élaboré avec un angle  $\alpha$  de  $70^\circ$  et une épaisseur visée de 3000 nm. Les indices  $n_x$  et  $n_y$  obtenus par ellipsométrie sont respectivement égaux à  $n_x = 1,66$  et  $n_y = 1,74$ . La transmission d'une couche d'indice  $n_x(\lambda)$  (resp.  $n_y(\lambda)$ ) assimilée à la transmission  $T_s$  (resp.  $T_p$ ) a été confrontée à la transmission expérimentale (Fig.IV.12).





**Figure IV.12** – Spectres de transmission (a) non polarisée  $T_{NP\ exp} = \frac{T_s + T_p}{2}$  (b) polarisée  $T_s$  (c) polarisée  $T_p$ , simulés (traits pointillés) et expérimentaux (traits pleins) mesurés à un angle d’incidence de  $6^\circ$  d’une monocouche de  $\text{TiO}_2$  TC  $\text{TiO}_2_{70^\circ_0\text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}_{3277\text{ nm}}_2\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}}$  élaborée sur un substrat en verre bas indice type BK7

La mesure de la transmission en non polarisé  $T_{NP\ exp}$  correspondant à  $\frac{T_s + T_p}{2}$  est également mentionnée. D’un point de vue purement qualitatif, il est tout d’abord constaté que cette transmission  $T_{NP\ exp}$  fait apparaître un battement vers 1100 nm (Fig.IV.12.a) caractéristique d’une somme de fonctions sinusoïdales de fréquences différentes (indices différents). Les transmissions  $T_s$  et  $T_p$  sont à cet endroit précis en opposition de phase et égales en amplitude. La présence de ce battement est donc caractéristique d’une couche anisotrope et il ne sera montré que dans le cas des films TC par souci de concision. L’existence et la simulation de ce battement semblent anecdotiques mais ce sont des marqueurs forts de la qualité de la description optique de ces nanostructures. En outre, ces films TC se caractérisent par  $T_s \neq T_p$  (Fig.IV.12.b et Fig.IV.12.c), ce qui confirme leur anisotropie, également mesurée en ellipsométrie. L’amplitude des oscillations est légèrement plus faible pour le plus petit indice  $n_x$  (se rapprochant davantage de l’indice du substrat), c’est-à-dire pour  $T_s$  (Fig.IV.12.b), ce qui est cohérent avec les résultats ellipsométriques où l’axe  $x$  correspond à l’axe d’orientation de la plus petite dimension latérale de la section des colonnes et où l’axe  $y$  correspond à l’axe d’évasement naturel des nanostructures.

D’un point de vue quantitatif, un bon accord est constaté entre transmissions simulées et expérimentales (Fig.IV.12.b et Fig.IV.12.c), ce qui atteste de la validité du modèle optique TC considéré. Les indices  $n_x$  (resp.  $n_y$ ) choisis pour les transmissions  $T_s$  (resp.  $T_p$ ) simulées sont conformes à ceux donnés par l’ellipsométrie ( $n_x = 1,66$  et  $n_y = 1,74$ ). Enfin, il est important de noter que pour chaque film nanostructuré épais élaboré, il a été nécessaire d’introduire dans le modèle ellipsométrique

des pertes optiques, modélisées par le paramètre  $k$  dans le modèle de Cauchy, afin de simuler la perte de transmission aux faibles longueurs d'onde de 400 à 1000 nm (Fig.IV.12) par le phénomène de diffusion. Cet aspect sera davantage explicité dans la partie IV.4.

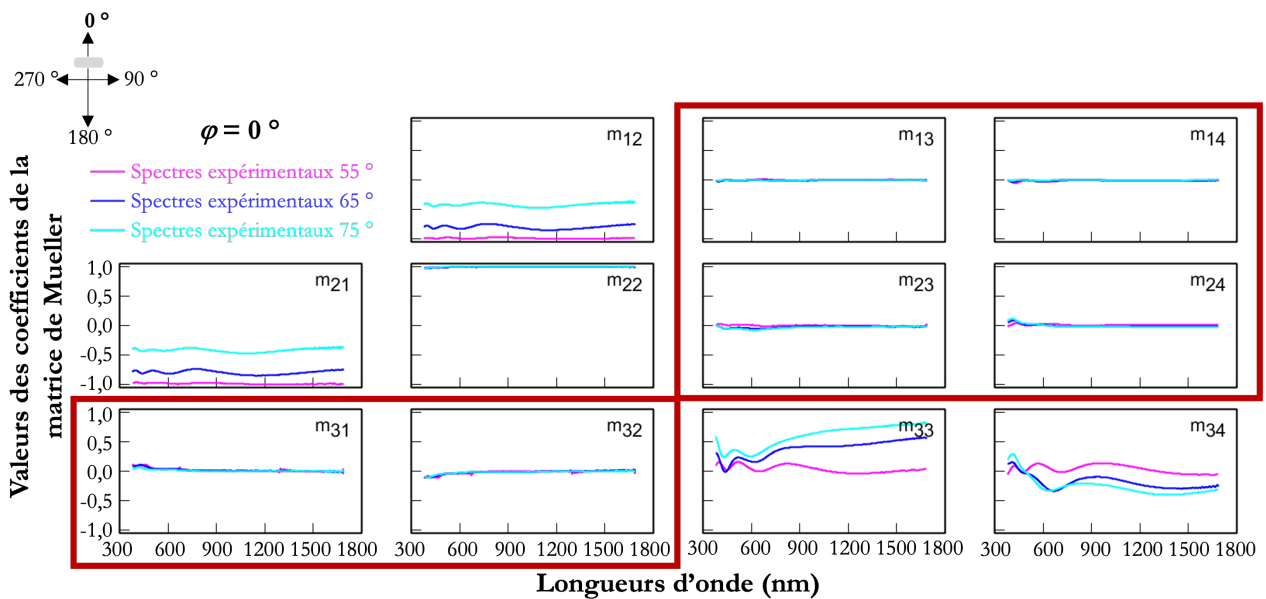
Pour résumer, le dépouillement des données ellipsométriques et photométriques est en parfait accord avec l'algorithme de dépôt des nanostructures TC (absence de mouvements de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$ ), classiquement élaborées par OAD.

## 2.2 Films ANC

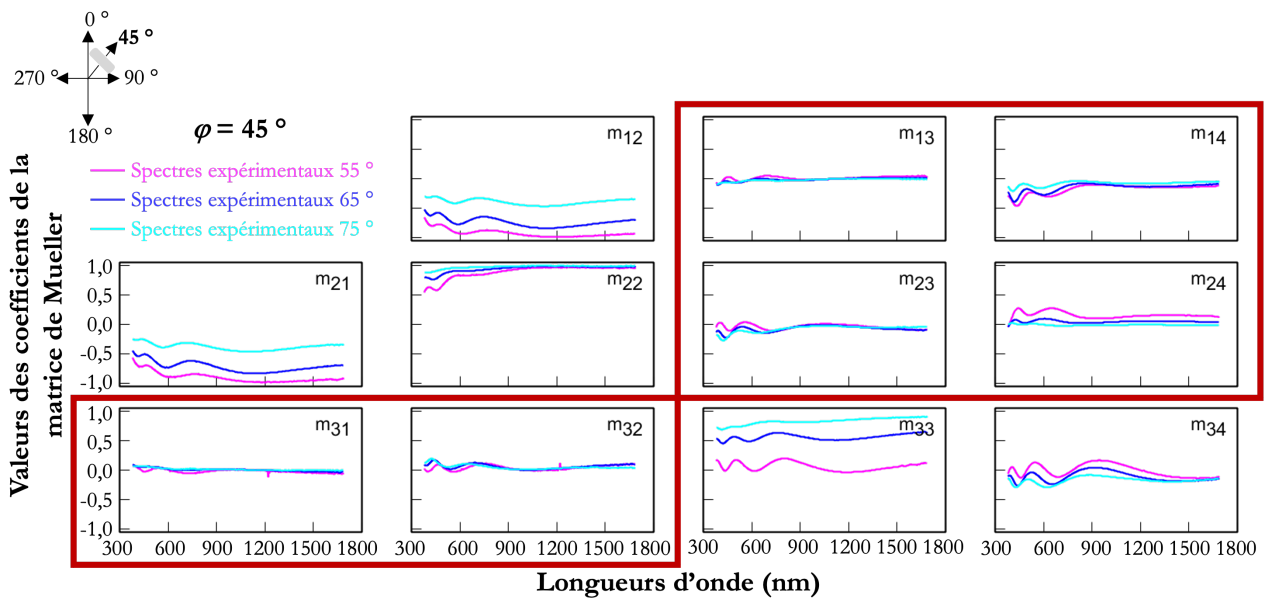
Le film ANC étudié dans les études qualitative et quantitative a été élaboré *via* l'algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°" correspondant à des oscillations azimutales en  $\varphi$  du porte-échantillons effectuées entre deux directions opposées de 180° avec un pas  $P$  (à ne pas confondre avec le pas des hélices) de 5 nm. L'angle  $\alpha$  vaut 80°, la vitesse de dépôt vaut 2 Å.s<sup>-1</sup>, l'épaisseur visée est de 500 nm et le temps de pause du porte-échantillons entre chaque rotation est de 42 s.

### 2.2.1 Étude qualitative

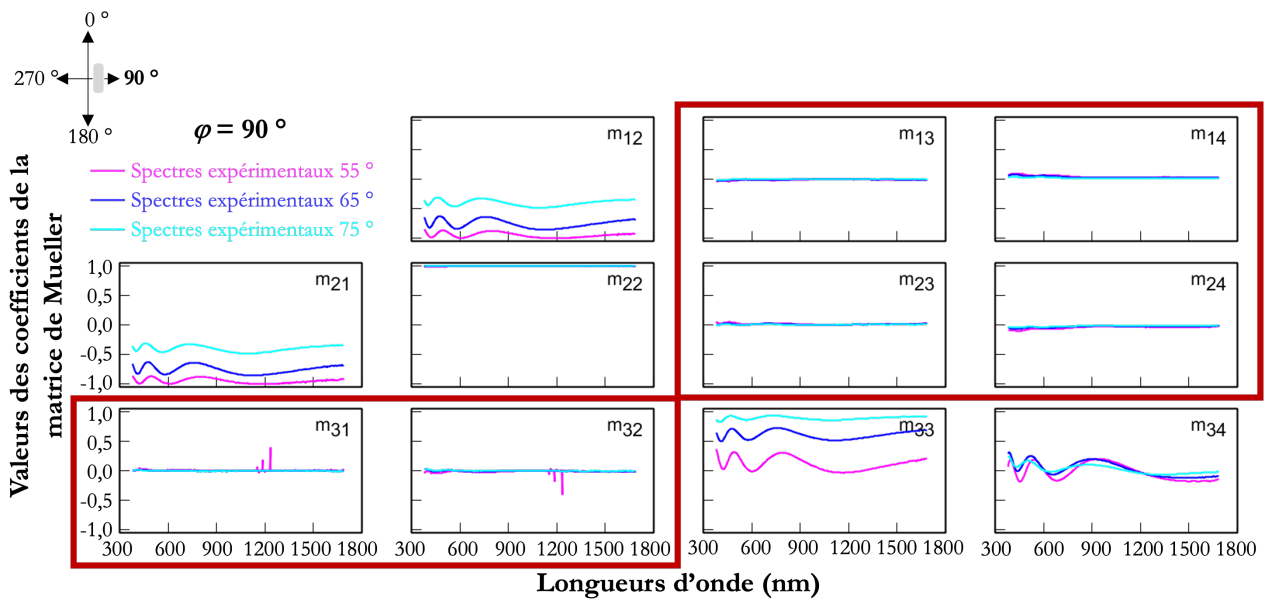
Comme pour les films TC, avant traitement de données ellipsométriques, les coefficients de la matrice de Mueller des films ANC ont été étudiés de manière qualitative. Ils sont représentés sur les Figures IV.13, IV.14 et IV.15 pour un angle azimutal  $\varphi$  de 0°, de 45° et de 90° respectivement.



**Figure IV.13** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de TiO<sub>2</sub> ANC TiO<sub>2</sub>\_80°\_ " $\varphi$ -sweep 0-180°" \_518 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup>, selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de 0°



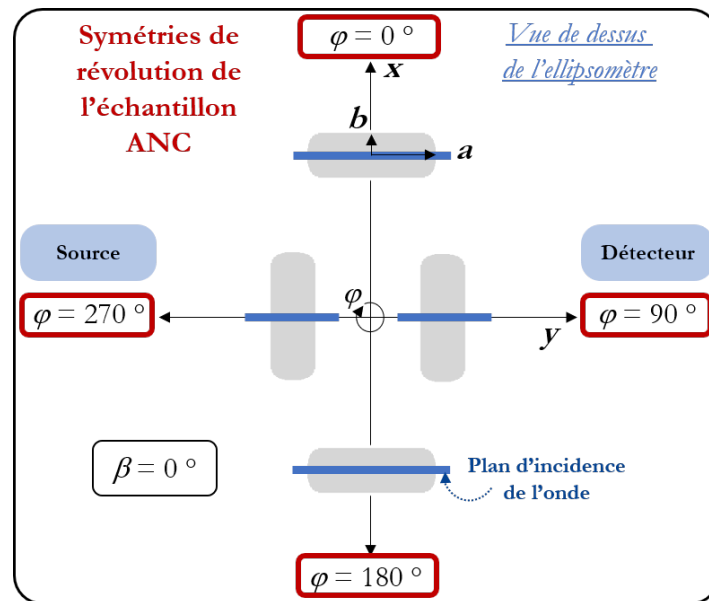
**Figure IV.14** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de  $\text{TiO}_2$  ANC  $\text{TiO}_2$ \_80°\_ "φ-sweep 0-180°"\_518 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup>, selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de 45°



**Figure IV.15** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de  $\text{TiO}_2$  ANC  $\text{TiO}_2$ \_80°\_ "φ-sweep 0-180°"\_518 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup>, selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de 90°

Sur chacune de ces Figures IV.13, IV.14 et IV.15, les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller sont encadrés en rouge. Dans le cas des films ANC, il est constaté que quatre valeurs de l'angle  $\varphi$  annulent ces termes hors-diagonaux sur l'intervalle  $[0; 2\pi]$ . Il s'agit des angles  $\varphi = 0^\circ$  (Fig.IV.4),  $\varphi = 90^\circ$  (Fig.IV.6),  $\varphi = 180^\circ$  et  $\varphi = 270^\circ$ . À ces positions pseudo-isotropes, le

plan d'incidence de l'onde est plan de symétrie de l'échantillon (Fig.IV.16).

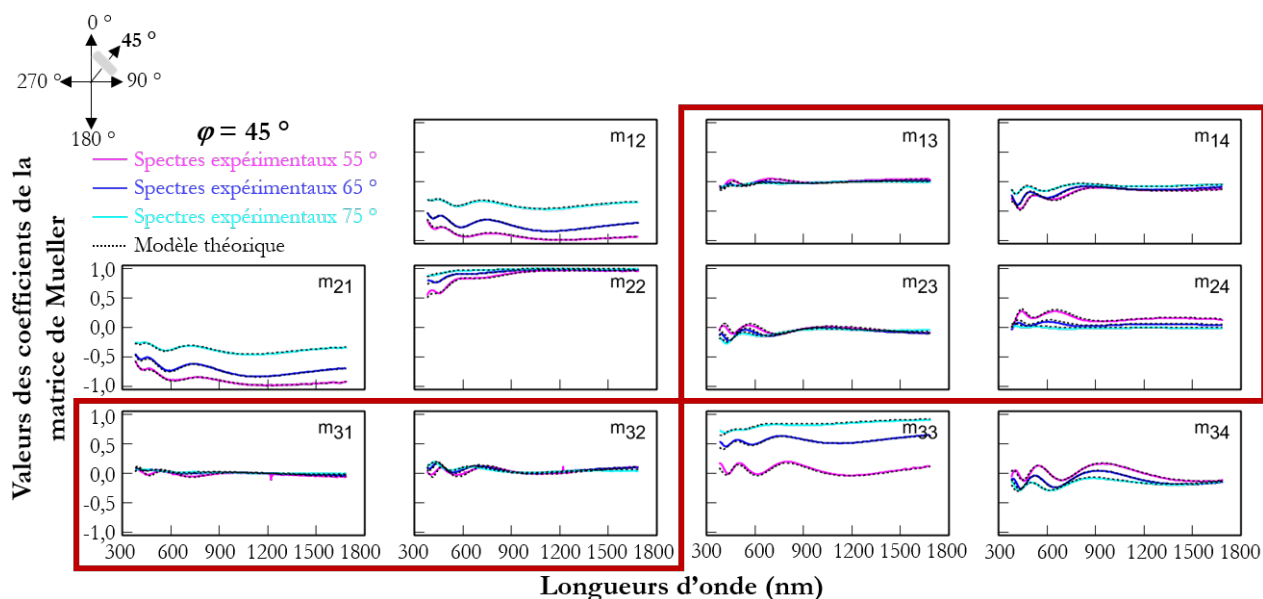


**Figure IV.16** – Symétries de révolution des films ANC élaborés par OAD. Le plan d'incidence de l'onde est représenté en bleu. Quatre positions pseudo-isotropes annulent les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller :  $\varphi = 0^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ,  $\varphi = 180^\circ$  et  $\varphi = 270^\circ$

Les échantillons ANC présentent donc deux plans de symétrie à  $90^\circ$  l'un de l'autre (Fig.IV.16). Les nanostructures élaborées croissent donc perpendiculairement à la surface de l'échantillon, *i.e.* leur angle d'inclinaison  $\beta$  est nul. Pour toutes les autres valeurs de l'angle  $\varphi$ , les coefficients hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller sont globalement non nuls (Fig.IV.14), ce qui témoigne de l'anisotropie des films minces élaborés.

### 2.2.2 Étude quantitative

La Figure IV.17 représente les valeurs des coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentales (traits pleins) à une position non pseudo-isotrope  $\varphi = 45^\circ$  dans le cas du modèle ellipsométrique d'un film ANC.



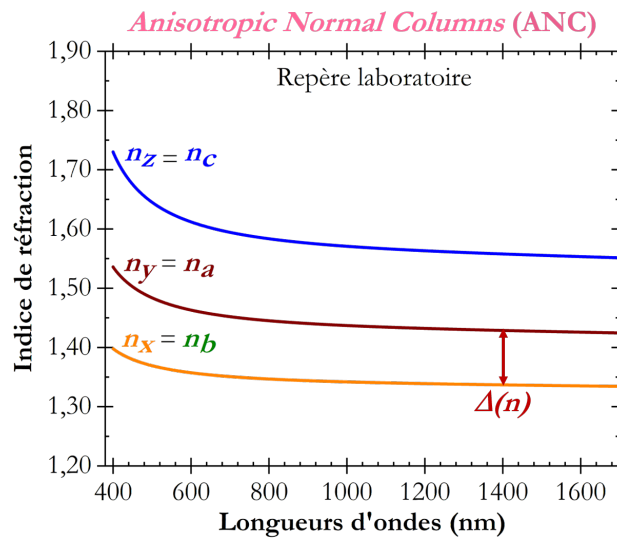
**Figure IV.17** – Coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentaux (traits pleins) d'un film mince de  $\text{TiO}_2$  ANC  $\text{TiO}_2_{80^\circ}$  " $\varphi$ -sweep 0-180°"  $_{518\text{ nm}_2\text{ \AA.s}^{-1}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de  $45^\circ$ . Les coefficients hors-diagonaux par blocs de cette matrice sont encadrés en rouge

Quelles que soient les valeurs de l'angle  $\varphi$ , il est noté un bon accord entre les valeurs des coefficients de la matrice de Mueller théoriques et expérimentales (Fig.IV.17), caractérisé par une MSE de 14. Les propriétés de ce film de  $\text{TiO}_2$  ANC sont indiquées dans le Tableau IV.2.

**Tableau IV.2** – Caractéristiques du film de  $\text{TiO}_2$  ANC  $\text{TiO}_2_{80^\circ}$  " $\varphi$ -sweep 0-180°"  $_{518\text{ nm}_2\text{ \AA.s}^{-1}}$  élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 obtenues par ellipsométrie Mueller

| Épaisseur (nm) | Angle des nanostructures $\beta$ (°) | Indices optiques (800 nm) | Porosité moyenne (%) |
|----------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| 518            | $\simeq 0$                           | $n_a = 1,45$              | 58                   |
|                |                                      | $n_b = 1,34$              |                      |
|                |                                      | $n_c = 1,58$              |                      |

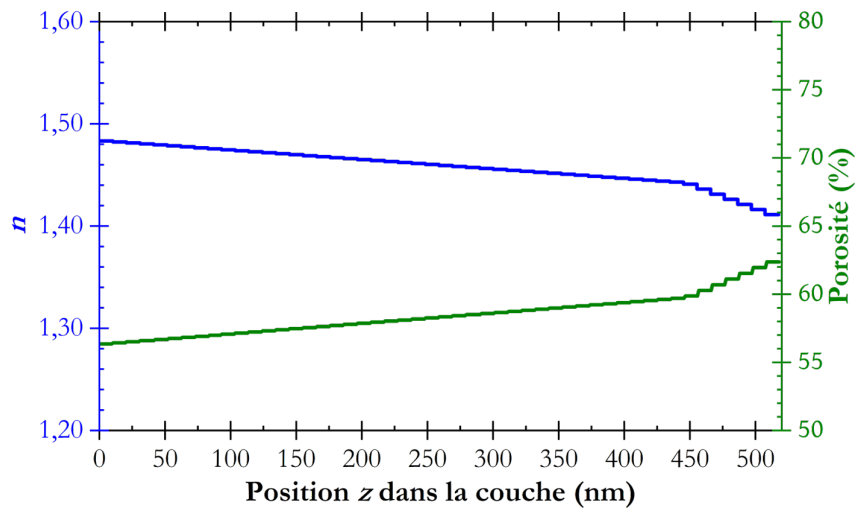
Après analyse ellipsométrique, le film de  $\text{TiO}_2$  ANC élaboré a une épaisseur de 518 nm et un angle d'inclinaison des nanostructures  $\beta \simeq 0^\circ$ . Ses lois de dispersion dans le repère du laboratoire sont indiquées à la Figure IV.18.



**Figure IV.18** – Lois de dispersion dans le repère du laboratoire du film de  $\text{TiO}_2$  ANC  $\text{TiO}_2_{80^\circ}$  " $\varphi$ -sweep 0-180°"  $518 \text{ nm}_2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 à l'aide du bâti DIVA

L'existence de trois indices de réfraction  $n_a$ ,  $n_b$  et  $n_c$  différents (Fig.IV.18) témoigne une fois de plus du caractère anisotrope des nanostructures élaborées par rapport à l'analyse qualitative. Il s'agit d'un matériau anisotrope biaxe (Fig.III.5.c) [1, 12]. Ces films ANC se différencient des films TC par leur anisotropie de microstructures plus importante (Fig.IV.18 et Fig.IV.20) et par la valeur de l'angle d'inclinaison des nanostructures  $\beta = 0^\circ$  contrairement au film TC présentant un angle  $\beta$  non nul de l'ordre de  $41^\circ$  (Fig.IV.11.a) pour un même angle d'incidence des espèces. Cette structure verticale simplifie largement la description optique des ANC : la direction  $c$  de l'ellipsoïde des indices est ainsi confondue avec l'axe  $z$  du repère laboratoire. Autrement dit, la direction  $z$  est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cette géométrie simplifiée fait qu'en incidence normale, l'indice  $n_x$  des films ANC correspond à l'indice  $n_b$  ; l'indice  $n_y$  restant quant à lui égal à  $n_a$ . Les indices  $n_x$  et  $n_y$  de ce film de  $\text{TiO}_2$  ANC valent respectivement 1,34 et 1,45 pour une valeur de biréfringence linéaire de 0,11 ; valeur beaucoup plus importante que celle des films TC (0,03) [5, 12, 13]. Le mode " $\varphi$ -sweep" est donc à privilégier pour bénéficier d'une biréfringence des films optimale en incidence normale. Il sera vu dans le chapitre V.2.2.1 que cette anisotropie de microstructure des films ANC peut être optimisée selon l'angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$ .

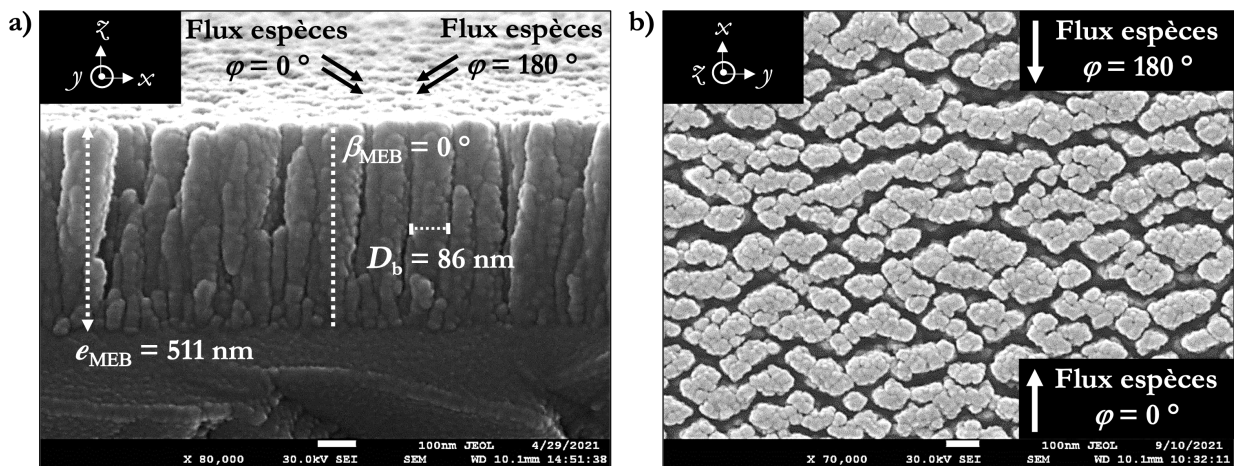
Le film ANC élaboré présente un léger gradient de porosité [8–11] décrit en deux segments, allant de 56 à 60 % les premiers 448 nm, puis allant de 60 à 63 % jusqu'à la fin du film (Fig.IV.19). Son gradient d'indice correspondant est indiqué à la Figure IV.19 pour la longueur d'onde 800 nm.



**Figure IV.19** – Gradients d'indice et de porosité à 800 nm d'un film de TiO<sub>2</sub> ANC TiO<sub>2</sub>\_80°\_φ-sweep 0-180°\_518 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup> élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 à l'aide du bâti DIVA

Les résultats ellipsométriques sont en accord avec l'étude qualitative précédente. Des micrographies MEB du film ANC étudié sont représentées à la Figure IV.20 et confirment visuellement cette étude optique.

*Anisotropic Normal Columns (ANC)*

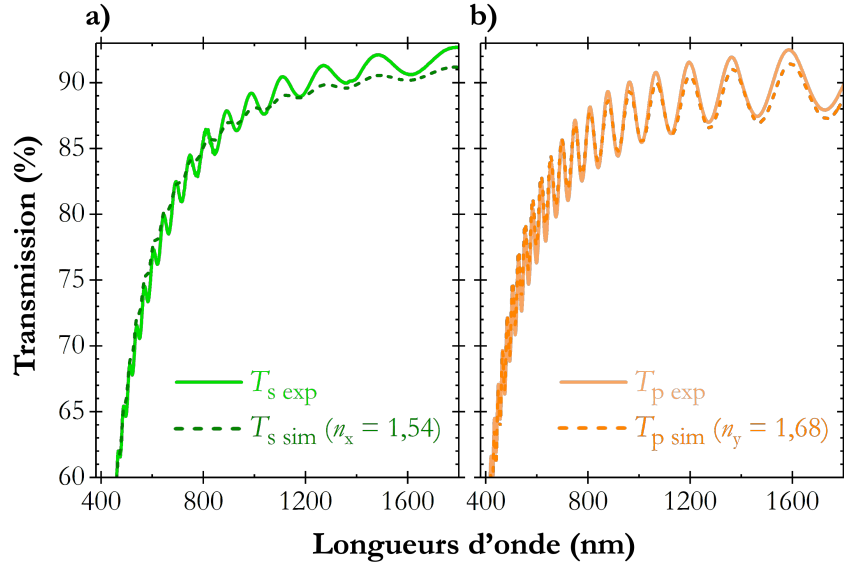


**Figure IV.20** – Micrographies MEB du film de TiO<sub>2</sub> ANC TiO<sub>2</sub>\_80°\_φ-sweep 0-180°\_518 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup> élaboré sur un substrat en silicium à l'aide du bâti DIVA (a) Vue transverse (b) Vue plane

Selon les analyses microstructurales, l'épaisseur du film vaut 511 nm, l'angle  $\beta$  est bien proche de 0° et le petit diamètre de la section des nanostructures  $D_b$  vaut 86 nm. Les films élaborés croissent donc bien perpendiculairement à la surface du substrat (Fig.IV.20.a). Il est également important de constater un accroissement préférentiel de la section des colonnes dans la direction  $y$ , perpendiculaire au flux des espèces (Fig.IV.20.b), par rapport aux films TC (Fig.IV.11.b).

### 2.2.3 Simulations photométriques

Dans cette partie, le film ANC de  $\text{TiO}_2$  considéré a été élaboré avec un angle  $\alpha$  de  $70^\circ$  et une épaisseur visée de 3000 nm. Les indices  $n_x$  et  $n_y$  obtenus par ellipsométrie sont respectivement égaux à  $n_x = 1,54$  et  $n_y = 1,68$ . La transmission d'une couche d'indice  $n_x(\lambda)$  (resp.  $n_y(\lambda)$ ) assimilée à la transmission  $T_s$  (resp.  $T_p$ ) a été confrontée à la transmission expérimentale (Fig.IV.21).



**Figure IV.21** – Spectres de transmission (a) polarisée  $T_s$  (b) polarisée  $T_p$ , simulés (traits pointillés) et expérimentaux (traits pleins) mesurés à un angle d'incidence de  $6^\circ$  d'une monocouche de  $\text{TiO}_2$  ANC  $\text{TiO}_2_{70^\circ}$   $\varphi$ -sweep 0-180°  $_{2872 \text{ nm} \cdot 2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}}$  élaborée sur un substrat en verre bas indice type BK7

D'un point de vue qualitatif, ces films se caractérisent par  $T_s \neq T_p$  (Fig.IV.21.a et Fig.IV.21.b) comme pour les films TC, ce qui confirme leur anisotropie, également mesurée en ellipsométrie. L'amplitude des oscillations est dans ce cas nettement plus faible pour l'indice le plus petit,  $n_x$ , c'est-à-dire pour  $T_s$  (Fig.IV.21.a), ce qui est cohérent avec les résultats ellipsométriques où l'axe  $x$  correspond à l'axe d'orientation de la plus petite dimension latérale de la section des colonnes et où l'axe  $y$  correspond à l'axe d'évasement naturel des nanostructures. De tels films anisotropes présentent donc également un battement comme pour les films TC.

D'un point de vue quantitatif, un bon accord est constaté entre transmissions simulées et expérimentales (Fig.IV.21), ce qui atteste de la validité du modèle optique ANC considéré. Les indices  $n_x$  (respectivement  $n_y$ ) choisis pour les transmissions  $T_s$  (respectivement  $T_p$ ) simulées sont conformes à ceux donnés par l'ellipsométrie ( $n_x = 1,54$  et  $n_y = 1,68$ ).



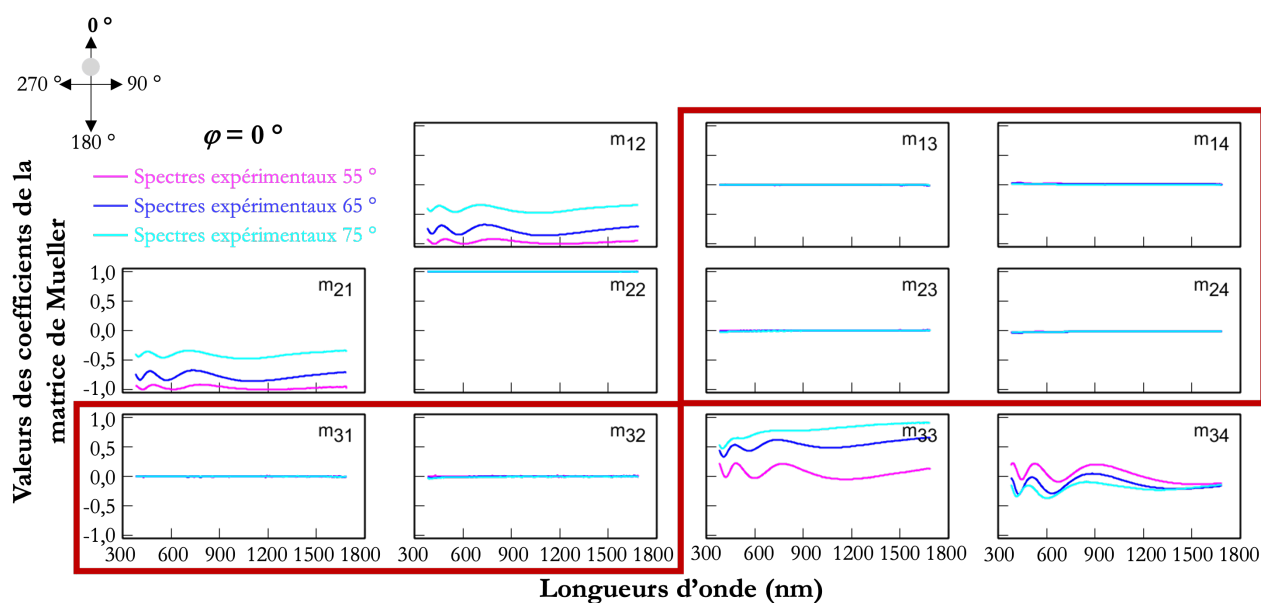
Pour résumer, le dépouillement des données ellipsométriques et photométriques est en parfait accord avec l'algorithme de dépôt " $\varphi$ -sweep 0-180°" des nanostructures ANC.

## 2.3 Films NC

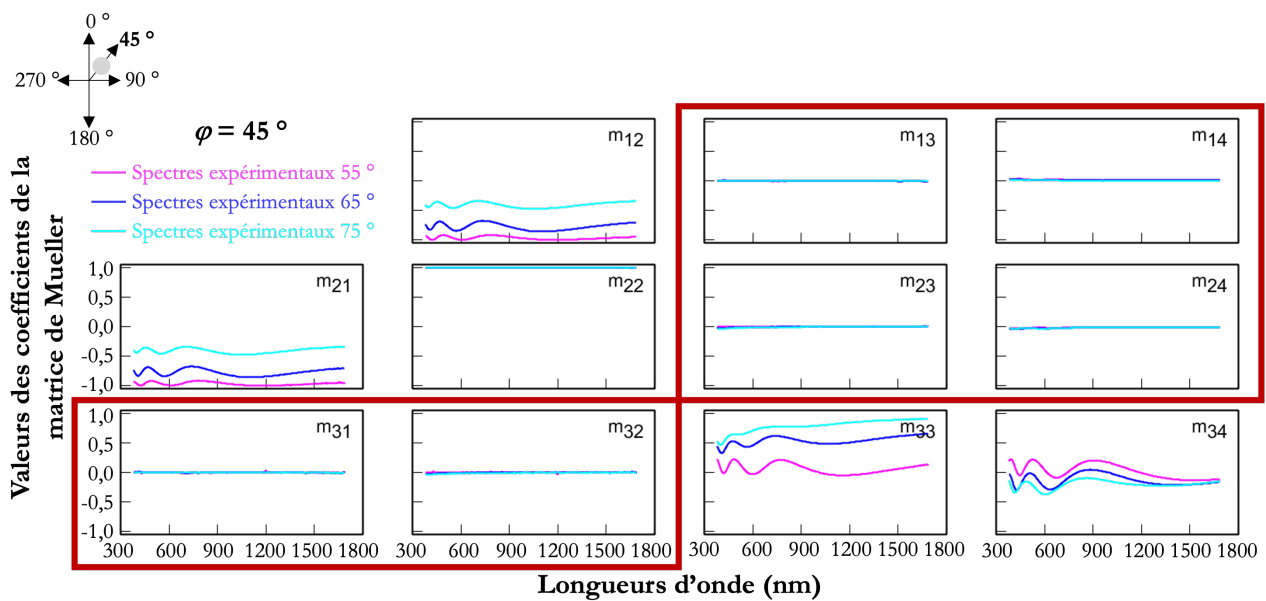
Le film NC de  $\text{TiO}_2$  étudié a été élaboré avec un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  de 80°, une vitesse de rotation continue et rapide en  $\varphi$  de 1336 rev. $\mu\text{m}^{-1}$ , une vitesse de dépôt de 2  $\text{Å}\cdot\text{s}^{-1}$  et une épaisseur visée de 500 nm.

### 2.3.1 Étude qualitative

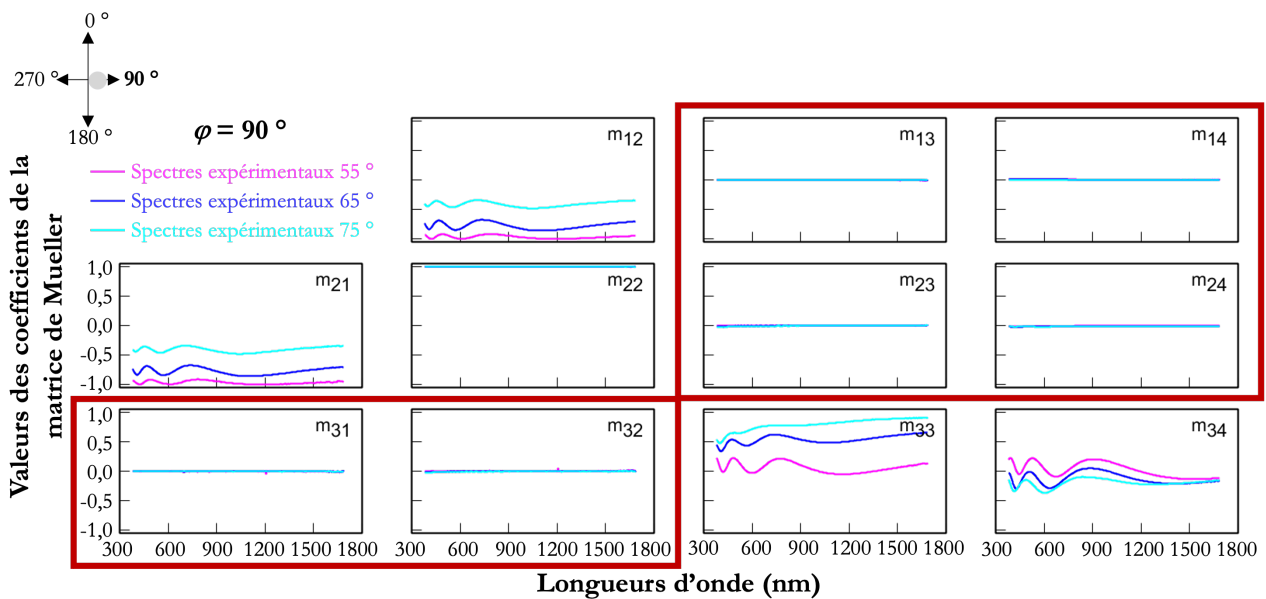
Les coefficients de la matrice de Mueller des films NC, observés avant traitement quantitatif de données ellipsométriques, sont représentés sur les Figures IV.22, IV.23 et IV.24 pour un angle azimutal  $\varphi$  de 0°, de 45° et de 90° respectivement.



**Figure IV.22** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de  $\text{TiO}_2$  NC  $\text{TiO}_2_{80^\circ}_{1336 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}}_{499 \text{ nm}}_{2 \text{ Å}\cdot\text{s}^{-1}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de 0°



**Figure IV.23** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de  $\text{TiO}_2$  NC  $\text{TiO}_2_{-80^\circ_{-1336 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}_{-499 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de  $45^\circ$

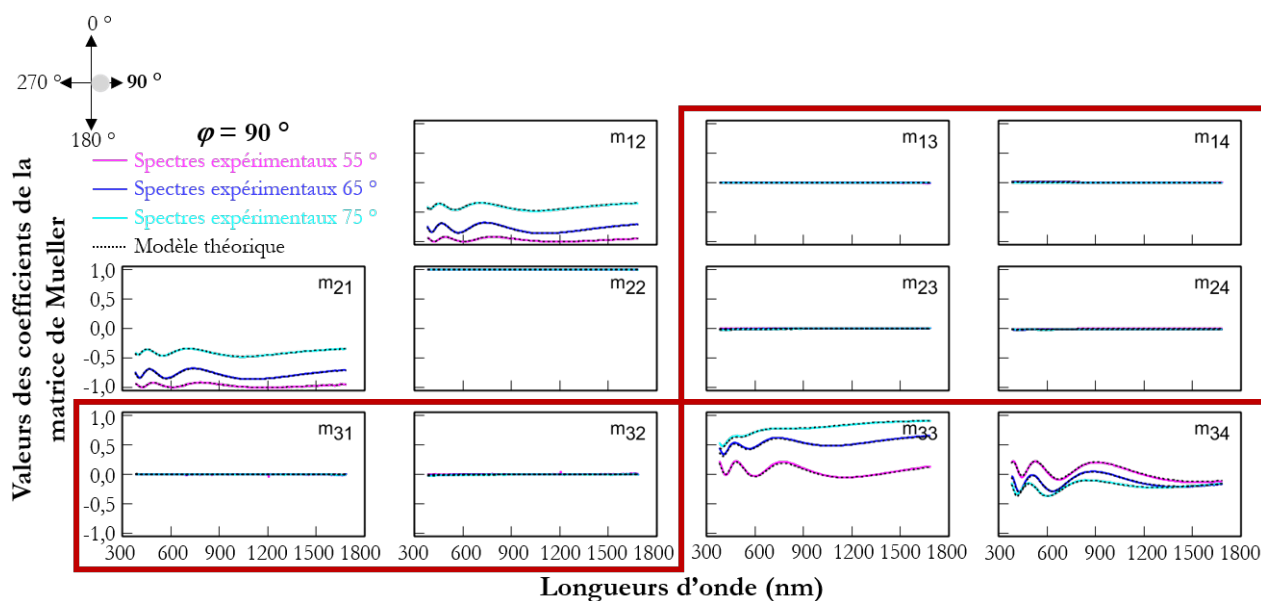


**Figure IV.24** – Valeurs des coefficients diagonaux ( $m_{12}$ ,  $m_{21}$ ,  $m_{22}$ ,  $m_{33}$ ,  $m_{34}$ ) et hors-diagonaux ( $m_{13}$ ,  $m_{14}$ ,  $m_{23}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{31}$  et  $m_{32}$ ) par blocs de la matrice de Mueller d'un film de  $\text{TiO}_2$  NC  $\text{TiO}_2_{-80^\circ_{-1336 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}_{-499 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de  $90^\circ$

Cette fois-ci, il est constaté que tous les angles  $\varphi$  annulent globalement les termes hors-diagonaux par blocs de la matrice de Mueller de films NC, encadrés en rouge, sur l'intervalle  $[0; 2\pi]$  (Fig.IV.22, Fig.IV.23 et Fig.IV.24). L'axe  $z$  est donc un axe de symétrie du film : les colonnes sont perpendiculaires au substrat et de section circulaire.

## 2.3.2 Étude quantitative

La Figure IV.25 représente les valeurs des coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentales (traits pleins) à une position azimutale  $\varphi = 90^\circ$  dans le cas du modèle ellipsométrique d'un film NC.



**Figure IV.25** – Coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentaux (traits pleins) d'un film mince de  $\text{TiO}_2$  NC  $\text{TiO}_2_{80^\circ}_{1336 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}}_{499 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de  $90^\circ$ . Les coefficients hors-diagonaux par blocs de cette matrice de Mueller sont encadrés en rouge

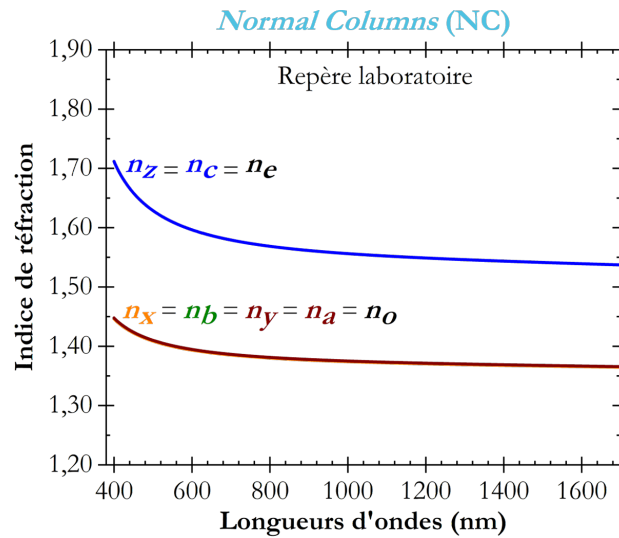
Il est noté un bon accord entre les valeurs des coefficients de la matrice de Mueller théoriques et expérimentales (Fig.IV.25), caractérisé par une MSE de 10. Les propriétés de ce film NC sont indiquées dans le Tableau IV.3.

**Tableau IV.3** – Caractéristiques du film NC  $\text{TiO}_2_{80^\circ}_{1336 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}}_{499 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$  élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 obtenues par ellipsométrie Mueller

| Épaisseur (nm) | Angle des nanostructures $\beta$ ( $^\circ$ ) | Indices optiques (800 nm)                      | Porosité moyenne (%) |
|----------------|---|--|----------------------|
| 499            | $\simeq 0$                                    | $n_o = n_a = n_b = 1,38$<br>$n_e = n_c = 1,57$ | 60                   |

Après analyse ellipsométrique, ce film NC a une épaisseur de 499 nm. L'angle d'inclinaison des nanostructures  $\beta \simeq 0^\circ$  signifie que le repère échantillon est le même que le repère laboratoire. L'analyse quantitative confirme d'autre part les résultats qualitatifs obtenus à partir des matrices de Mueller à savoir que  $n_a = n_b$ , ce qui atteste bien de colonnes de révolution autour de

l'axe  $z$  (effet de la rotation continue rapide du porte-échantillons en  $\varphi$ ). Du point de vue de l'optique anisotrope, il s'agit donc d'un matériau uniaxe ( $n_a = n_b$ ) avec un axe optique perpendiculaire au substrat ( $\beta \simeq 0^\circ$ ). Les quatre indices  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_x$  et  $n_y$  sont dans ce cas égaux et correspondent à l'indice ordinaire  $n_o$  du matériau. La biréfringence en incidence normale est donc nulle. Les indices  $n_c$  et  $n_z$  sont d'autre part également égaux et correspondent à l'indice extraordinaire  $n_e$  du matériau. Les lois de dispersion de ce film NC sont indiquées à la Figure IV.26.

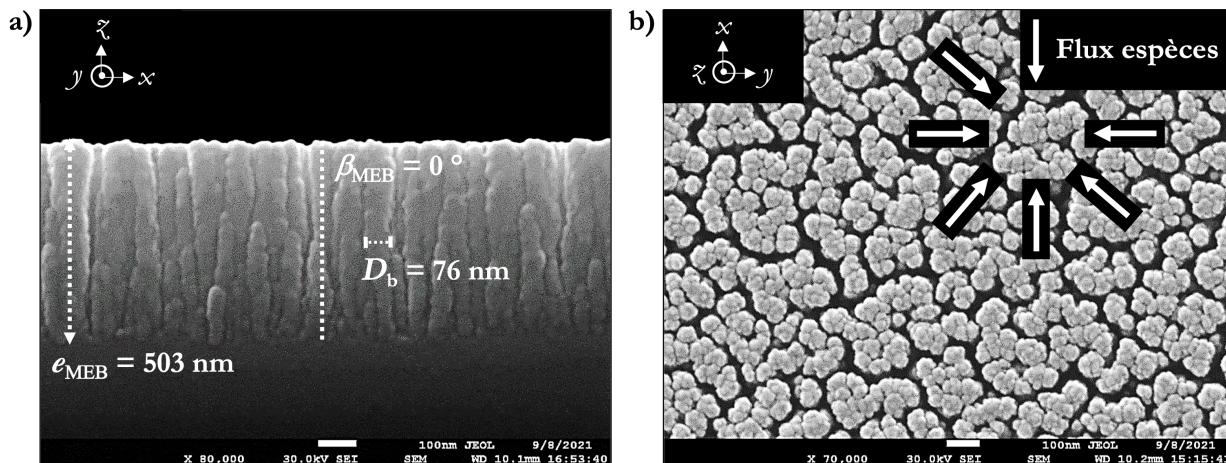


**Figure IV.26** – Lois de dispersion du film NC  $\text{TiO}_2$   $80^\circ$   $1336 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}$   $499 \text{ nm}$   $2 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$  élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 à l'aide du bâti DIVA

Pour un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  égal à  $80^\circ$ , l'indice ordinaire du film à 800 nm est égal à  $n_o = 1,38$  et l'indice extraordinaire est égal à  $n_e = 1,57$ . Ajoutons enfin qu'ici aussi un gradient de porosité abaisse significativement la MSE, son profil étant assez identique à celui mis en évidence sur les deux premières structures étudiées (TC et ANC). La porosité moyenne obtenue est de 60 % (resp. 59 % pour le film TC et resp. 58 % pour le film ANC).

Des images MEB du film NC étudié sont représentées à la Figure IV.27.

### Normal Columns (NC)

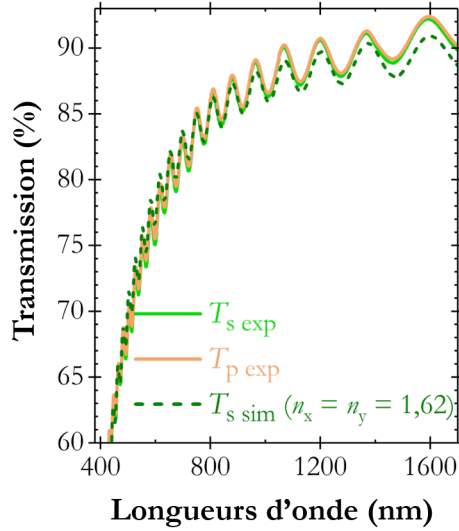


**Figure IV.27** – Micrographies MEB du film NC  $\text{TiO}_2$ \_80°\_1336 rev. $\mu\text{m}^{-1}$ \_499 nm\_2  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  élaboré sur un substrat en silicium à l'aide du bâti DIVA (a) Vue transverse (b) Vue plane

Après analyses microstructurales, l'épaisseur du film vaut 503 nm, l'angle  $\beta$  est nul et le petit diamètre de la section des nanostructures  $D_b$  vaut 76 nm, du même ordre de grandeur que celui des films TC. Les nanostructures élaborées croissent donc bien perpendiculairement à la surface du substrat (Fig.IV.27.a). La vue plane confirme d'autre part que la section des colonnes est isotrope (Fig.IV.27.b), contrairement à celles des films préalablement décrits (TC et ANC).

### 2.3.3 Simulations photométriques

L'étude des transmissions polarisées  $T_s$  et  $T_p$  des films NC confirment en tous points les études ellipsométriques précédentes et les différences importantes avec les films TC et ANC. Notons tout d'abord que ces transmissions  $T_s$  et  $T_p$  expérimentales sont ici pratiquement identiques (Fig.IV.28), ce qui confirme la direction de l'axe optique suivant  $z$  et le caractère isotrope du matériau pour une onde incidente se propageant suivant cet axe.



**Figure IV.28** – Spectres de transmission polarisée  $T_s$  simulés (traits pointillés) et  $T_s$  et  $T_p$  expérimentaux (traits pleins) à un angle d'incidence de  $6^\circ$  d'une monocouche NC  $\text{TiO}_2$ \_70°\_965 rev. $\mu\text{m}^{-1}$ \_3041 nm\_2  $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$  élaborée sur un substrat en verre bas indice type BK7 à l'aide du bâti DIVA

Conformément à l'étude ellipsométrique, ces transmissions expérimentales ont été correctement simulées *via* respectivement une couche poreuse de  $\text{TiO}_2$ , élaborée avec un angle  $\alpha$  de  $70^\circ$ , de 3041 nm d'épaisseur et d'indice  $n_o = 1,62$  (Fig.IV.28). Les deux transmissions expérimentales étant identiques, nul besoin de faire une étude d'un éventuel battement sur le spectre en transmission d'une onde non polarisée. Ce battement est absent dans ce cas et  $T_{s\text{exp}} = T_{p\text{exp}} = T_{NP\text{exp}}$ . Notons enfin que le transfert technologique est simplifié dans le cas des films NC : seule la valeur de  $n_o$  peut être communiquée aux concepteurs lorsqu'il s'agira de concevoir des dispositifs travaillant en incidence normale.

Pour résumer, le dépouillement des données ellipsométriques et photométriques est en parfait accord avec l'algorithme de dépôt des nanostructures NC (rotation continue rapide du porte-échantillons en  $\varphi$ ).

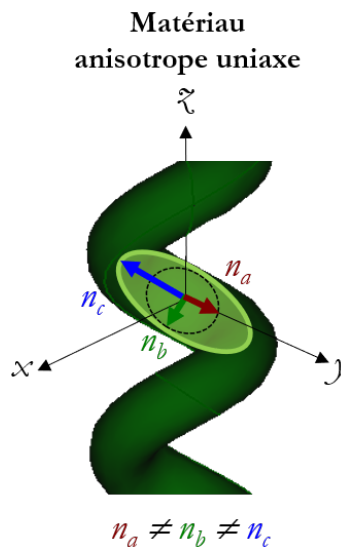
## 2.4 Films HC

Le film HC de  $\text{TiO}_2$  étudié a été élaboré avec un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$  de  $80^\circ$ , une vitesse de rotation continue et lente en  $\varphi$  de  $13\text{ rev}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , une vitesse de dépôt de  $2\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$  et une épaisseur visée de 500 nm.

Par souci de concision, nous nous limiterons pour les films HC à l'étude ellipsométrique quantitative car les études ellipsométriques qualitatives et photométriques sont en tous points identiques à celles des films NC. Les coefficients hors-diagonaux par bloc des matrices de Mueller sont en effet tous nuls quel que soit l'angle  $\varphi$  et les transmissions  $T_s$  et  $T_p$  sont identiques. Ceci est en accord avec une

symétrie de révolution de la structure autour de l'axe  $z$  de l'échantillon.

Contrairement à ce que l'on pourrait laisser penser de ces premiers résultats, l'étude ellipsométrique quantitative des films HC s'est révélée bien plus ardue que celle des films NC. La solution du problème est venue de la fabrication même de la structure : un certain angle  $\alpha$  et une rotation constante en  $\varphi$  du porte-échantillons en cours de dépôt. Dans le cas des films HC, le modèle optique conduisant aux meilleures MSE correspond en effet à des objets en forme d'hélice identiques à des colonnes inclinées "TC" tournant autour de l'axe  $z$  en cours de croissance. Il s'agit donc de branches optiquement anisotropes inclinées d'un angle  $\beta$  par rapport à  $z$  (colonnes TC) et décrivant un gradient de l'angle  $\varphi$  en cours de croissance (Fig.IV.29).

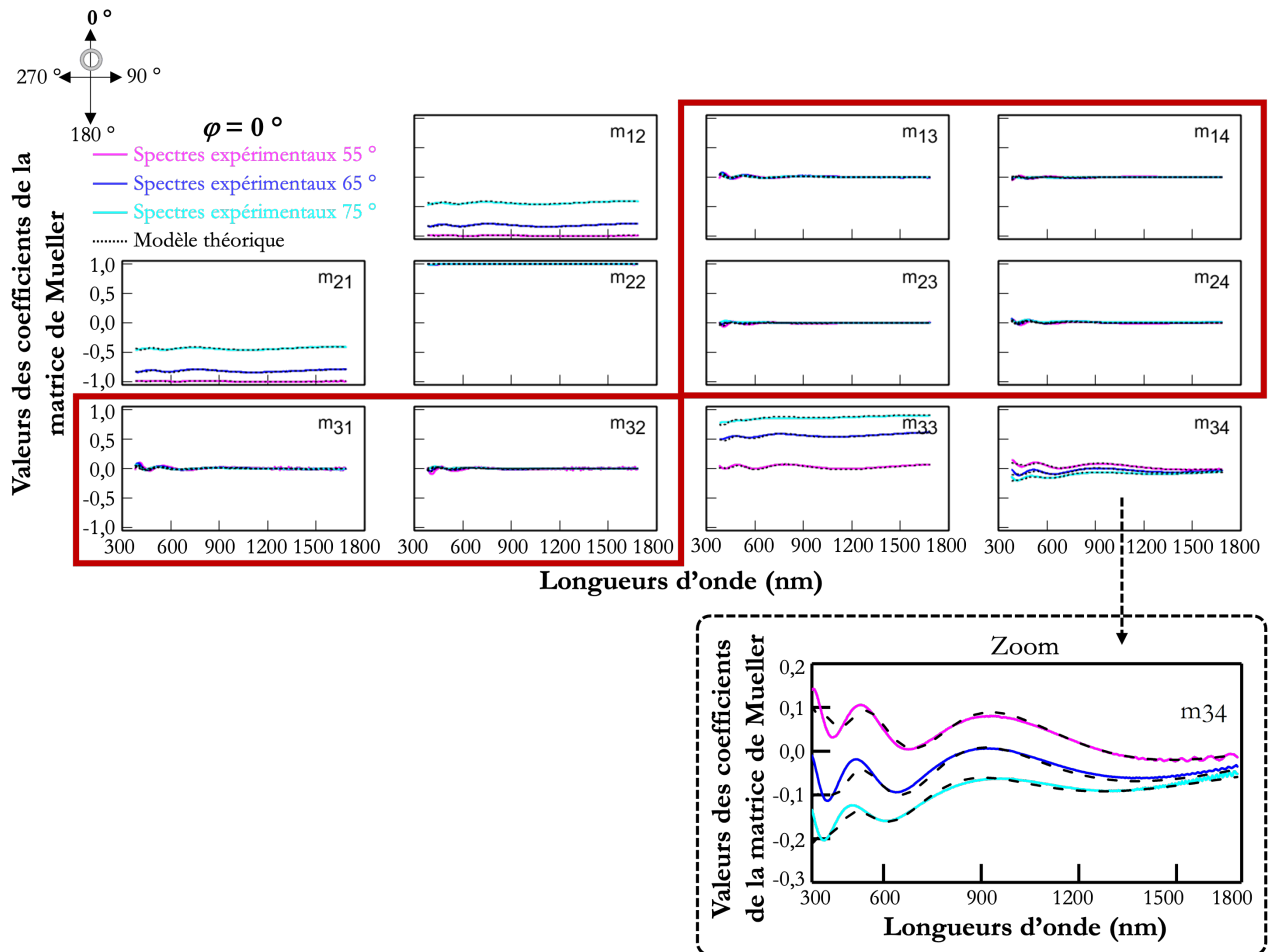


**Figure IV.29** – Vue schématique des objets constitutifs d'un film HC avec une branche élémentaire anisotrope (TC) caractérisée par son ellipsoïde des indices

Les paramètres d'un tel modèle sont donc les mêmes que ceux d'une couche TC (épaisseur  $e$ , porosité du film et les trois indices relatifs à une branche élémentaire) auxquels on ajoute la plage angulaire balayée par l'angle  $\varphi$ . Cette plage sera classiquement traduite en termes de nombre de spires  $N$  de l'hélice (nombre de fois  $2\pi$  sur cette plage) ou bien encore en termes de pas  $P$  de l'hélice donné par  $P = \frac{e}{N}$ . Compte tenu des conditions d'élaboration du film étudié, de dépôt utilisées, l'hélice élaborée d'environ 500 nm d'épaisseur devrait avoir un pas  $P$  de 74 nm (Équation II.4 en remplaçant l'épaisseur mesurée  $e_{mes}$  par l'épaisseur visée  $e_{visée}$ ) et donc 6,8 spires.

## Chapitre IV. Caractérisations optiques et morphologiques avancées des nanostructures élaborées par OAD

Un bon accord est constaté entre les valeurs des coefficients de la matrice de Mueller théoriques calculées à partir d'un tel modèle optique (traits pointillés) et expérimentales (traits pleins) à une position azimutale  $\varphi = 0^\circ$  (Fig.IV.30). Les paramètres caractéristiques de ce film HC sont indiqués dans le Tableau IV.4.



**Figure IV.30** – Coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentaux (traits pleins) d'un film mince HC  $\text{TiO}_2_{80^\circ}_{13 \text{ rev.} \mu\text{m}^{-1}}_{493 \text{ nm } 2 \text{ \AA.s}^{-1}}$ , selon trois angles d'incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de  $0^\circ$

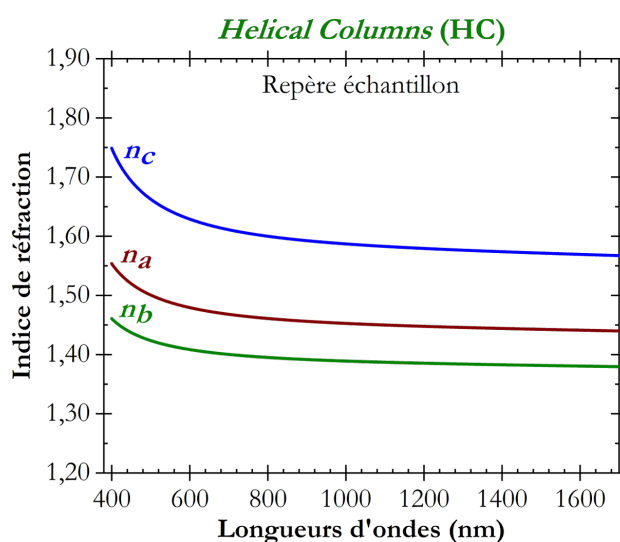
**Tableau IV.4** – Caractéristiques du film HC  $\text{TiO}_2_{80^\circ}_{13 \text{ rev.} \mu\text{m}^{-1}}_{493 \text{ nm } 2 \text{ \AA.s}^{-1}}$  élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 obtenues par ellipsométrie Mueller

| Épaisseur (nm) | Pas $P$ (nm) | Nombre de spires $n$ | Angle d'une branche élémentaire $\beta$ ( $^\circ$ ) | Porosité moyenne (%) | Indices optiques (800 nm)                    |
|----------------|--------------|----------------------|--|----------------------|--|
| 493            | 74           | 6,7                  | 37   | 56                   | $n_a = 1,46$<br>$n_b = 1,40$<br>$n_c = 1,60$ |



L'analyse ellipsométrique de ce film HC montre que son épaisseur vaut  $e = 493 \text{ nm}$  et que l'angle  $\varphi$  s'étend de  $-1147$  à  $+1264^\circ$ . L'hélice contient donc 6,7 spires correspondant à un pas  $P$  de  $74 \text{ nm}$ . Ces valeurs coïncident parfaitement avec les valeurs déduites des conditions de dépôt. En outre, l'angle d'inclinaison  $\beta$  de la branche élémentaire de l'hélice correspond bien à l'angle d'inclinaison  $\beta$  d'un film TC élaboré à une même valeur d'angle  $\alpha$ . Tous ces points donnent évidemment beaucoup de crédit au modèle optique théorique.

Les lois de dispersion dans le repère échantillon du film HC (branche élémentaire) sont indiquées à la Figure IV.31.

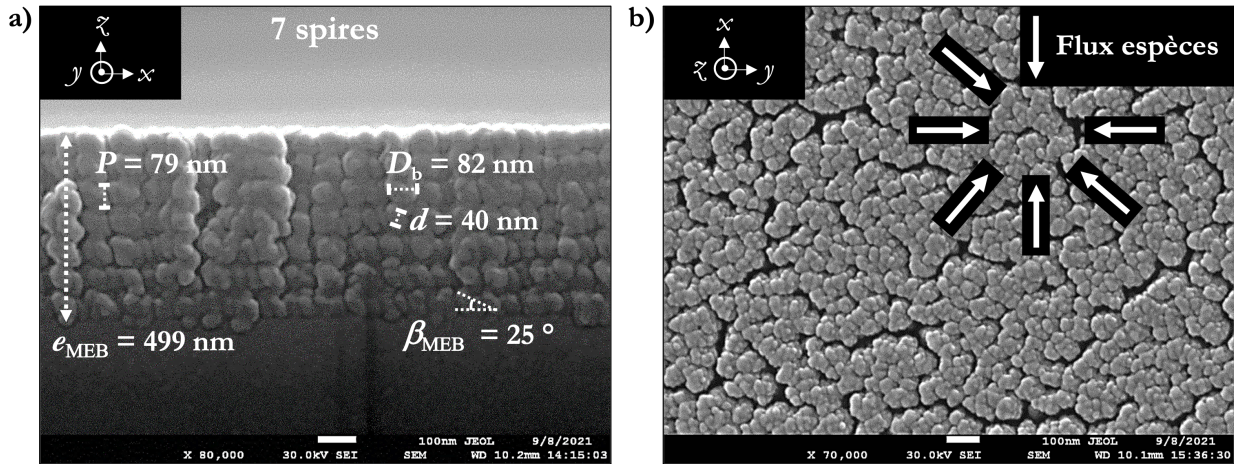


**Figure IV.31** – Lois de dispersion dans le repère échantillon du film HC  $\text{TiO}_2_{80^\circ_{13 \text{ rev.}\mu\text{m}^{-1}}}_{493 \text{ nm}_2 \text{ \AA.s}^{-1}}$  élaboré sur un substrat en verre bas indice type BK7 à l'aide du bâti DIVA

Les indices de réfraction d'une branche élémentaire de l'hélice  $n_a$ ,  $n_b$  et  $n_c$ , *i.e.* les indices locaux, sont distincts (Fig.IV.31). La section de cette branche élémentaire est donc légèrement anisotrope comme celle des films TC. Ajoutons enfin que, à l'instar des structures TC, ANC et NC, un gradient de porosité abaisse significativement la MSE, son profil étant assez identique à celui mis en évidence sur les trois autres structures.

Des micrographies MEB du film HC étudié, représentées à la Figure IV.32, confirment visuellement l'étude optique réalisée.

### Helical Columns (HC)



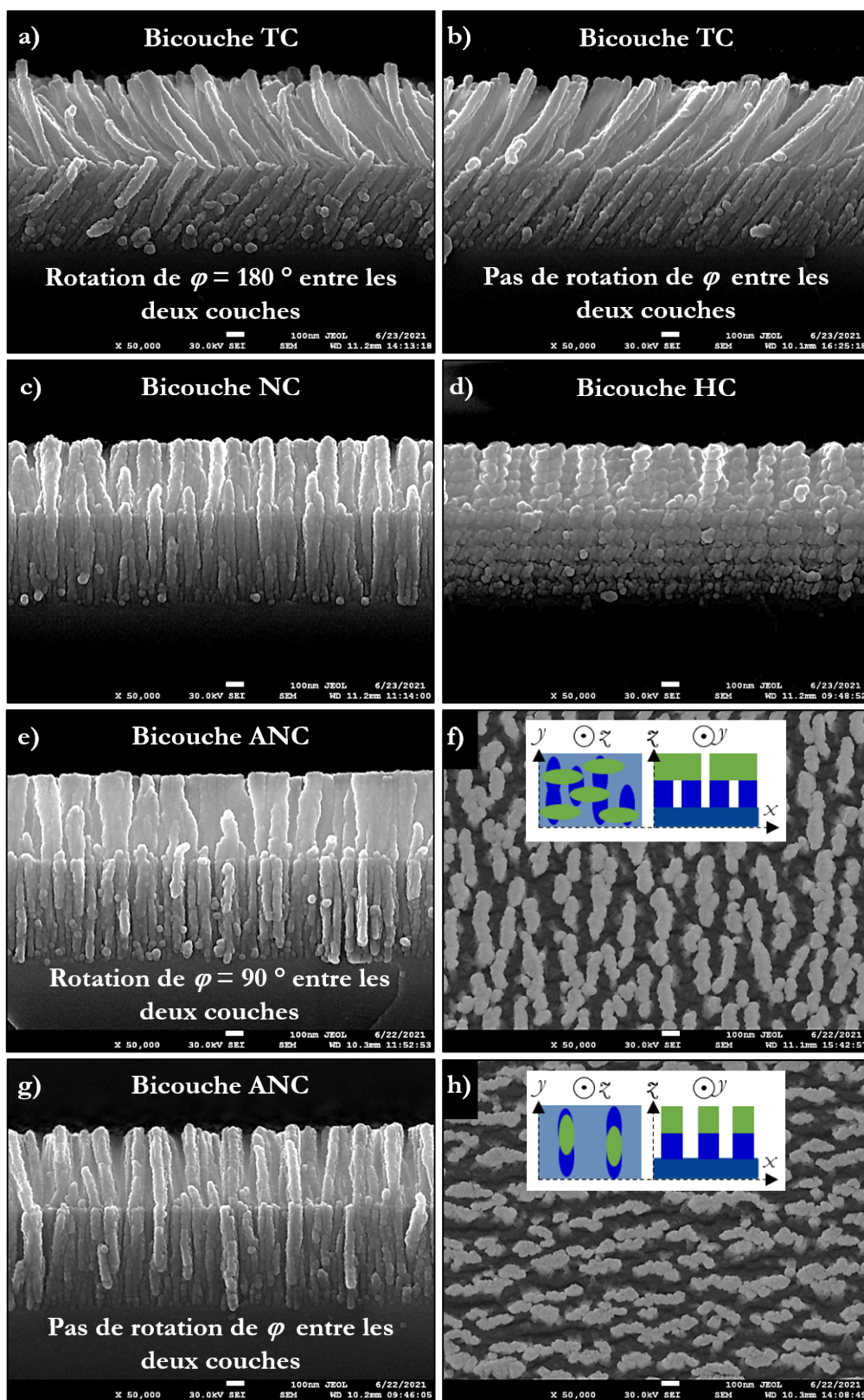
**Figure IV.32** – Micrographies MEB du film HC  $\text{TiO}_2$ \_80°\_13 rev. $\mu\text{m}^{-1}$ \_493 nm\_2 Å.s $^{-1}$  élaboré sur un substrat en silicium à l'aide du bâti DIVA (a) Vue transverse (b) Vue plane

Selon les analyses microstructurales, l'épaisseur du film vaut 499 nm, le pas  $P$  de l'hélice vaut 79 nm, le diamètre global des nanostructures  $D_b$  vaut 82 nm, l'angle d'une branche élémentaire de l'hélice  $\beta$  vaut 25°, et le diamètre d'une branche élémentaire  $d$  vaut 40 nm. Le nombre de spires égal à 7 est proche de celui visé et de celui déduit de l'étude optique. Par ailleurs, les nanostructures élaborées croissent bien perpendiculairement par rapport à la surface du substrat et sept spires sont visibles (Fig.IV.32.a). Comme pour les films NC, leur vue plane semble démontrer des objets de révolution autour d'un axe perpendiculaire au substrat (Fig.IV.32.b).

Les analyses des données ellipsométriques (qualitatives et quantitatives) et photométriques (pas montré ici) sont parfaitement cohérentes entre-elles et en parfait accord avec l'algorithme de dépôt des nanostructures HC (rotation continue lente du porte-échantillons en  $\varphi$ ). Un autre objectif principal de cette thèse est de parvenir à intégrer ces monocouches dans des empilements multicouches pour améliorer des fonctions optiques. Pour cela, une étude de la reprise de couches de ces nouvelles architectures est primordiale.

### 3 Empilement de ces nouvelles morphologies de nanostructures

Les quatre types de film précédemment étudiés sont censés être des briques élémentaires d'un design optique multicouche performant. Cependant, ces hautes performances nécessitent de maîtriser les reprises de couches : maîtrise des porosités et des indices sur substrat nanostructuré, bonne adhésion, zone d'intermix, etc. Afin d'étudier cette reprise de couches, des bicouches constituées de ces différentes architectures ont été élaborées. Pour se placer le plus près possible d'une application existante (antireflet sur verre haut indice par exemple), le choix a été fait de déposer une couche de  $\text{SiO}_2$  élaborée à un angle  $\alpha$  de  $85^\circ$  sur une couche de  $\text{TiO}_2$  élaborée à un angle  $\alpha$  de  $70^\circ$ . En outre, afin de se situer dans les meilleures conditions possibles d'observation au MEB, l'épaisseur de chacune des monocouches a été choisie égale à 500 nm et l'ensemble de la bicouche a été déposée sur silicium. La Figure IV.33 indique des images MEB à un grossissement de  $\times 50\text{k}$  de bicouches constituées de colonnes inclinées TC avec et sans rotation de l'angle  $\varphi$  de  $180^\circ$  entre les deux couches (Fig.IV.33.a et Fig.IV.33.b), de colonnes droites à sections circulaires NC (Fig.IV.33.c), de structures hélicoïdales HC (Fig.IV.33.d) et de nanostructures fortement anisotropes ANC avec et sans rotation de l'angle  $\varphi$  de  $90^\circ$  entre les deux couches (Fig.IV.33.e à Fig.IV.33.h).



**Figure IV.33** – Micrographies MEB à un grossissement de  $\times 50$  k de bicouches TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> constituées (a) de colonnes inclinées TC avec une rotation de l'angle  $\varphi$  de  $180^\circ$  entre les deux couches, (b) sans rotations de l'angle  $\varphi$  entre les deux couches, (c) de colonnes droites à section circulaire NC, (d) de structures hélicoïdales HC, (e et f) de nanostructures fortement anisotropes ANC avec une rotation de l'angle  $\varphi$  de  $90^\circ$  entre les deux couches et (g et h) sans rotations de l'angle  $\varphi$  entre les deux couches. Les échelles indiquent toutes 100 nm

### IV.3 Empilement de ces nouvelles morphologies de nanostructures

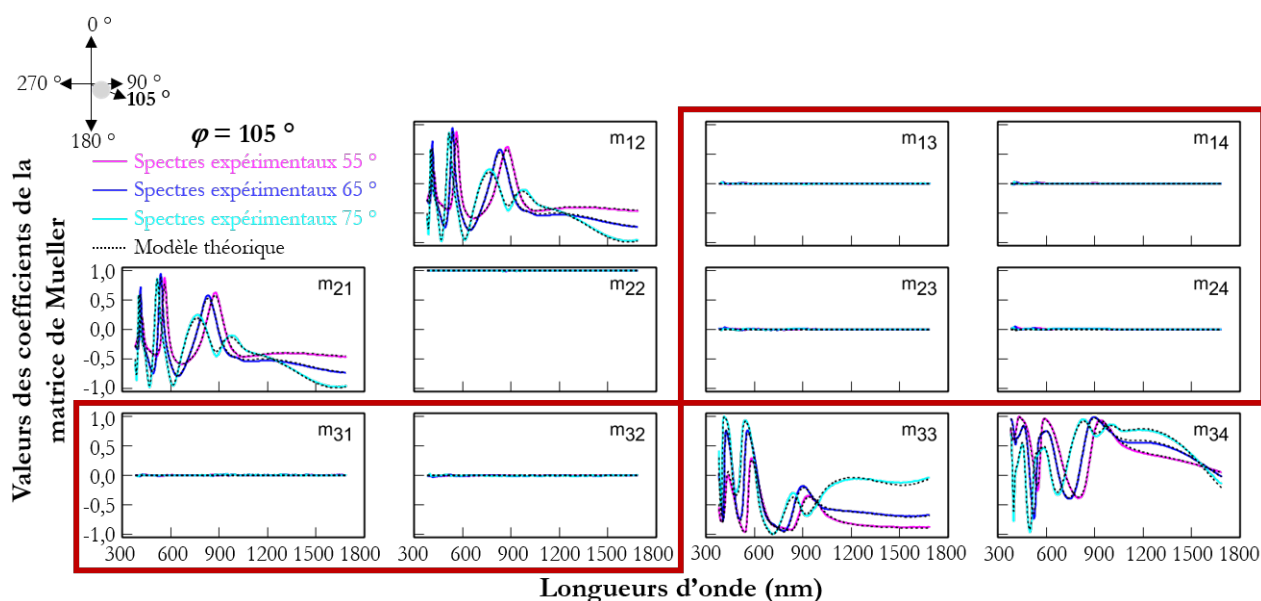
---

Plusieurs observations sont faites à partir de ces micrographies MEB (Fig.IV.33) :

- Malgré la préparation d'échantillons (contrainte mécanique liée au clivage), la globalité de l'empilement est présente et une bonne adhérence est constatée.
- Une différence notable est observée entre les deux types d'empilement ANC. La couche supérieure fait apparaître un accroissement de la section des colonnes selon la direction  $y$  dans le cas où aucune rotation en  $\varphi$  n'est appliquée entre monocouches, alors qu'elle fait apparaître des "murs" avec un accroissement de la section des colonnes selon cette fois-ci la direction  $x$  lorsqu'une rotation de  $\varphi = 90^\circ$  est appliquée entre les deux couches. Ces observations sont en parfait accord avec les conditions expérimentales d'élaboration.
- Quel que soit le type d'architecture, l'interface entre les deux monocouches est nette. Les analyses EDX n'ont pas révélé de zone intermix entre les monocouches. L'empilement est constitué de deux monocouches individualisées et indépendantes.
- Les différences de porosité entre les deux couches sont nettes.
- Les colonnes de la monocouche supérieure semblent croître sur le haut des colonnes de la monocouche inférieure.
- Les rotations en  $\varphi$  du porte-échantillons n'affectent ni l'adhérence, ni l'interface et ni la porosité des monocouches supérieures.

Aucun problème majeur n'est donc observé au niveau de la reprise des couches élaborées par OAD. L'ensemble de ces observations est rassurant et l'OAD confirme son haut potentiel applicatif.

Ces différentes bicouches de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ont également été rigoureusement caractérisées optiquement. À titre d'exemple, la Figure IV.34 représente les valeurs des coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentales (traits pleins) pour trois angles d'incidence à une position azimutale  $\varphi = 105^\circ$  du modèle ellipsométrique de la bicouche NC (Fig.IV.33.c).



**Figure IV.34** – Coefficients de la matrice de Mueller théoriques (traits pointillés) et expérimentaux (traits pleins) de la bicouche TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> NC selon trois angles d’incidence et à un angle de rotation azimutale  $\varphi$  de 105°. Les coefficients hors-diagonaux par blocs de cette matrice de Mueller sont encadrés en rouge. La couche de TiO<sub>2</sub> a comme caractéristiques TiO<sub>2</sub>\_70°\_970 rev.μm<sup>-1</sup>\_507 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup> et la couche de SiO<sub>2</sub> a comme caractéristiques SiO<sub>2</sub>\_85°\_863 rev.μm<sup>-1</sup>\_439 nm\_3,7 Å.s<sup>-1</sup>

Un bon accord est constaté entre les valeurs des coefficients de la matrice de Mueller de cette bicouche NC, théoriques et expérimentales (Fig.IV.34), caractérisé par une MSE de 26. Les propriétés optiques de cet empilement sont répertoriées dans le Tableau IV.5.

**Tableau IV.5** – Caractéristiques de la bicouche TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> NC élaborée sur un substrat en silicium obtenues par ellipsométrie Mueller. La couche de TiO<sub>2</sub> a comme caractéristiques TiO<sub>2</sub>\_70°\_970 rev.μm<sup>-1</sup>\_507 nm\_2 Å.s<sup>-1</sup> et la couche de SiO<sub>2</sub> a comme caractéristiques SiO<sub>2</sub>\_85°\_863 rev.μm<sup>-1</sup>\_439 nm\_3,7 Å.s<sup>-1</sup>

| Épaisseur (nm)  | Angle des nanostructures $\beta$ (°) | Indices optiques (800 nm)                      | Porosité moyenne (%) |
|---|--------------------------------------|--|----------------------|
| <b>Couche supérieure de SiO<sub>2</sub></b>             |                                      |  |                      |
| 439   | 0                                    | $n_o = n_x = n_y = 1,07$<br>$n_e = n_z = 1,09$ | 82                   |
| <b>Couche en contact du substrat de TiO<sub>2</sub></b> |                                      |  |                      |
| 507   | 0                                    | $n_o = n_x = n_y = 1,57$<br>$n_e = n_z = 1,77$ | 43                   |

Les principales caractéristiques des films NC, précédemment décrites dans la partie IV.2.3, sont bien retrouvées pour chaque monocouche de la bicouche NC. La couche de TiO<sub>2</sub>, en contact du substrat, a une épaisseur de 507 nm, un angle d’inclinaison  $\beta$  des nanostructures nul, un indice de 1,57 (en incidence normale) et une porosité constante de 43%. La couche supérieure de SiO<sub>2</sub> a quant à elle une épaisseur de 439 nm, un angle d’inclinaison  $\beta$  des nanostructures également nul,



un indice de 1,07 et une porosité constante de 82 % (Tab.IV.5). La valeur de la porosité du SiO<sub>2</sub> élaboré dans les mêmes conditions ( $\alpha = 85^\circ$ ) mais déposé sur un substrat BK7 dense vaut 79 %. Il a donc été constaté que la porosité d'une couche de SiO<sub>2</sub> élaborée sur un matériau nanostructuré est plus importante que celle de cette même couche élaborée sur un substrat dense. L'indice de cette couche supérieure est très faible car, pour rappel, il s'agit en réalité d'un indice effectif résultant d'un mélange entre le matériau considéré (SiO<sub>2</sub>) et une grande quantité de vide (porosité de 82 %). Jamais des indices aussi faibles (de l'ordre de 1,07) n'ont été atteints dans les précédents travaux comme dans la littérature. Ce résultat, obtenu grâce aux nouveaux dispositifs d'élaboration mieux instrumentés, est très encourageant quand on sait l'importance de ces faibles indices dans la recherche des performances de nombreux designs optiques, et notamment par exemple pour les traitements antireflets. C'est sans nul doute l'un des avantages majeurs de la technique OAD. En outre, pour chaque bicouche de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> élaborée, il n'a pas été nécessaire de rajouter une couche "intermix" constituée de TiO<sub>2</sub>, de SiO<sub>2</sub> et de vide (de porosité) entre les deux couches dans le modèle ellipsométrique. Cette constatation confirme le fait qu'il n'y a pas d'interface significative entre les deux monocouches, comme observé au MEB (Fig.IV.33.c).

L'empilement de ces nouvelles morphologies de nanostructures est donc parfaitement maîtrisé. Il sera possible par la suite de réaliser précisément des empilements multicouches.

## 4 Diffusion générée par les différentes architectures OAD

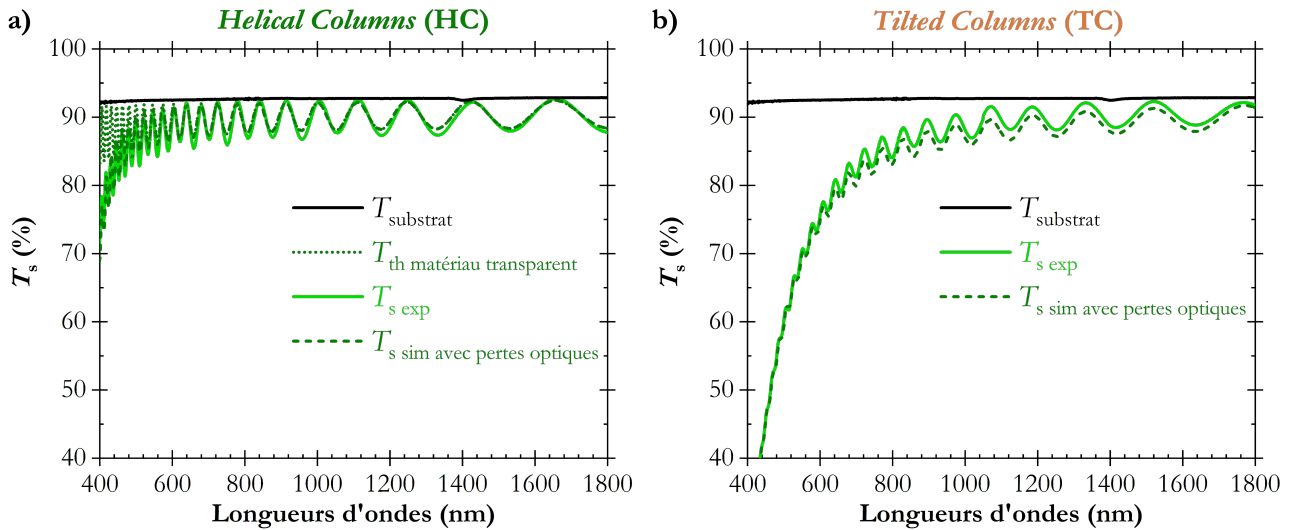
### 4.1 Mise en évidence

Lors de la précédente thèse de Florian Maudet, des pertes optiques des films TC ont systématiquement été constatées aux faibles longueurs d'onde, entre 400 et 1000 nm [8], ce qui peut représenter un frein à l'utilisation de ces films, surtout si l'épaisseur requise pour le design est importante [14]. Ce chapitre est donc dédié à l'étude des pertes optiques des différentes nanostructures OAD élaborées à l'aide du nouveau bâti DIVA. Nous étudierons ainsi les pertes optiques dans le cas des films de TiO<sub>2</sub> de type TC, ANC, NC et HC précédemment décrits. Pour exalter ces pertes, les films OAD déposés seront épais (3  $\mu\text{m}$ ) [14] et un verre transparent de type BK7 sera choisi comme substrat pour pouvoir mesurer la transmission. Les quatre dépôts ont été réalisés avec des conditions opératoires identiques exceptée bien sûr la rotation du porte-échantillons en  $\varphi$ . L'angle  $\alpha$  est ici maintenu constant à un angle de  $70^\circ$  tout au long du dépôt.

Avant de discuter des résultats, il est important de rappeler que les pertes optiques  $P$ , correspondant à la somme de l'absorption  $A$  et de la diffusion  $D$ , sont liées à la transmission  $T$  et à la réflexion  $R$  tel que :

$$P = A(\lambda) + D(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda) \quad (\text{IV.1})$$

Mais en réalité, la transmission  $T$  suffit à elle seule à déterminer si un matériau a subi ou non des pertes optiques. Sur la Figure IV.35.a sont représentées la transmission expérimentale d'un substrat de BK7 nu (en noir) et la transmission théorique d'un matériau parfaitement transparent (coefficient d'extinction  $k = 0$ ) d'indice  $n = 1,67$  (plus élevé que celui du BK7) et d'épaisseur 3000 nm sur ce même substrat (en petits pointillés verts). Il n'y a donc aucune perte optique possible dans ce dernier empilement et on constate que les maxima de la transmission rejoignent la transmission du substrat. Il en sera toujours ainsi si les pertes sont nulles.



**Figure IV.35** – Simulations de la transmission selon  $s$  avec et sans pertes optiques du modèle ellipsométrique de monocouches de  $\text{TiO}_2$  épaisses d'environ  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur (a) HC et (b) TC, élaborées sur un substrat en verre BK7 à l'aide du bâti DIVA

Les transmissions expérimentales selon la composante  $s$  de films HC et TC de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur ont été ajoutées sur les Figures IV.35.a et IV.35.b respectivement. On voit clairement que ces films génèrent des pertes optiques importantes (notamment le TC) aux faibles longueurs d'onde, de 400 à 1000 nm. Il a été démontré dans le paragraphe IV.1 que le  $\text{TiO}_2$  déposé en OAD est transparent ( $k = 0$ ) sur la gamme spectrale [380 nm-1800 nm] ce qui signifie que la globalité des pertes optiques mises en évidence peut être attribuée à de la diffusion  $D$ . Les dimensions des objets constitutifs des couches OAD sont donc suffisamment importantes (couches de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur) pour que les mécanismes de diffusion puissent opérer.



## IV.4 Diffusion générée par les différentes architectures OAD

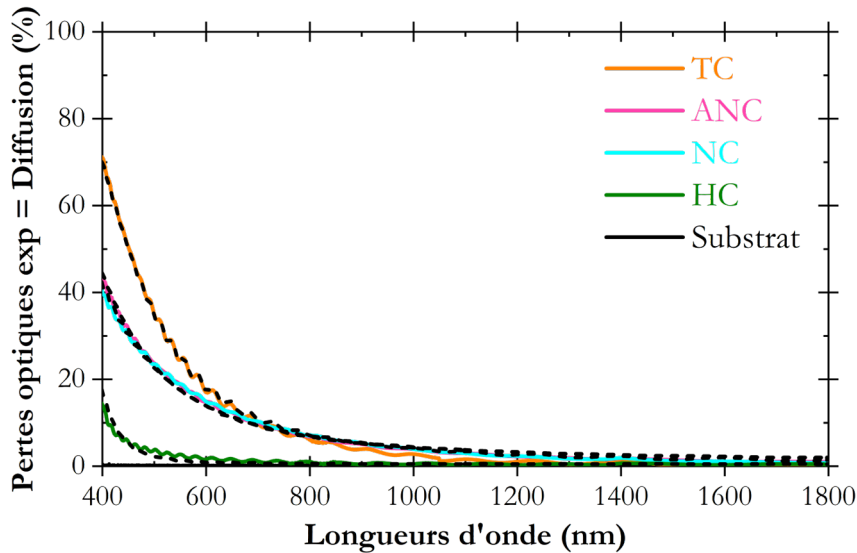
Le comportement dispersif des pertes d'intensité dues à la diffusion obéit à une loi en exponentiel décroissante avec la longueur d'onde. Il a donc été choisi de simuler la diffusion en attribuant aux couches OAD un coefficient d'extinction  $k_{Diff}$  de type Urbach, tel que :

$$k_{Diff} = k_{amp} e^{a(E-E_g)} \quad (IV.2)$$

Où  $k_{amp}$  et  $a$  sont des variables ajustables, et où  $a$  et  $E_g$  ont été choisies arbitrairement égales à 1,5 et à 3,1 eV (400 nm). Enfin, les transmissions théoriques selon la composante  $s$  des monocouches HC et TC de TiO<sub>2</sub> de 3 µm d'épaisseur en incluant des pertes optiques modélisées par le modèle d'Urbach ont été ajoutées sur les Figures IV.35.a et IV.35.b respectivement. Il est à noter que ce modèle simule correctement la diffusion générée par les films OAD. On précise que les indices optiques choisis pour les deux simulations théoriques sont en accord avec l'étude optique des paragraphes IV.3 et IV.2.1.3.

### 4.2 Approche analytique des pertes optiques sur les quatre nanostructures

Les spectres photométriques (réflexion et transmission) mesurés sur chaque nanostructure sur le domaine [400 - 1800 nm] ont permis d'accéder aux pertes optiques expérimentales *via* l'Équation III.42 (Fig.IV.36).



**Figure IV.36** – Comparaison des pertes optiques expérimentales (traits pleins) et simulées *via* l'ellipsométrie (traits pointillés) pour chaque morphologie de nanostructures de TiO<sub>2</sub> de 3 µm d'épaisseur élaborée sur un substrat en verre bas indice type BK7

Rappelons tout d'abord qu'en absence de diffusion, les pertes optiques seraient nulles, ce qui est le cas des couches minces de l'ordre de 500 nm d'épaisseur. La figure IV.36 montre que quel que soit le type de nanostructure, les films OAD déposés en couches épaisses (3  $\mu\text{m}$ ) sont soumis à des pertes optiques (phénomène de diffusion). Mais un comportement intéressant se dégage : la diffusion des films HC est nettement moins importante que celle des autres morphologies. La morphologie TC semble quant à elle être celle induisant le plus de diffusion.

Fort des résultats du paragraphe IV.2, les spectres ellipsométriques de ces quatre nanostructures ont été simulés ainsi que les spectres photométriques : transmission, réflexion et pertes optiques (diffusion). Par souci de concision, il ne sera pas rappelé les paramètres optiques obtenus qui sont en tous points comparables à ceux du chapitre IV.2, hormis bien sûr ceux dépendant de la durée du dépôt (épaisseur, nombre de pas, etc). Précisons au passage un point intéressant : la porosité de ces films est pratiquement indépendante de la nature du film. Pour un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha = 70^\circ$ , cette porosité est proche de 40 %, quel que soit le film.

Contrairement aux films minces du chapitre IV.2, des coefficients d'extinction de type Urbach ont dû être ajoutés dans le modèle optique. Les simulations des pertes optiques ainsi effectuées sont ajoutées à la Figure IV.36. Il est noté que ce modèle simule parfaitement les pertes mesurées. Le coefficient  $k_{amp}$  ne représente pas à proprement dit un paramètre caractéristique de la diffusion mais il peut être donné ne serait-ce que pour fournir des données quantitatives à la forte différence du film HC dans ce domaine. En effet, ce coefficient  $k_{amp}$  est de l'ordre de 0,020 pour le film TC, de 0,015 pour le film ANC, de 0,014 pour le film NC et relativement proche de 0 (de l'ordre de 0,003) pour le film HC.

Cette diffusion optique des nanostructures est un phénomène complexe à modéliser et non pris en compte par l'approche optique analytique. Celle-ci peut en revanche être simulée et prédite par une approche en éléments finis de type "*Finite Difference Time Domain*" (FDTD<sup>®</sup>). Dans le cadre de cette thèse, nous avons souhaité vérifier si la méthode FDTD<sup>®</sup> pouvait prédire : i) la présence de cette diffusion sur les structures OAD ii) les différences notoires de diffusion entre les quatre morphologies de nanostructures.

### 4.3 Étude de la diffusion par éléments finis

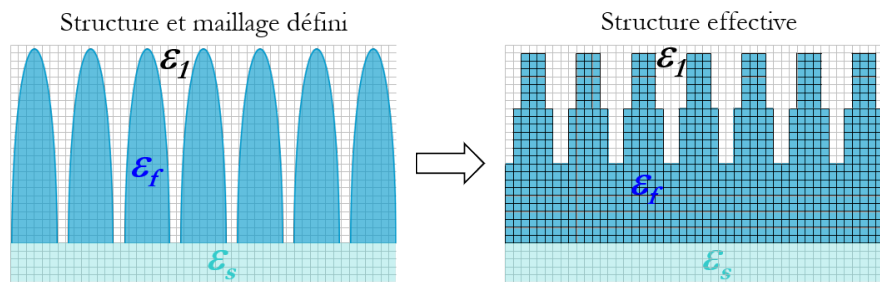
#### 4.3.1 Principe de la FDTD<sup>®</sup> (*Finite Difference Time Domain*)

La FDTD<sup>®</sup> est une méthode numérique capable de simuler le comportement d'une onde électromagnétique dans tout type de milieu (diélectrique, métal...) tout en tenant compte des formes

#### IV.4 Diffusion générée par les différentes architectures OAD

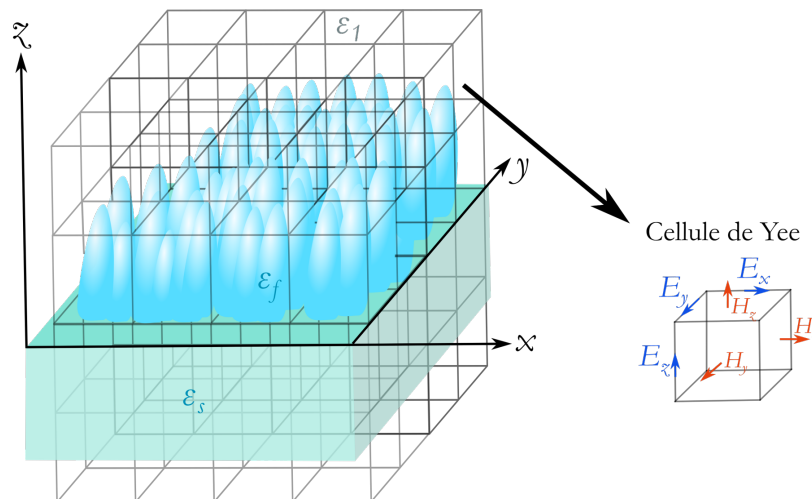
géométriques des objets constituant le système [15]. Toutefois, la résolution de ces équations par différences finies n'est valable que pour des tailles caractéristiques des structures de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde [16].

Tout d'abord, les dimensions de la boîte de simulation sont à définir. La morphologie, les dimensions et les lois de dispersion des matériaux impliqués dans la structure sont ensuite à préciser. Cette structure doit être entièrement contenue au sein de la boîte de simulation. Puis, la région de simulation, discrétisée et maillée selon un réseau de cellules de Yee, est à ajouter et à positionner de telle sorte à englober la structure à étudier. Une cellule de cette région se définit par sa position et par la permittivité qui lui est attribuée,  $\epsilon_1$  pour la permittivité du vide ou  $\epsilon_f$  pour la permittivité du mélange effectif dans notre cas (Fig.IV.37). Un modèle de milieu effectif peut éventuellement être utilisé pour affecter une permittivité intermédiaire (entre  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_f$ ) aux cellules frontalières.



**Figure IV.37** – Représentation schématique d'une structure (a) définie (b) et effective qui sera simulée en FDTD® avec le maillage défini

Une cellule de Yee permet de décomposer les champs électriques et magnétiques qui y règnent (Fig.IV.38). À chaque arête (face) du maillage est associée la composante parallèle du champ électrique (magnétique) [15].



**Figure IV.38** – Principe de maillage de la FDTD®

Les champs électriques et magnétiques des cellules de Yee sont alors générés. La polarisation, l'angle d'incidence et la gamme de longueurs d'onde de cette onde peuvent être configurés [15]. Par itération, l'algorithme résout les équations de Maxwell pour calculer par continuité entre les cellules adjacentes, le champ électrique et magnétique de chaque cellule en considérant la permittivité associée à cette dernière [17]. La propagation de l'onde dans la structure est ainsi déterminée de façon discrète.

Des conditions aux limites, *i.e.* des contraintes s'exerçant sur le système, sont ensuite appliquées pour fermer la boîte de simulation. Pour éviter de créer aux frontières des réflexions parasites dues à la présence d'une interface, une couche PML ("*Perfectly Matched Layer*") est définie aux limites de la boîte de simulation. Cette couche permet d'absorber toutes les radiations électromagnétiques incidentes en évitant ainsi les multiples réflexions [17]. La simulation s'arrête lorsque la quantité d'énergie injectée au départ est récupérée aux frontières PML. L'onde s'est alors entièrement propagée dans le système. L'algorithme de fonctionnement de la FDTD<sup>®</sup> est résumé à la Figure IV.39 [15].

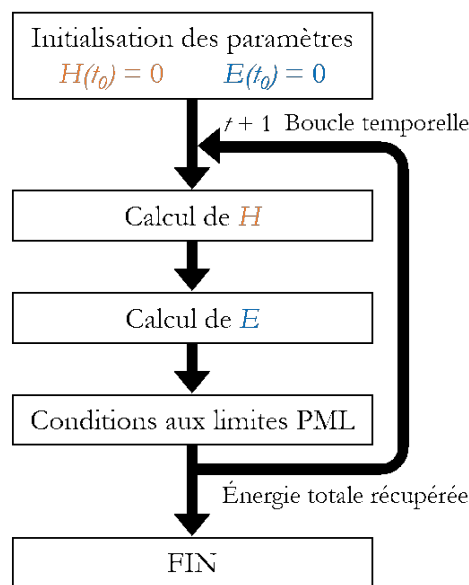


Figure IV.39 – Algorithme de simulation de la FDTD<sup>®</sup>

Des capteurs sont ensuite positionnés de manière spécifique pour enregistrer les données souhaitées (transmission, réflexion, absorption, diffusion). Le maillage conditionne la qualité de la simulation. Plus les cellules sont fines, plus l'erreur est faible, au détriment d'un temps de calcul plus long [15]. Pour des tailles de cellule convenablement choisies, la réponse optique correspond au comportement réel des structures analysées. Les simulations optiques de cette thèse ont été effectuées avec le logiciel commercial "FDTD Solutions<sup>®</sup>" de Lumerical.

4.3.2 Simulation de la diffusion par FDTD®

En connaissant précisément la morphologie et les dimensions d'un objet élémentaire, il est possible par FDTD® de simuler l'intensité diffusée d'un ensemble de particules. Pour simuler la diffusion, la méthode des champs totalement diffus est utilisée [18]. Selon cette méthode, la source est une boîte qui permet de décomposer l'espace en deux zones, une zone interne à cette boîte dans laquelle le champ total se propage, et une zone externe dans laquelle le champ diffus se propage (Fig.IV.40).

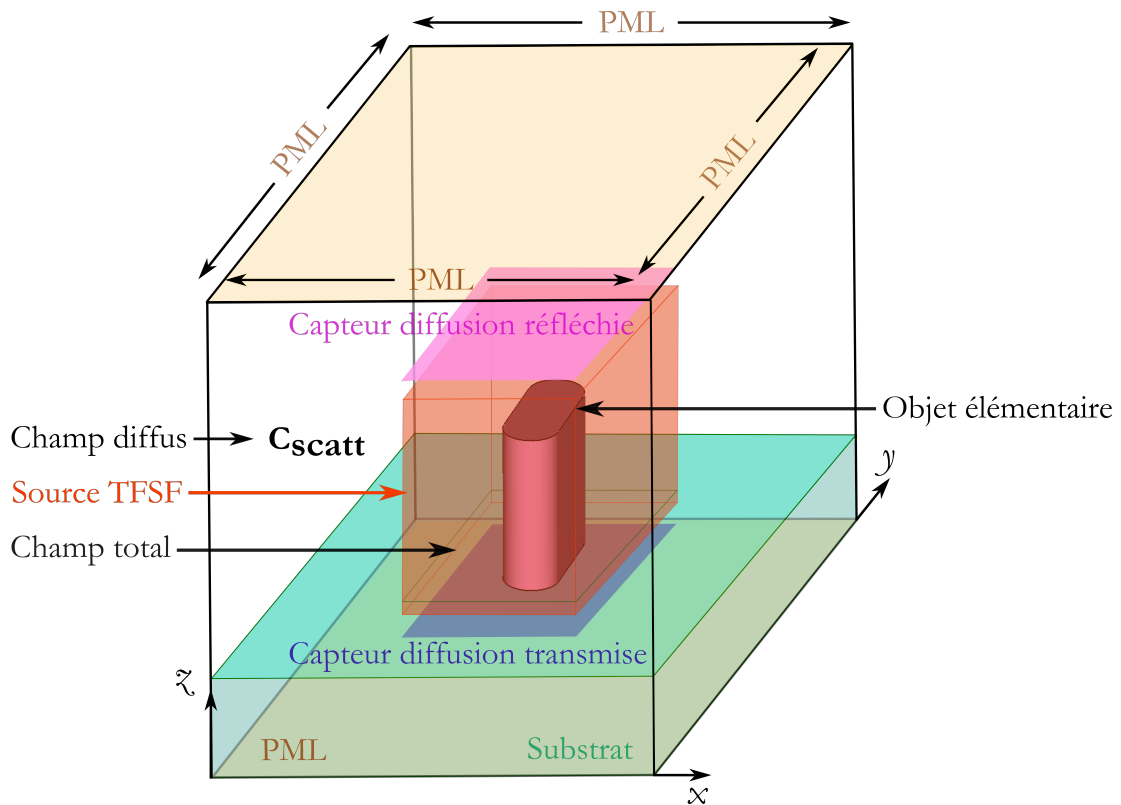


Figure IV.40 – Configuration de la boîte de simulation FDTD® utilisée pour simuler la diffusion des nanostructures

Une telle source se nomme une source TFSF ("*Total-Field Scattered-Field*") et tout ce qui diffuse doit se situer à l'intérieur de celle-ci (Fig.IV.40). En positionnant un capteur de champ électrique, normalisé par rapport à l'intensité de la source et positionné à l'extérieur de cette dernière, la section efficace de diffusion d'un objet élémentaire en fonction des longueurs d'onde,  $C_{scatt}(\lambda)$  (en  $m^2$ ), peut être obtenue [19]. Ces sections efficaces dépendent de la taille de la particule, de sa forme, de la gamme de longueur d'onde incidente de l'onde ainsi que des indices de la particule et du milieu hôte. Des capteurs de champ électrique positionnés tout autour de cette source TFSF permettent de déterminer la section efficace de diffusion selon les différentes directions. Ici, un capteur de champ électrique positionné au-dessus de la source TFSF mesure la section efficace de la diffusion réfléchiée et un autre capteur de champ électrique positionné en-dessous de cette source mesure la section efficace de la

diffusion transmise (Fig.IV.40). Les sections efficaces de diffusion sur les côtés de la source ont été considérées comme négligeables, tout comme la diffusion en réflexion. L'atténuation de l'onde a ainsi été considérée comme étant principalement due à la diffusion de l'onde transmise. Pour un ensemble de  $N$  particules supposées de dimensions égales ou très voisines n'interagissant pas entre elles et faiblement diffusantes, *i.e.* en absence de diffusion multiples [20], la section efficace de diffusion d'un objet élémentaire est liée à l'intensité totale diffusée  $I_{scatt}$  par [14, 19–21] :

$$I_{scatt}(\lambda) = 1 - I_t(\lambda) = 1 - e^{-Q_{scatt}(\lambda)} = 1 - e^{-N \times \frac{C_{scatt}(\lambda)}{S}} \quad (IV.3)$$

Où  $I_t$  représente l'intensité spéculaire transmise,  $Q_{scatt}$  le facteur d'intensité de diffusion (sans dimension),  $N$  le nombre d'objets élémentaires permettant d'obtenir la porosité  $p$  (en %) souhaitée selon une surface  $S$  (en  $m^2$ ) choisie. La porosité des films nanostructurés élaborés a ainsi pu être considérée dans le calcul de l'intensité diffusée. Dans le cadre de cette thèse, les simulations ont été effectuées en incidence normale avec des matériaux diélectriques faiblement diffusants.

### 4.3.3 Résultats des simulations FDTD®

Les monocouches épaisses ayant été réalisées sur un substrat en verre BK7 (impératif de la transmission), il n'a pas été possible de les observer au MEB. Les dimensions caractéristiques de l'objet élémentaire pour chaque morphologie de nanostructures considérées en éléments finis sont donc celles observées au MEB pour des couches de  $TiO_2$  d'environ 500 nm d'épaisseur élaborées sur un wafer de silicium, présentées dans la partie IV.2. Les objets élémentaires considérés pour chacune des nanostructures sont donnés Figure IV.41. Pour exalter la diffusion, l'épaisseur des monocouches simulées a été choisie importante  $e = 3\mu m$  (conforme à l'étude préliminaire du paragraphe IV.4.2) [14].

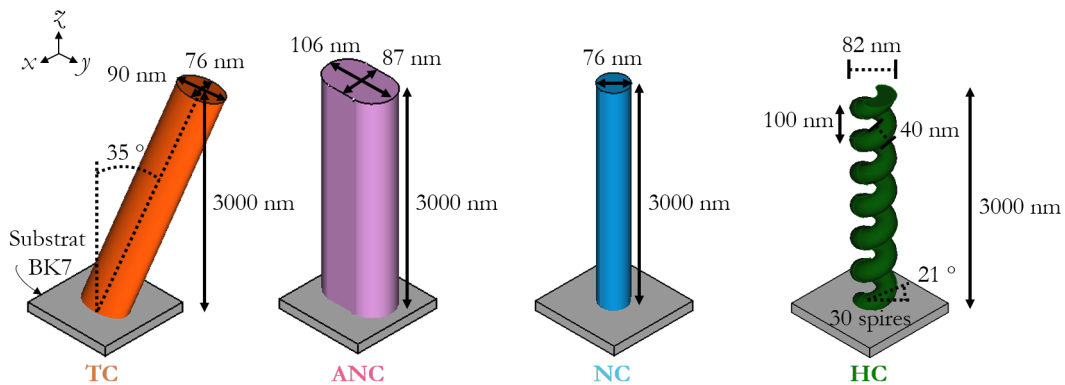
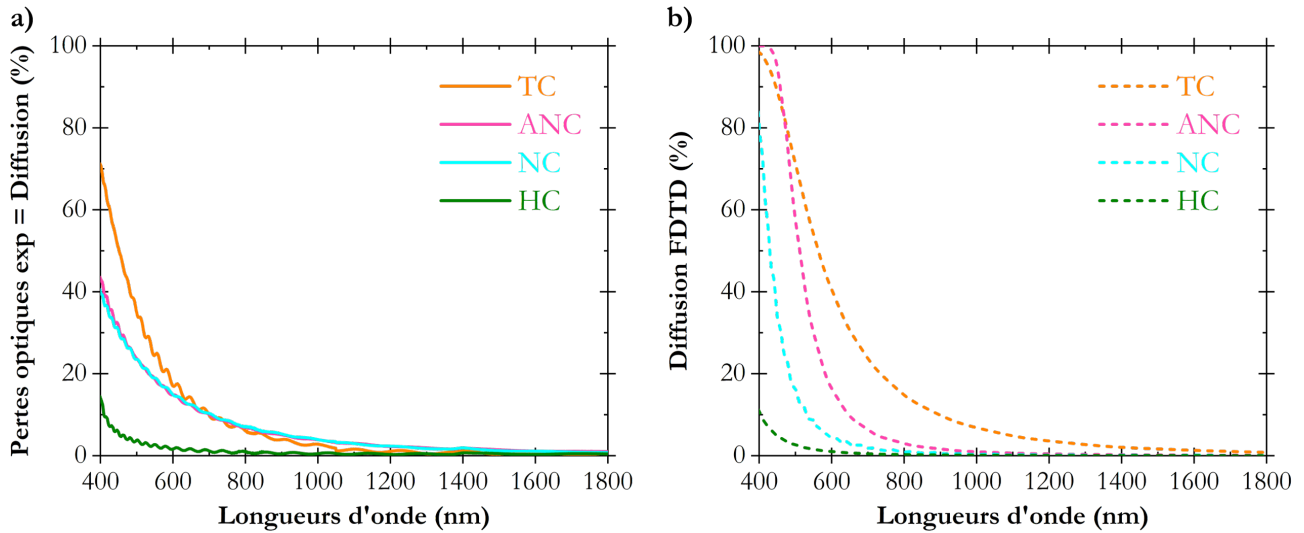


Figure IV.41 – Dimensions de chaque morphologie de nanostructures de  $TiO_2$  de  $3\mu m$  d'épaisseur considérées en FDTD® sur un substrat BK7

## IV.4 Diffusion générée par les différentes architectures OAD

Pour chaque monocouche élaborée, une porosité moyenne d'environ 40 % a été obtenue en ellipsométrie. La diffusion de ces différentes morphologies de nanostructures a donc été calculée en FDTD<sup>®</sup> dans le cas d'un mélange de particules contenant 40 % de porosité (Fig.IV.42.b).



**Figure IV.42** – (a) Pertes optiques expérimentales dues à de la diffusion (b) Diffusion simulée par FDTD<sup>®</sup> des quatre morphologies de nanostructures de TiO<sub>2</sub> de 3 μm d'épaisseur élaborées sur un substrat BK7 dans le cas d'un mélange de particules contenant 40 % de porosité

La signature de la diffusion de chaque monocouche de TiO<sub>2</sub> élaborée est clairement visible (Fig.IV.42.b). La même tendance que celle observée expérimentalement (Fig.IV.42.a) est constatée : les films HC diffusent nettement moins que les autres morphologies de nanostructures. Toutefois, ces deux spectres de diffusion, expérimental et théorique, ne sont pas comparables en intensité. La diffusion simulée par éléments finis est globalement plus importante que celle obtenue expérimentalement, excepté pour les films HC (Fig.IV.42). Ces différences s'expliquent assez facilement. Les mesures spectrophotométriques n'ayant pas pu être réalisées à l'aide d'une sphère d'intégration, toute la lumière transmise ou réfléchi n'a donc pas été totalement collectée expérimentalement. Les détecteurs de transmission et de réflexion du spectrophotomètre sont, de plus, de très petites dimensions. Les pertes optiques mesurées, *i.e.* la diffusion, ont alors été calculées en un point de l'espace. En revanche, en FDTD<sup>®</sup>, la dimension des détecteurs est plus importante, de l'ordre de grandeur de la largeur des nanostructures (environ 100 nm). Le champ diffus est alors mesuré tout autour de la particule dans une poire d'interaction beaucoup plus large que celle typique de la spectrophotométrie. Dans le cas des films HC, cette poire d'interaction de la diffusion serait probablement moins intense et unidirectionnelle ce qui pourrait expliquer la similitude entre les courbes expérimentale et théorique (Fig.IV.42). Il est également important de rappeler, que les dimensions des nanostructures considérées en éléments finis résultent d'observations MEB. Ceci pourrait expliquer les différences de pente des

courbes de diffusion expérimentale et théorique pour chaque monocouche. Il pourrait être envisageable par la suite d'importer des micrographies TEM en FDTD<sup>®</sup> afin de simuler plus précisément la réponse optique de la géométrie exacte des échantillons.

### 4.4 Étude des paramètres influant sur la diffusion des hélices

La faible diffusion expérimentale des nanostructures HC, confirmée par le calcul, est un résultat surprenant mais très intéressant tant d'un point de vue académique qu'applicatif. L'objectif de ce paragraphe est de mettre en évidence les paramètres clés, propres à cette nanostructure, à l'origine de cette faible diffusion.

#### 4.4.1 Influence du volume d'objet élémentaire

À porosité constante, il a tout d'abord été constaté que le film HC qui diffuse le moins a le plus faible volume d'objet élémentaire par rapport aux autres morphologies (Tab.IV.6), ce qui n'est pas facilement observable sur les vues transverse et plane des clichés de microscopie électronique à balayage (Fig.IV.33.a à Fig.IV.33.b). Cela pourrait s'expliquer par la présence de porosité entre les spires des hélices qui n'est pas visible au MEB. Une forte densité d'objets élémentaires HC de faible volume minimise donc leur diffusion.

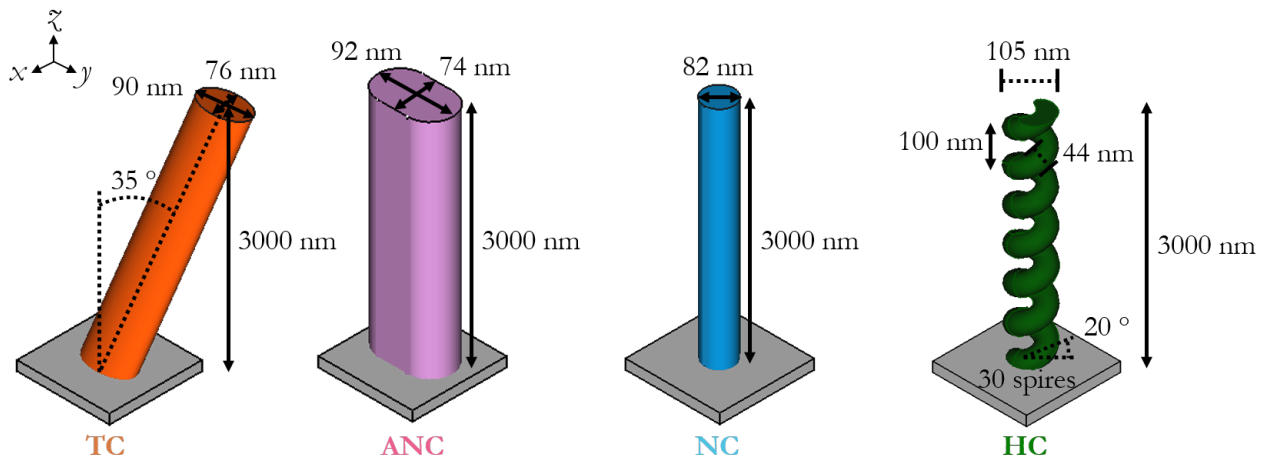
**Tableau IV.6** – Volumes des objets élémentaires de chaque monocouche de TiO<sub>2</sub> de 3 μm d'épaisseur considérée en FDTD<sup>®</sup>

| Films élaborés | Volume d'objet élémentaire (10 <sup>5</sup> nm <sup>3</sup> ) |
|----------------|---|
| TC             | 161   |
| ANC            | 217   |
| HC             | 104   |
| NC             | 136   |

Afin d'étudier l'influence de ce volume d'objet élémentaire des films sur la diffusion, la diffusion de ces quatre monocouches a de nouveau été simulée en prenant en compte cette fois-ci un volume élémentaire égal à 161.10<sup>5</sup> nm<sup>3</sup>, identique pour chaque morphologie. Dans chaque cas, l'épaisseur des couches a été fixée à 3 μm d'épaisseur, seules les dimensions des sections des morphologies ont été modifiées (Fig.IV.43).

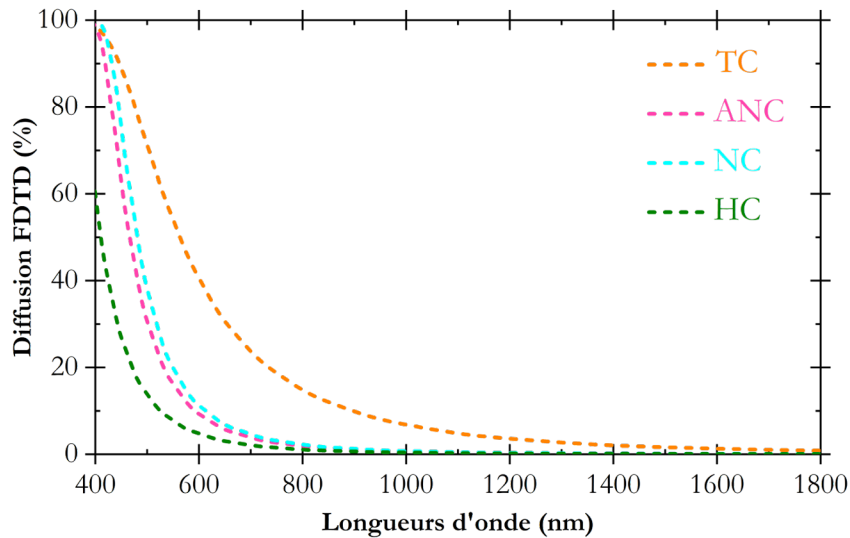


#### IV.4 Diffusion générée par les différentes architectures OAD



**Figure IV.43** – Dimensions de chaque morphologie de nanostructures de  $\text{TiO}_2$  de  $3\ \mu\text{m}$  d'épaisseur élaborée sur un substrat BK7 dans le cas d'un volume d'objet élémentaire égal à  $161.10^5\ \text{nm}^3$ , identique pour chaque morphologie, considérées en FDTD®

La Figure IV.44 indique les courbes de diffusion obtenues dans le cas d'un mélange de particules de 40 % de porosité.



**Figure IV.44** – Courbes de diffusion simulées par FDTD® des quatre morphologies de nanostructures de  $\text{TiO}_2$  de  $3\ \mu\text{m}$  d'épaisseur élaborées sur un substrat BK7 dans le cas d'un volume d'objet élémentaire égal à  $161.10^5\ \text{nm}^3$ , identique pour chaque morphologie, et d'un mélange de particules contenant 40 % de porosité

Augmenter le volume d'objet élémentaire du film HC (passage de  $104$  à  $161.10^5\ \text{nm}^3$ ) engendre une augmentation de sa diffusion aux faibles longueurs d'onde entre  $400$  et  $600\ \text{nm}$  qui reste toutefois très inférieure à celle des autres morphologies (Fig.IV.42 et Fig.IV.44). La faible diffusion des nanostructures HC provient donc en partie de leur faible volume d'objet élémentaire. Cependant, à volume d'objet élémentaire identique, des courbes de diffusion différentes ont été obtenues selon les architectures OAD élaborées (Fig.IV.44). Cela signifie que leur morphologie minimise également

leur diffusion. Il est aussi à noter que cette morphologie HC reste la moins diffusante même à volume constant. Afin de mettre davantage en évidence les paramètres clés, propres à cette nanostructure HC, à l'origine de cette faible diffusion, une étude a été menée à volume d'objet élémentaire constant.

#### 4.4.2 Influence des caractéristiques d'une hélice

Le volume d'objet élémentaire d'une hélice dépend de trois principaux paramètres : du diamètre global  $D$ , du diamètre d'une branche élémentaire  $d$  et du pas  $P$ . Pour une épaisseur fixée à 3000 nm et pour un volume d'objet élémentaire constant, il existe plusieurs combinaisons de paramètres conduisant à un volume d'objet élémentaire identique. Trois configurations d'hélices de  $\text{TiO}_2$  de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été analysées (Fig.IV.45). Le pas  $P$  vaut 100 ou 150 nm, le diamètre global de l'hélice vaut 120 ou 180 nm et le diamètre d'une branche élémentaire vaut 44 ou 52 nm. Le volume d'objet élémentaire considéré est à chaque fois égal à  $178.10^5 \text{ nm}^3$ .

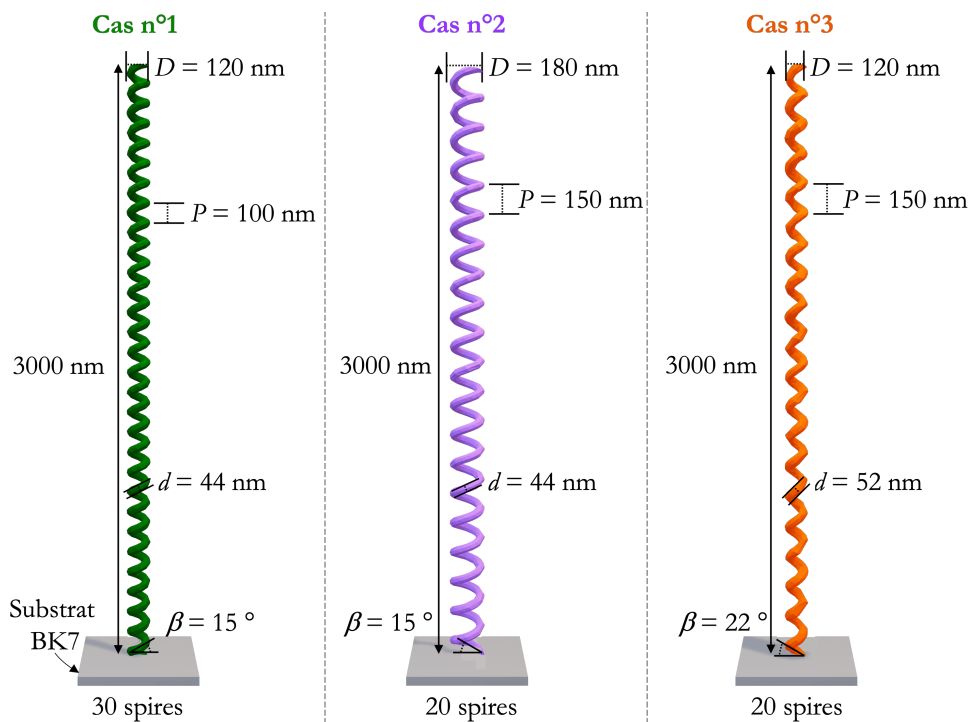
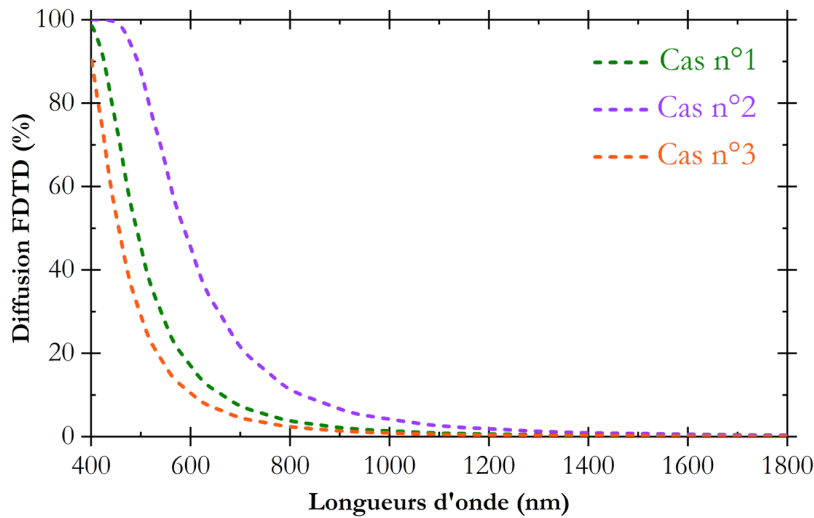


Figure IV.45 – Caractéristiques des trois hélices étudiées en FDTD<sup>®</sup> de volume d'objet élémentaire identique égal à  $178.10^5 \text{ nm}^3$

La diffusion de chacune de ces hélices a ensuite été calculée dans le cas d'un mélange de particules de 40 % de porosité (Fig.IV.46). La comparaison des cas n°1 et n°2 a permis de mettre en évidence l'influence du diamètre global  $D$  des hélices et du pas  $P$  sur la diffusion. La comparaison des cas n°1 et n°3 a quant à elle mis en évidence l'influence du pas  $P$  et du diamètre d'une branche élémentaire  $d$  sur la diffusion. Enfin, la comparaison des cas n°2 et n°3 a montré l'influence du diamètre global  $D$

et du diamètre d'une branche élémentaire  $d$  sur la diffusion.



**Figure IV.46** – Influence des paramètres caractéristiques d'hélices de volume d'objet élémentaire identique égal à  $178.10^5 \text{ nm}^3$  sur la diffusion pour un ensemble de particules de 40 % de porosité

Les courbes de diffusion obtenues (Fig.IV.46) sont plus importantes que celle du film HC étudié à la Figure IV.44 car le volume d'objet élémentaire considéré ici est plus élevé. Les spectres de diffusion des cas n°2 et n°3 diffèrent considérablement (écart de 35 % à 600 nm), ce qui montre que le diamètre global  $D$  et le diamètre d'une branche élémentaire  $d$  impactent notablement la diffusion. Les courbes de diffusion des cas n°1 et n°2 diffèrent également (écart de 28 % à 600 nm), ce qui signifie que le diamètre global  $D$  et le pas  $P$  influencent la diffusion. Les courbes de diffusion des cas n°1 et n°3 sont les plus proches (écart de 7 % à 600 nm). Le pas  $P$  et le diamètre d'une branche élémentaire de l'hélice impactent alors peu la diffusion. Il ressort de ces tests que le diamètre global  $D$  des hélices influence considérablement leur diffusion. Plus les nanostructures sont larges, plus leur diffusion est importante. Toutefois, à ce jour, aucun paramètre expérimental ne nous permet de modifier ce diamètre global  $D$  des hélices. À titre indicatif, l'influence de la vitesse de dépôt sur ce paramètre a été étudiée mais ne s'est pas révélée concluante. Ajouter de l'énergie aux espèces durant le dépôt (température plus élevée, pas encore implémentée sur DIVA, et assistance ionique) ou réaliser un recuit post-dépôt pourrait éventuellement être des solutions mises en œuvre pour augmenter le diamètre des hélices.

## Conclusion

De nouveaux algorithmes de rotation du porte-échantillons en  $\varphi$  ont permis l'élaboration de nouvelles morphologies de nanostructures : des colonnes inclinées TC, classiquement obtenues par OAD, des nanostructures fortement anisotropes ANC, des colonnes droites à sections circulaires NC et des structures hélicoïdales HC (Fig.IV.47).

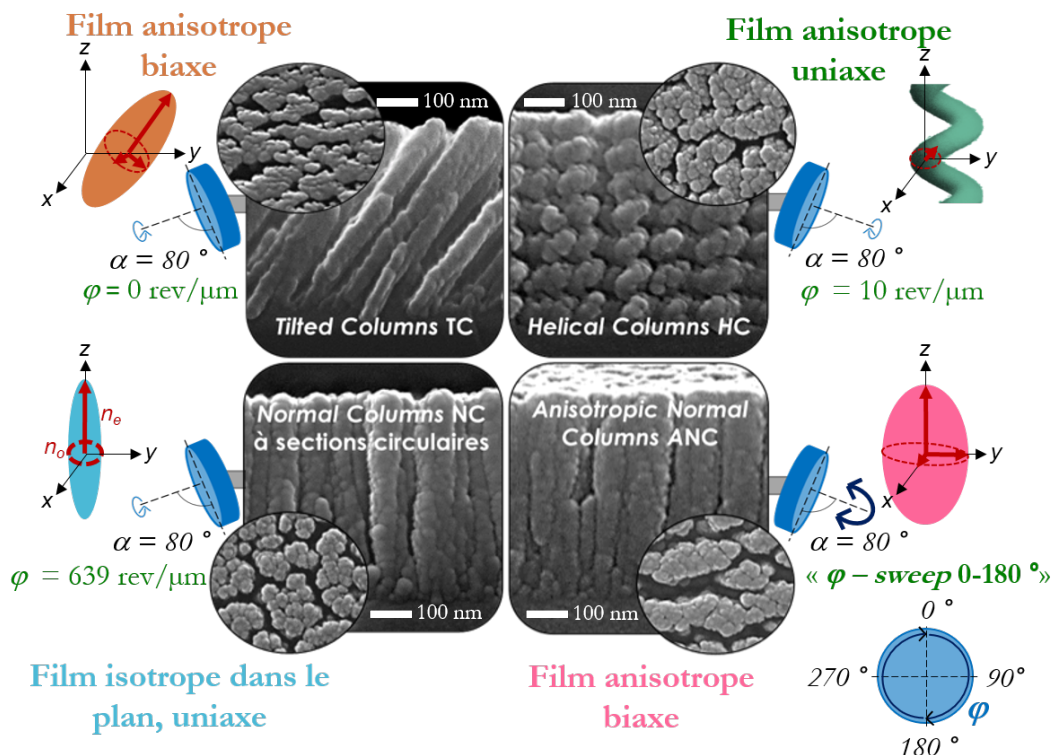


Figure IV.47 – Micrographies MEB des nouvelles morphologies de nanostructures de  $\text{TiO}_2$  élaborées à l'aide du bâti DIVA

En outre, de parfaites corrélations ont été démontrées entre la microstructure et les propriétés optiques. L'ellipsoïde des indices, surface de référence en trois dimensions dont la norme correspond à l'indice de l'onde qui se propage, est parfaitement maîtrisée. Dans les précédentes études, un film nanostructuré poreux anisotrope était caractérisé par un indice de réfraction moyen. Il est à présent possible de le caractériser plus finement selon les trois directions de l'espace cartésien ou du repère objet.

Les films TC sont des films anisotropes biaxes ( $n_a \neq n_b \neq n_c$ ) avec un angle d'inclinaison des nanostructures  $\beta$  non nul. Les films ANC sont également des films anisotropes biaxes ( $n_a \neq n_b \neq n_c$ ) mais présentent un angle  $\beta$  nul. Les films NC sont quant à eux anisotropes uniaxes ( $n_a = n_b = n_o \neq n_c = n_e$ ) et isotropes dans le plan. Dans cette configuration, l'indice du film est égal à l'indice ordinaire  $n_o$ , valeur obtenue directement après analyse ellipsométrique qui ne nécessite pas

d'être calculée. Le transfert technologique vers les concepteurs de design optique est alors simplifié dans ce cas : seule la valeur de  $n_o$  sera communiquée aux concepteurs lorsqu'il s'agira de concevoir des dispositifs travaillant en incidence normale. Enfin, les films HC sont des films anisotropes uniaxes ( $n_a \neq n_b \neq n_c$ ) et ont été modélisés en ellipsométrie par des colonnes inclinées TC tournant autour de l'axe  $z$  en cours de croissance.

L'empilement de ces nouvelles architectures élaborées par OAD est maîtrisé. De manière générale, la croissance de la couche supérieure se fait sur le haut des colonnes de la couche inférieure et il n'y a pas d'interface significative visible entre les deux couches au MEB, ce qui est également confirmé en ellipsométrie où il n'est pas nécessaire de rajouter une couche "intermix" entre les deux couches. Il est donc envisageable de réaliser par la suite des empilements multicouches pour améliorer / élaborer de nouvelles fonctions optiques.

Des pertes optiques des films nanostructurés de  $\text{TiO}_2$  élaborés ont parfois été constatées aux faibles longueurs d'onde, entre 400 et 1000 nm selon la morphologie considérée. Étant donné que les films denses n'absorbent pas, les pertes optiques mesurées ont donc été uniquement attribuées au phénomène de diffusion. Les films HC se sont avérés être les moins diffusants, résultat confirmé en éléments finis par FDTD<sup>®</sup>. Il a été démontré que leur faible diffusion provient de leur morphologie et de leur faible volume d'objet élémentaire. Le paramètre prépondérant de tels films impactant considérablement la diffusion s'est avéré être leur diamètre global  $D$ . Plus les nanostructures sont larges, plus elles diffusent. Toutefois, aucun paramètre expérimental n'a permis à ce jour de faire varier ce diamètre global  $D$  des hélices et cette partie s'inscrit encore dans un travail prospectif.

## Points clés

- La croissance des nanostructures élaborées par OAD est totalement contrôlée.
- De parfaites corrélations ont été démontrées entre nanostructures et propriétés optiques.
- Les films TC et ANC sont des films anisotropes biaxes ( $n_a \neq n_b \neq n_c$ ). L'angle d'inclinaison  $\beta$  des nanostructures les différencie : cet angle est non nul pour les films TC et nul pour les films ANC.
- Les films NC sont des films anisotropes uniaxes, isotropes dans le plan ( $n_a = n_b = n_o \neq n_c = n_e$ ) d'indice  $n_o$ .
- Les films HC sont des films anisotropes uniaxes ( $n_a \neq n_b \neq n_c$ ), modélisées en ellipsométrie par des colonnes inclinées TC tournant autour de l'axe  $z$  en cours de croissance.
- L'empilement de ces nouvelles morphologies est maîtrisé.
- Les films HC diffusent nettement moins que toutes les autres morphologies de nanostructures, ce qui a été confirmé en éléments finis par FDTD®.
- La faible diffusion des hélices provient de leur morphologie et de leur faible volume d'objet élémentaire.
- Le paramètre prépondérant de tels films impactant considérablement la diffusion s'est avéré être leur diamètre global  $D$ .

---

## Bibliographie

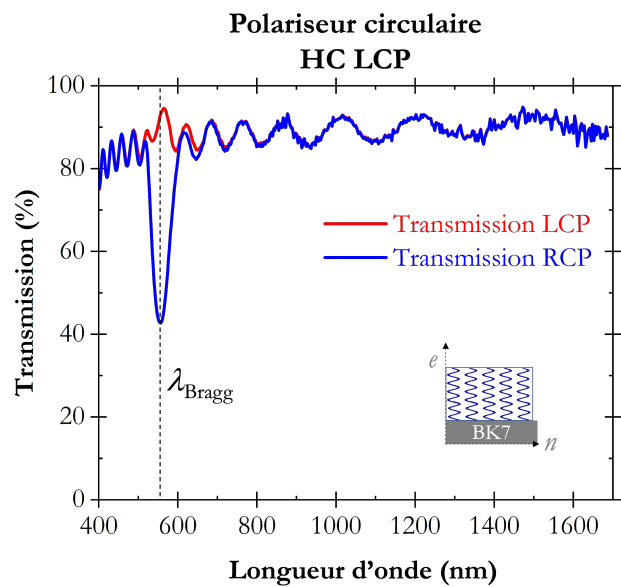
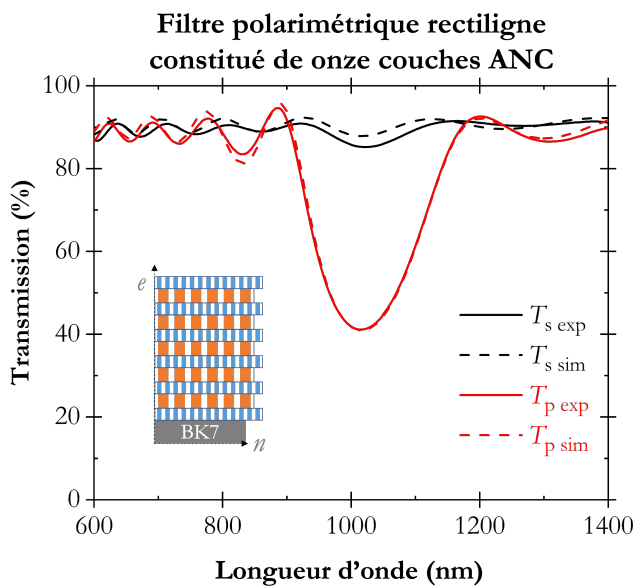
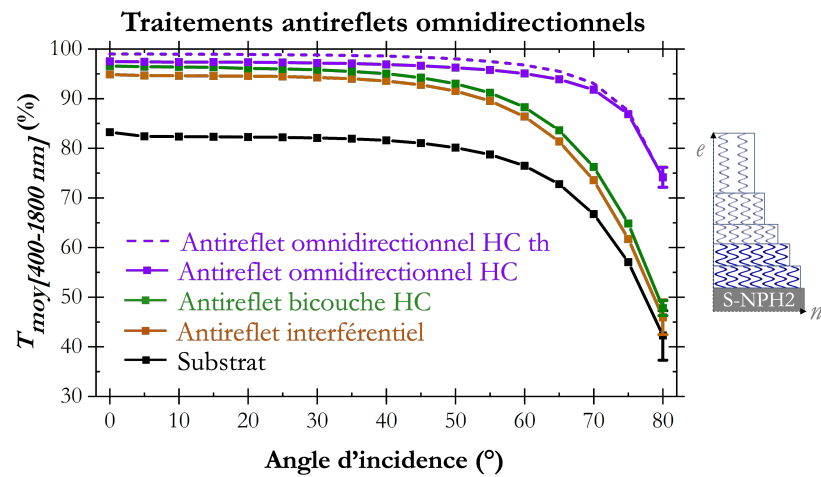
- [1] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [2] O. Arteaga, “Useful Mueller matrix symmetries for ellipsometry,” *Thin Solid Films*, vol. 571, pp. 584–588, 2014.
- [3] J. Gospodyn, M. J. Brett, and J. C. Sit, “Characterization by variable angle spectroscopic ellipsometry of dielectric columnar thin films produced by glancing angle deposition,” *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 797, 2003.
- [4] D. Schmidt, B. Booso, T. Hofmann, E. Schubert, A. Sarangan, and M. Schubert, “Monoclinic optical constants, birefringence, and dichroism of slanted titanium nanocolumns determined by generalized ellipsometry,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 1, p. 011914, 2009.
- [5] G. Beydaghyan, K. Kaminska, T. Brown, and K. Robbie, “Enhanced birefringence in vacuum evaporated silicon thin films,” *Applied Optics*, vol. 43, no. 28, pp. 5343–5349, 2004.
- [6] X. Xiao, G. Dong, J. Shao, H. He, and Z. Fan, “Optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub>:Sb thin films deposited by oblique angle deposition,” *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 6, pp. 1636–1640, 2010.
- [7] S. Wang, G. Xia, H. He, K. Yi, J. Shao, and Z. Fan, “Structural and optical properties of nanostructured TiO<sub>2</sub> thin films fabricated by glancing angle deposition,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 431, no. 1-2, pp. 287–291, 2007.
- [8] F. Maudet, *Couches nanostructurées par dépôt en incidence oblique : corrélations microstructure et propriétés optiques pour application aux traitements antireflets hautes performances dans le visible étendu et l’infrarouge*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2018.
- [9] P. G. Snyder, Y.-M. Xiong, J. A. Woollam, G. A. Al-Jumaily, and F. Gagliardi, “Graded refractive index silicon oxynitride thin film characterized by spectroscopic ellipsometry,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 10, no. 4, pp. 1462–1466, 1992.
- [10] R. A. Synowicki, B. D. Johs, and A. C. Martin, “Optical properties of soda-lime float glass from spectroscopic ellipsometry,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2907–2913, 2011.
- [11] A. Mahdjoub and L. Zighed, “New designs for graded refractive index antireflection coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1-2, pp. 299–304, 2005.
- [12] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, and M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of thin films: engineering the nanoscale*. John Wiley & Sons, 2014.

- [13] I. Hodgkinson and Q. hong Wu, “Serial bideposition of anisotropic thin films with enhanced linear birefringence,” *Applied Optics*, vol. 38, no. 16, pp. 3621–3625, 1999.
- [14] F. Maudet, B. Lacroix, A. J. Santos, F. Paumier, M. Parailous, S. Hurand, A. Corvisier, C. Dupeyrat, R. García, F. M. Morales, *et al.*, “On the importance of light scattering for high performances nanostructured antireflective surfaces,” *Acta Materialia*, vol. 188, pp. 386–393, 2020.
- [15] J. B. Schneider, “Understanding the finite-difference time-domain method,” *School of electrical engineering and computer science Washington State University*, vol. 28, 2010.
- [16] K. S. Yee and J. S. Chen, “The finite-difference time-domain (FDTD) and the finite-volume time-domain (FVTD) methods in solving maxwell’s equations,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 45, no. 3, pp. 354–363, 1997.
- [17] A. Taflove, S. C. Hagness, and M. Picket-May, “Computational electromagnetics: the finite-difference time-domain method,” *The Electrical Engineering Handbook*, vol. 3, 2005.
- [18] J. B. Schneider and K. Abdijalilov, “Analytic field propagation TFSF boundary for FDTD problems involving planar interfaces: PECs, TE, and TM,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 54, no. 9, pp. 2531–2542, 2006.
- [19] R. Jarrige, *Détermination des propriétés optiques de matériaux granulaires*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [20] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1998.
- [21] Y. Nishijima, L. Rosa, and S. Juodkazis, “Long-range interaction of localized surface plasmons in periodic and random patterns of Au nanoparticles,” *Applied Physics A*, vol. 115, no. 2, pp. 409–414, 2014.



# Chapitre V

## Fonctions optiques adressées



*"La vie, ce n'est pas d'attendre que les orages passent, c'est d'apprendre à danser sous la pluie",*

*Sénèque*



## Sommaire

|  |            |
|--|------------|
| <b>Introduction</b> . . . . .  | <b>199</b> |
| <b>1 Développement d'antireflets large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnels ultra-hautes performances</b> . . . . .      | <b>200</b> |
| 1.1 Conception optique . . . . .   | 200        |
| 1.2 Vers la détermination d'un traitement antireflet large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnel en cinq couches . . . . . | 202        |
| 1.3 Réalisation expérimentale des antireflets . . . . .  | 206        |
| 1.3.1 Bicouche antireflet $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . . . . .  | 206        |
| 1.3.2 Traitement antireflet omnidirectionnel . . . . .   | 209        |
| <b>2 Filtres polarimétriques rectilignes</b> . . . . .   | <b>214</b> |
| 2.1 Principe et intérêts des polariseurs biréfringents rectilignes élaborés par dépôt en incidence oblique . . . . .             | 214        |
| 2.2 Élaboration d'un filtre polarimétrique rectiligne par OAD . . . . .  | 217        |
| 2.2.1 Stratégie déployée . . . . .   | 217        |
| 2.2.2 Calibration des monocouches pour intégration au design du polariseur . . . . .   | 219        |
| 2.2.3 Performances optiques . . . . .  | 220        |
| 2.2.4 Preuve de concept théorique . . . . .  | 221        |
| 2.3 Perspectives . . . . .   | 222        |
| <b>3 Polariseurs circulaires</b> . . . . .   | <b>223</b> |
| 3.1 Éléments de base . . . . .   | 223        |
| 3.2 Paramètres et informations accessibles <i>via</i> les matrices de Mueller mesurées en transmission . . . . .                 | 225        |
| 3.2.1 Pouvoir rotatoire . . . . .  | 227        |
| 3.2.2 Transmissions polarisées "circulaires gauche et droite" . . . . .  | 228        |
| 3.2.3 Accès à la nature de la polarisation transmise . . . . .   | 229        |
| 3.3 Preuve de concept . . . . .  | 230        |
| 3.3.1 Monocouche HC élaborée . . . . .   | 230        |
| 3.3.2 Caractérisation de l'activité optique . . . . .  | 232        |
| 3.3.2.1 Pouvoir rotatoire . . . . .  | 232        |
| 3.3.2.2 Transmissions polarisées circulaires gauche et droite . . . . .  | 233        |
| 3.3.2.3 Vecteurs de Stokes sortant et degré de polarisation . . . . .  | 233        |
| <b>Conclusion</b> . . . . .  | <b>236</b> |

## Chapitre V. Fonctions optiques adressées

---

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| Points clés . . . . .   | 239 |
| Bibliographie . . . . . | 240 |

## Introduction

Les traitements optiques (antireflet, filtre, polariseur, miroir ou lame dichroïque...) sont aujourd'hui sources de différenciation technologique dans le monde de l'optronique. La performance de ces traitements revêt d'un intérêt primordial pour la performance globale des systèmes optiques, cette même performance conduisant notamment à augmenter les distances stratégiques de DRI (Détection / Reconnaissance / Identification). Dans son travail de thèse dédié aux traitements antireflets large bande de 400 à 1800 nm, Florian Maudet a rappelé que le modèle le plus performant dans ce domaine était le profil à gradient d'indice dit quintique passant de manière progressive de l'indice du milieu ambiant (l'air  $n = 1$ ) à l'indice du substrat [1]. Il a démontré que la technologie OAD était particulièrement adaptée à cette application car elle permet d'obtenir aisément une grande variété d'indices en jouant uniquement sur l'orientation du substrat en cours d'élaboration. Ces travaux, limités à des antireflets conçus pour fonctionner à des incidences proches de la normale, ont montré qu'un gradient discret réduit à une simple bicouche d'indices *ad hoc* était très performant [1]. Le porte-échantillons utilisé ne disposait pas de mouvements *in situ* au cours du dépôt et les morphologies de nanostructures se limitaient aux seules colonnes inclinées TC, morphologie de nanostructures qui s'est avérée être la morphologie induisant le plus de diffusion (cf. les pertes optiques expérimentales de chacune des morphologies de nanostructures élaborées, IV.4.2). Ce phénomène, non pris en compte dans les modèles théoriques, limitait donc les performances optiques des traitements.

La première partie de ce chapitre a pour objectif d'optimiser les performances optiques des traitements antireflets large bande dans le Visible-SWIR de 400 à 1800 nm en développant leur caractère omnidirectionnel, ceci afin d'élargir l'acceptance angulaire de la fonction antireflet. Il sera montré que le gradient réduit à une simple bicouche, très performante en incidence normale, trouve ses limites pour des angles d'incidence élevés. La littérature fait état de performances accrues dans ce domaine dans le cas d'un design toujours discret mais définissant plus précisément le gradient quintique [2-4]. Le nouveau bâti d'élaboration DIVA permet de modifier aisément l'orientation du porte-échantillons en cours de dépôt et permet ainsi d'élaborer des traitements multicouches de porosités variables et contrôlées. Un design antireflet discret à cinq couches se rapprochant du profil quintique peut ainsi être élaboré et les performances en géométrie omnidirectionnelle de trois types d'antireflets (interférentiel "standard", bicouche et cinq couches nanostructurées) sont confrontées. La géométrie OAD conduisant à des structures anisotropes, l'incidence variable complexifie le calcul car l'indice optique à considérer ne se limite pas au seul indice dans le plan de l'échantillon. En effet, pour des incidences s'éloignant de la normale, le champ électrique de l'onde incidente a également une

composante suivant la direction  $z$  perpendiculaire à l'échantillon. Il sera vu dans ce chapitre, d'un point de vue théorique, l'influence de la prise en compte du caractère anisotrope des couches sur la nature du design optimum.

La deuxième partie de ce chapitre a pour objectif de prouver la faisabilité de filtres polarimétriques rectilignes par OAD basés sur l'utilisation de couches ANC. Des filtres performants seront réalisés dans la prochaine thèse. Les résultats de cette partie sont donc à considérer comme des tests préliminaires. L'anisotropie des couches qui était plus subie pour les traitements antireflets (omnidirectionnels ou non) est ici recherchée et nécessaire à l'obtention de tels filtres.

La troisième partie constitue également des essais préliminaires en vue de démontrer l'efficacité de la technique OAD pour développer cette fois-ci des polariseurs circulaires. Cette nouvelle application, découverte en fin de thèse, n'a pas le même degré de maturité que les traitements antireflets et les filtres polarimétriques rectilignes, et sera davantage explicitée dans des travaux futurs.

## 1 Développement d'antireflets large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnels ultra-hautes performances

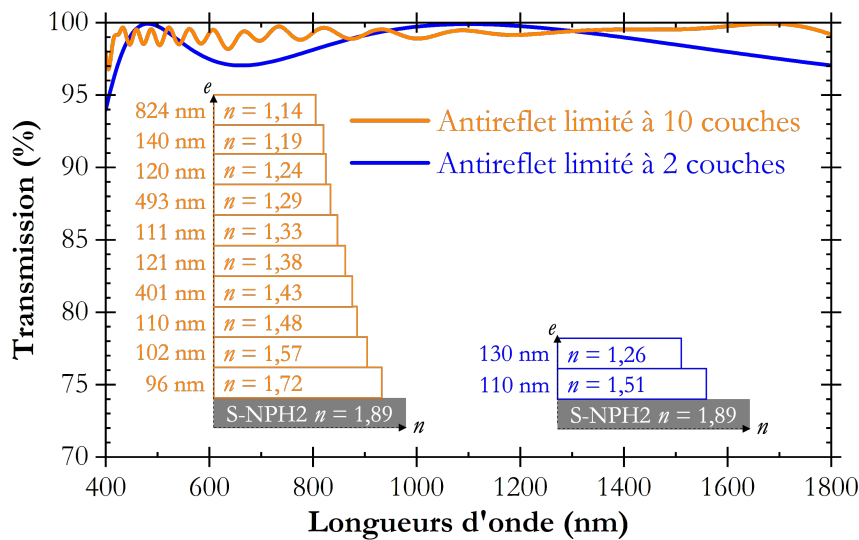
### 1.1 Conception optique

La conception d'un traitement optique théorique est primordiale car elle permet de définir le nombre de couche optimal avec pour chacune d'elles le couple épaisseur-indice optimal pour la fonction optique visée. Le seul logiciel commercial de simulation optique trouvé prenant en compte l'anisotropie des couches tout en régressant sur les autres paramètres (épaisseur, indice et nombre de couches) en incluant une optimisation sur une large plage angulaire est Essential MacLeod<sup>®</sup>. Il est important de préciser que ce logiciel ne permet pas de régresser sur l'anisotropie des couches, mais celle-ci est prise en compte si elle est intégrée dans les données sources des matériaux [5].

Tout d'abord, les lois de dispersion ( $n_i(\lambda)$  &  $k_i(\lambda)$  pour  $i = x, y, z$ ) des matériaux denses ou poreux considérés, isotropes ou anisotropes, doivent être importées dans le logiciel. Dans notre étude, ces lois sont le plus souvent celles extraites directement de mesures ellipsométriques réalisées sur les couches nanostructurées dans le bâti DIVA. L'optimisation se fait alors en régressant sur un dioptré, avec dans le cas présent une cible de 100 % de transmission sur une gamme spectrale étendue du visible au proche infrarouge (400 - 1800 nm) et sur une plage de 0 à 80 ° d'incidence par rapport à la normale. Le nombre de couches de l'empilement, les valeurs des épaisseurs de chaque couche ainsi que leurs indices

## V.1 Développement d'antireflets large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnels ultra-hautes performances

effectifs peuvent être laissés libres, être fixés ou être limités entre des valeurs préalablement définies. Il est ainsi possible de concevoir de nouveaux traitements optiques théoriques répondant à un besoin spécifique. Le logiciel régresse donc ensuite sur tous les paramètres laissés libres afin de s'ajuster au mieux à la transmission vis-à-vis de la cible définie précédemment. À titre d'exemple, la Figure V.1 indique les spectres de transmission théoriques, en incidence normale sur un dioptre air / S-NPH2, de traitements antireflets à respectivement deux et dix couches conçus *via* Essential MacLeod®. Pour chacun d'eux, l'épaisseur et l'indice de chaque couche ont été laissés libres.



**Figure V.1** – Spectres de transmission théoriques en incidence normale sur un dioptre d'un traitement antireflet sur substrat de S-NPH2 ( $n = 1,89$ ) limité à deux couches (courbe bleue) et d'un traitement antireflet limité à dix couches (courbe orange) conçus *via* MacLeod®

Comme attendu, le traitement antireflet théorique limité à dix couches est plus performant que celui limité à deux couches (Fig.V.1) car il s'apparente davantage à un gradient d'indice continu. Son épaisseur totale est de 2518 nm et sa transmission moyenne théorique de 400 à 1800 nm vaut 99,1% sur un dioptre contre 98,2% pour le traitement antireflet limité à deux couches d'épaisseur totale beaucoup moins importante, de l'ordre de 240 nm. Cet exemple montre bien que le concepteur est libre de choisir le nombre de couches ou l'épaisseur qu'il souhaite dans l'empilement pour s'adapter aux contraintes (durée, complexité, procédé) liées à l'élaboration des traitements.

Une précision importante peut être faite concernant les deux logiciels d'optique utilisés dans cette thèse. Le logiciel Essential MacLeod® précédemment décrit, est à vocation plutôt industrielle. Il est prédictif et donc classiquement utilisé pour concevoir des designs optimisés pour répondre à une spécification technique particulière ( $T_{min}$  et / ou  $T_{moy}$  à respecter sur une bande spectrale et plage angulaire donnée). Le logiciel CompleteEase®, largement décrit et utilisé dans les chapitres III.6.1.1,

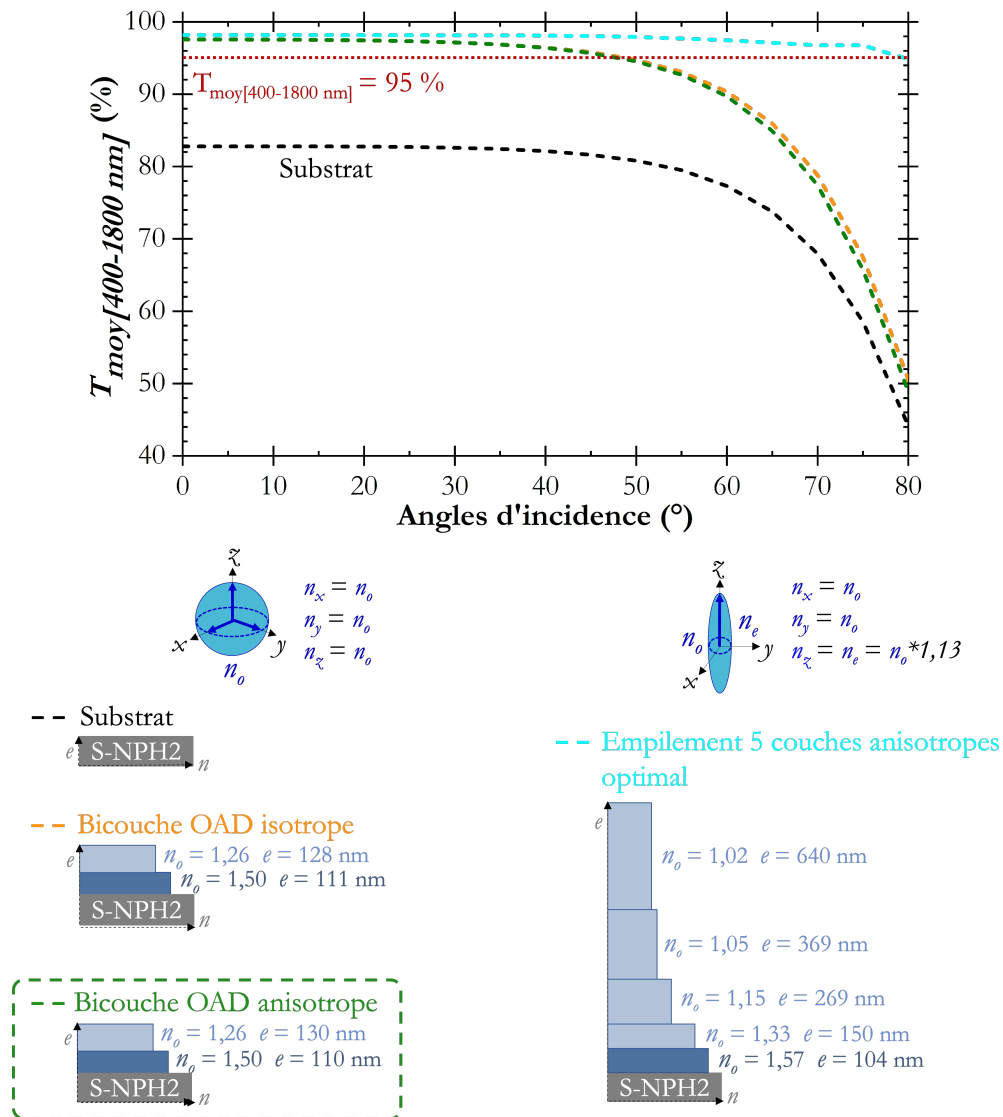
IV et V est quant à lui plutôt à vocation académique. Il permet de finement décrire *via* une simulation des mesures expérimentales (classiquement d'ellipsométrie) les nanostructures élaborées (épaisseurs, indices optiques, anisotropies, gradient d'indices). Il est alors classiquement utilisé après traitement et à l'échelle de la monocouche. Ces deux logiciels sont donc très complémentaires et, à notre connaissance, il n'existe malheureusement aucun logiciel de simulation optique regroupant la globalité de leurs fonctionnalités.

### 1.2 Vers la détermination d'un traitement antireflet large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnel en cinq couches

Le travail décrit dans ce paragraphe concerne les performances en transmission d'un antireflet optimisé pour un substrat en verre haut indice de type S-NPH2 ( $n = 1,89$  à  $800$  nm), verre d'indice élevé largement utilisé dans la conception optique des voies visible au proche infrarouge. Le design de l'architecture et les performances sont déterminés *via* le logiciel Essential MacLeod<sup>®</sup>. L'objectif de cette partie est double : évaluer l'importance du caractère anisotrope dans la définition des designs optimaux et déterminer la plus-value du traitement cinq couches pour l'application omnidirectionnelle des antireflets. Ce traitement discret à cinq couches, plus proche du gradient quintique idéal, est comparé à l'architecture bicouche historique ayant montré un niveau de performance élevé pour les applications proches de l'incidence normale.

Dans un premier temps, trois empilements sont considérés : une bicouche de matériaux isotropes, une bicouche de matériaux anisotropes et un empilement cinq couches de matériaux anisotropes. Pour simplifier le raisonnement, le matériau anisotrope a été choisi uniaxe avec un axe optique perpendiculaire au plan de l'échantillon (analogue à une structure NC), suivant l'axe  $z$  défini précédemment. Un indice  $n_o$  est donc logiquement attribué aux directions  $x$  et  $y$  et un indice  $n_e$  est attribué à la direction  $z$ . Le logiciel Essential MacLeod<sup>®</sup> ne pouvant faire varier  $n_o$  et  $n_e$  de manière indépendante, on a fait le choix de bloquer  $n_e$  à  $n_e = 1,13 \times n_o$ ; ce rapport de 1,13 étant le rapport moyen classiquement rencontré lors des analyses effectuées sur nos structures OAD. La Figure V.2 donne une vue schématique des trois empilements testés ainsi que leurs performances respectives. Pour ces dernières, il a été choisi de représenter la transmission moyenne simulée de  $400$  à  $1800$  nm pour chaque angle d'incidence allant de  $0$  à  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .





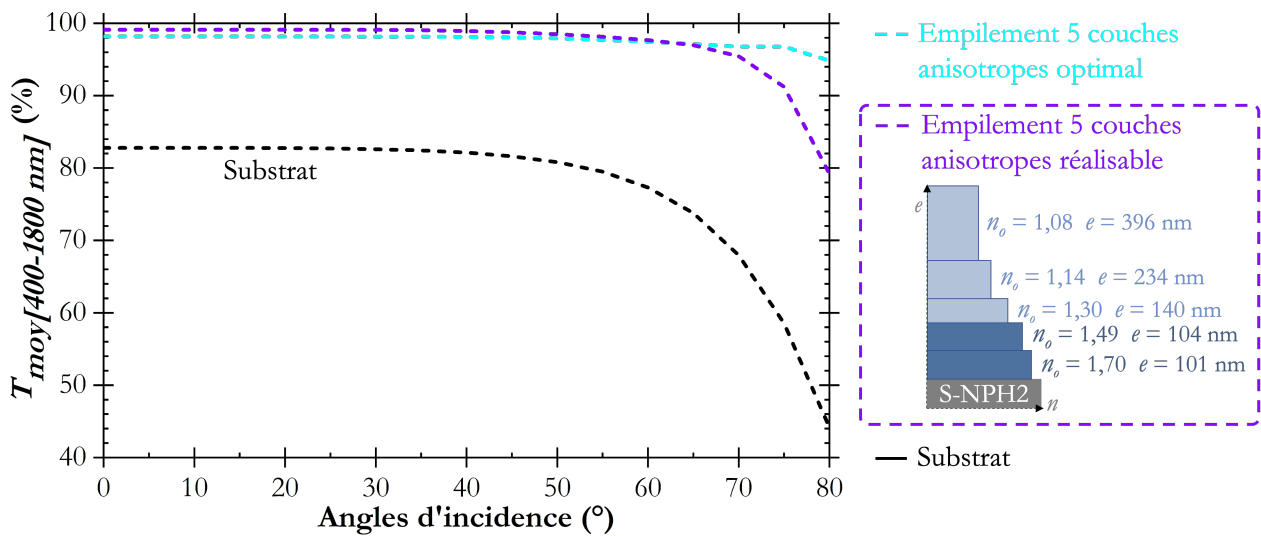
**Figure V.2** – Acceptance angulaire théorique des différents traitements antireflets déterminés *via* MacLeod® dans le cas d'un substrat en verre haut indice de type S-NPH2 traité sur les deux faces

Pour comparaison, les performances en incidence oblique du substrat nu sont indiquées (courbe noire de la Figure V.2). Comme attendu, sa transmission chute de manière drastique à partir d'un angle d'incidence d'environ de  $50^\circ$  (Fig.V.2) en raison des coefficients de Fresnel à l'interface (cf. les traitements antireflets omnidirectionnels, I.3.2.2.2) [6–9].

Il est rappelé que les indices et les épaisseurs de chaque couche sont libres de varier afin que les transmissions respectives des architectures multicouches tendent vers la transmission cible de 100% sur la gamme 400-1800 nm quel que soit l'angle d'incidence. Les caractéristiques des modèles optiques optimaux obtenus ainsi que les performances qui s'y rapportent sont indiquées sur la Figure V.2. Le constat est relativement clair. En se focalisant sur les deux bicouches, il est constaté que

la prise en compte du caractère anisotrope des films ne change pas significativement le modèle optique optimal ni les performances. Ces performances sont bonnes (97,6%) en incidence normale et acceptables jusqu'à une valeur angulaire approximative située autour de 40°. En revanche, ce modèle bicouche montre ses limites pour des angles d'incidence élevés; la transmission moyenne de 400 à 1800 nm à un angle d'incidence de 80° chutant par exemple à 48,8%. Le modèle de la bicouche comprenant des matériaux anisotropes (encadré en vert sur la Figure V.2) est plus représentatif des nanostructures élaborées par OAD et sera donc le modèle retenu pour élaborer des antireflets performants en seulement deux couches. La deuxième remarque porte bien entendu sur la plus-value évidente de l'empilement à cinq couches proche du profil quintique. Comme attendu, ses performances optiques (courbe bleue de la Figure V.2) sont remarquables tant en incidence normale qu'à des angles d'incidence élevés. En prenant un même critère d'admissibilité en transmission spectrale ( $T_{moy[400-1800nm]} = 95\%$ ), cet empilement repousse l'incidence limite de 47° pour la bicouche à 80° pour l'empilement cinq couches. Mais un problème subsiste : celui de la faisabilité de l'empilement. Il semble en effet tout à fait illusoire d'élaborer des couches relativement épaisses (369 nm et / ou 640 nm) avec un taux de porosité conduisant à des indices effectifs de 1,05 et / ou 1,02 et quand bien même le dépôt serait réalisable, il n'aurait aucune tenue mécanique et serait donc impossible à manipuler / caractériser sans dégradation irréversible.

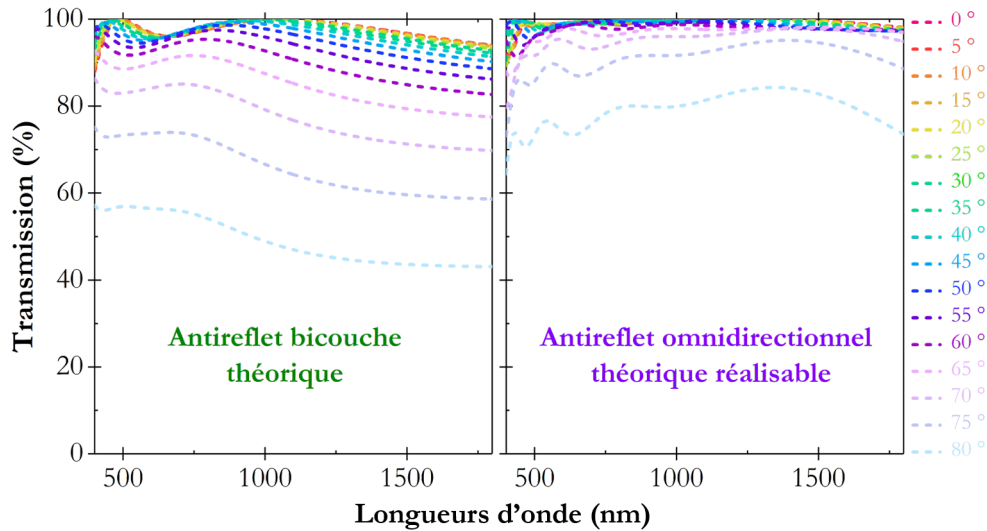
La recherche d'un empilement à cinq couches plus réaliste d'un point de vue expérimental a donc été envisagée en limitant l'indice de réfraction à la valeur  $n = 1,07$ , indice le plus faible obtenu jusqu'à présent à l'aide du bâti DIVA (cf. empilement des nouvelles morphologies de nanostructures, IV.3). Les caractéristiques du modèle réaliste obtenu sont répertoriées sur la Figure V.3. Les performances associées ont été ajoutées et comparées à celle de l'empilement cinq couches très hautes performances discuté au paragraphe précédent.



**Figure V.3** – Comparaison de l'acceptance angulaire théorique de l'empilement antireflet cinq couches optimal et réaliste dans le cas d'un substrat en verre haut indice de type S-NPH2 traité sur les deux faces

Il est à noter que ce dernier modèle est tout à fait réalisable d'un point de vue expérimental avec une épaisseur de seulement 396 nm pour la porosité la plus faible ( $n = 1,08$ ). En outre, l'empilement le plus réaliste et l'empilement cinq couches optimal ont des performances semblables et remarquables jusqu'à un angle d'incidence de  $70^\circ$ , ces deux empilements ne se différenciant que pour des incidences très élevées supérieures à  $70^\circ$  (Fig.V.3).

L'empilement cinq couches le plus réaliste (courbe violette de la Figure V.3) est donc le modèle retenu pour élaborer des traitements antireflets large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnels hautes performances. Celui-ci présente théoriquement une transmission moyenne de 400 à 1800 nm de 99,1 % en incidence normale et de 79,2 % à un angle d'incidence élevé de  $80^\circ$ , contre respectivement 97,6 % et 48,8 % pour une simple bicouche antireflet (Fig.V.2 et Fig.V.3). Avant d'envisager l'élaboration de ces deux types d'antireflets, il est donné, pour une meilleure compréhension de la problématique, une autre représentation de leurs performances théoriques : les spectres de transmission théoriques en fonction de la longueur d'onde pour chaque angle d'incidence (Fig.V.4).



**Figure V.4** – Spectres de transmission théoriques en fonction de la longueur d’onde pour différents angles d’incidence allant de 0 à 80° par pas de 5° (a) d’une simple bicouche antireflet et (b) de l’empilement cinq couches réalisable

Comme les Figures V.2 et V.3, cette dernière représentation souligne la plus-value des traitements cinq couches pour des applications à grande plage angulaire.

### 1.3 Réalisation expérimentale des antireflets

Étant donné le niveau des indices requis (s’étalant typiquement de  $n = 1,70$  à  $n = 1,08$ ) pour réaliser les antireflets dégagés lors du travail théorique du paragraphe précédent, deux matériaux doivent être envisagés pour l’élaboration par OAD de ces empilements. Le  $\text{TiO}_2$  qui présente un indice proche de  $n = 2,10$  sous sa forme dense et amorphe et le  $\text{SiO}_2$  qui présente un indice proche de  $n = 1,50$  ont été choisis. Les couches d’indice élevé (en contact du substrat et en bleu foncé sur les Figures V.2 et V.3) ont été élaborées à partir du  $\text{TiO}_2$  et les couches de faible indice (en contact du milieu ambiant et en bleu clair sur les Figures V.2 et V.3) ont été élaborées à partir du  $\text{SiO}_2$ .

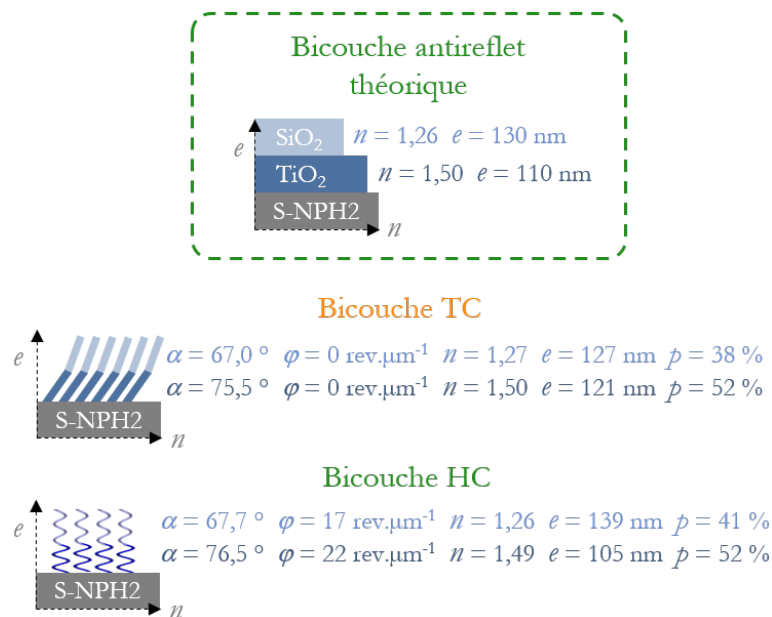
#### 1.3.1 Bicouche antireflet $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$

Afin d’étudier l’influence de la morphologie des nanostructures sur les performances des antireflets, la bicouche antireflet  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  a été élaborée avec chacune des nouvelles morphologies de nanostructures OAD obtenues et étudiées dans le chapitre IV.2, c’est-à-dire TC, NC, ANC et HC. Par souci de clarté et de concision, nous nous limitons dans ce paragraphe à deux morphologies de nanostructures : la structure TC car c’est la référence historique de nos travaux (thèse de Florian Maudet [1]) et la structure HC car c’est celle qui fait apparaître le moins de diffusion (cf. résultats des simulations FDTD®, IV.4.3.3) ; cette diffusion amoindrie devant à priori conduire aux

## V.1 Développement d'antireflets large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnels ultra-hautes performances

meilleures performances en transmission. À la fin de cette étude, des informations concernant les autres structures (NC, ANC) seront données et contribueront à un bilan global sur le sujet.

Dans un premier temps l'objectif a été de déterminer, pour chaque couche, l'angle  $\alpha$  du porte-échantillons permettant d'obtenir l'indice effectif et l'épaisseur voulus. Cette épaisseur est bien entendu fonction du temps de dépôt et de la vitesse (prédéterminée) de déposition du matériau à l'angle  $\alpha$  considéré. Le design "cible" est rappelé et encadré en vert sur la Figure V.5. Pour compléter la description, il est précisé que, comme l'indique cette Figure V.5, aucune rotation de l'angle  $\varphi$  n'a été effectuée entre les deux monocouches de la bicouche TC ( $\varphi = 0^\circ$ ). Concernant la bicouche HC, une rotation continue et lente du porte-échantillons en  $\varphi$  a permis d'élaborer des morphologies en hélices. Pour cet empilement, les paramètres de dépôt de la couche de SiO<sub>2</sub> ont été choisis de manière à obtenir une vitesse de rotation de l'angle  $\varphi$  en rev. $\mu\text{m}^{-1}$  sensiblement identique à celle de la couche de TiO<sub>2</sub>.

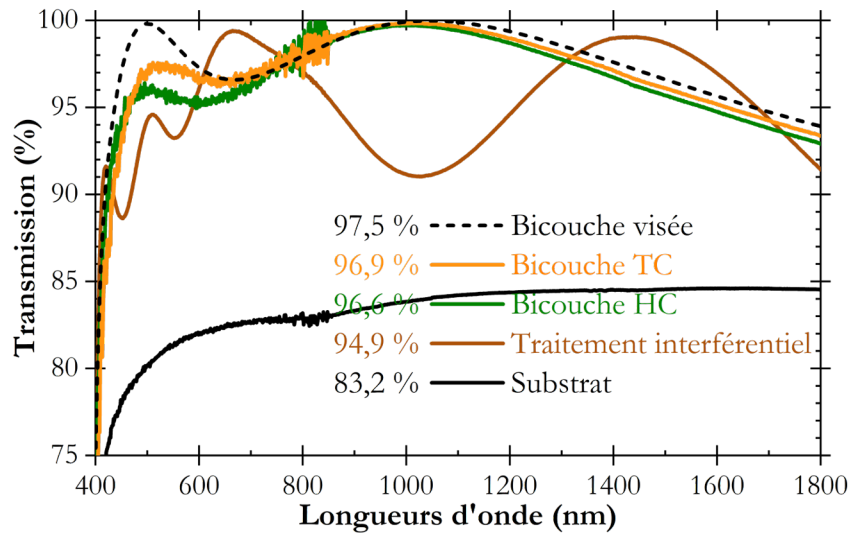


**Figure V.5** – Caractéristiques des bicouches antireflets TC et HC élaborées à l'aide du bâti DIVA : angles  $\alpha$  et  $\varphi$  du porte-échantillons, indice  $n$ , épaisseur  $e$ , porosité  $p$

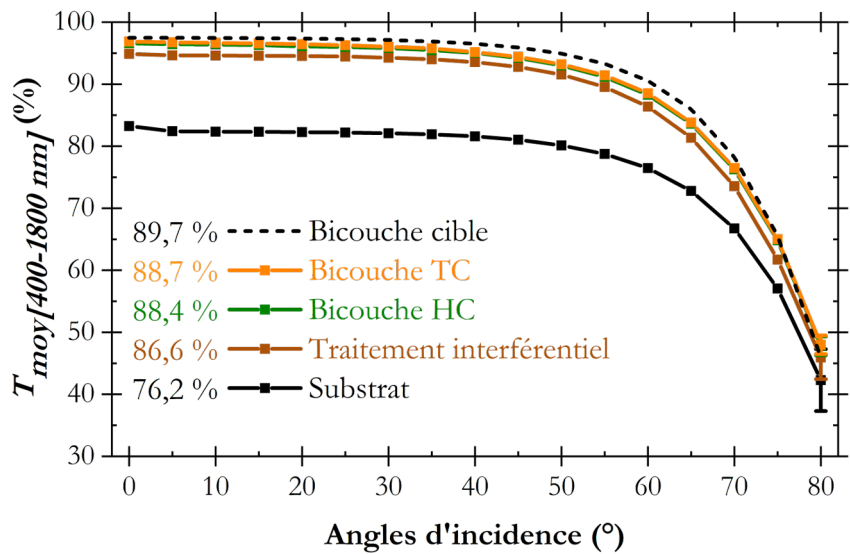
Les conditions expérimentales utilisées (angle  $\alpha$ , vitesse de rotation en  $\varphi$  du porte-échantillons), les indices et les porosités qui en résultent ainsi que les épaisseurs mesurées sont donnés sur la Figure V.5 en regard des bicouches correspondantes. Il est tout d'abord signalé que ces valeurs, déterminées par ellipsométrie spectroscopique, sont en très bon accord avec celles du design "cible".

Cet accord vérifié, des traitements identiques (TC pour l'un et HC pour l'autre) ont été élaborés sur l'autre face du substrat puis leurs performances optiques ont été mesurées sur la plage angulaire

[0-80°] par pas de 5°. Ces performances sont données Figure V.6 pour la seule incidence normale et Figure V.7 sur la globalité du domaine angulaire. Pour comparaison, la transmission du substrat, celle d'un antireflet interférentiel et celle de la bicouche théorique "cible" ont été ajoutées à ces figures. Pour être objectif sur l'antireflet interférentiel composé d'une vingtaine de couches d'indices de réfraction élevés puis faibles, il faut préciser qu'il est conçu pour n'être performant qu'en incidence normale sur des plages restreintes de 480 à 1100 nm pour le visible étendu et sur la voie télémétrie laser de 1544 à 1564 nm.



**Figure V.6** – Performances optiques expérimentales en incidence normale des bicouches antireflets TC et HC élaborées dans le cas d'un substrat traité sur les deux faces. Pour comparaison, la transmission du substrat, celle d'un antireflet interférentiel et celle de la bicouche théorique cible ont été ajoutées. Les valeurs indiquées dans la légende correspondent aux valeurs de la transmission moyenne calculée de 400 à 1800 nm



**Figure V.7** – Performances optiques expérimentales en acceptation angulaire des différents traitements antireflets étudiés. Les valeurs indiquées dans la légende correspondent aux valeurs de la transmission moyennée sur les globalités spectrale [400-1800 nm] et angulaire [0-80°]

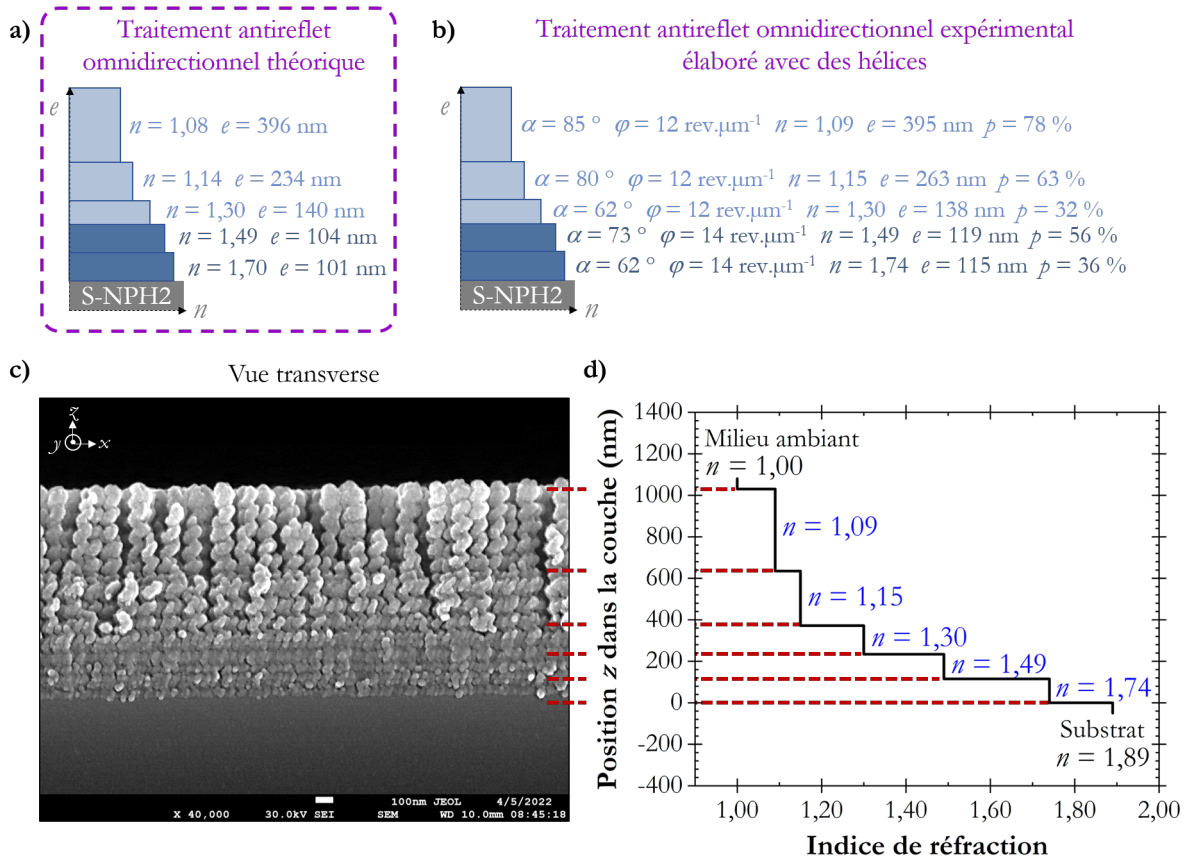
## V.1 Développement d'antireflets large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnels ultra-hautes performances

---

Le premier constat à dégager de la Figure V.6 (incidence normale) est le haut niveau de performances obtenu quelle que soit la morphologie de la nanostructure élaborée (TC ou HC). Légèrement inférieures à la transmission de la bicouche cible (97,5%), ces transmissions atteignent en effet 96,9% (resp. 96,6%) pour les bicouches TC (resp. HC) et dépassent donc largement celles de l'antireflet interférentiel (94,9%). Des conclusions analogues peuvent être faites sur les performances à angles d'incidence élevés (Fig.V.7) : moyennées sur les globalités spectrale et angulaire, ces transmissions atteignent en effet 88,7% (resp. 88,4%) pour les bicouches TC (resp. HC) et dépassent donc largement celles de l'antireflet interférentiel (86,6%). Pour des angles d'incidence élevés (au-delà de 40°), les performances des bicouches élaborées sont plus médiocres conformément à celles de la bicouche "cible" (Fig.V.7). Cette problématique fera l'objet du paragraphe suivant. Notons enfin que les performances des bicouches en termes d'antireflets se sont avérées indépendantes de la morphologie des structures. Les morphologies NC et ANC non évoquées dans ce paragraphe (mais étudiées) ont en effet donné des performances comparables aux TC et HC. Pour cette fonction, la plus-value de l'OAD réside plus dans la variété des indices accessibles que dans la variété des morphologies.

### 1.3.2 Traitement antireflet omnidirectionnel

Contrairement à la bicouche antireflet, l'épaisseur totale théorique du traitement antireflet omnidirectionnel à cinq couches est importante et vaut 975 nm (Fig.V.2). Cette épaisseur est donc davantage propice aux phénomènes de diffusion. Pour cette raison, le choix a été fait d'élaborer ce traitement avec des hélices (HC), morphologie de nanostructures minimisant la diffusion (cf. résultats des simulations FDTD<sup>®</sup>, IV.4.3.3). Comme pour les bicouches, le premier objectif a été de déterminer l'angle  $\alpha$  du porte-échantillons permettant d'obtenir l'indice et l'épaisseur visés de chaque couche du modèle théorique, rappelé et encadré en violet sur la Figure V.8.a. Il est rappelé que les deux monocouches voisines du substrat sont élaborées à partir du TiO<sub>2</sub> et que les trois monocouches voisines du milieu ambiant sont quant à elle élaborées à partir du SiO<sub>2</sub>. Une fois ces angles  $\alpha$  déterminés, le traitement antireflet spécifiquement conçu pour être performant en omnidirectionnalité a été élaboré de manière complète sur une face du substrat puis finement caractérisé en ellipsométrie spectroscopique. La Figure V.8.b indique les valeurs des angles  $\alpha$  et  $\varphi$  du porte-échantillons considérés ainsi que l'indice effectif, l'épaisseur et la porosité de chaque couche du traitement cinq couches élaboré.



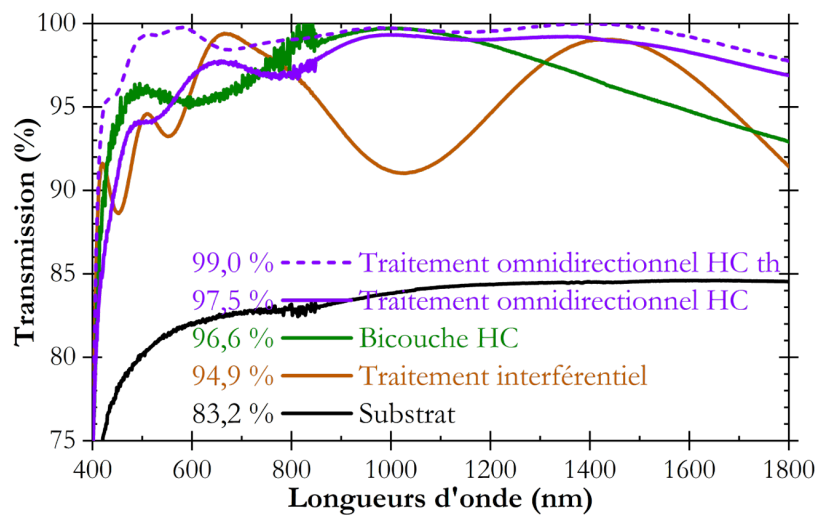
**Figure V.8** – (a) Modèle théorique du traitement antireflet omnidirectionnel à cinq couches réalisable (b) Caractéristiques de ce traitement élaboré avec des hélices à l'aide du bâti DIVA (c) Micrographies MEB en vue transverse (d) Vue schématique du gradient d'indice élaboré

Comme pour les bicouches, le modèle expérimental est relativement proche du modèle théorique visé (Fig.V.8.a et Fig.V.8.b). La micrographie MEB de cet empilement en vue transverse (Fig.V.8.c) a permis de visualiser la morphologie des cinq couches de l'empilement. Les interfaces entre ces différentes couches, représentées par les traits rouge (Fig.V.8.c), séparent de manière assez nette les différentes monocouches. Du point de vue structural, il est constaté que les hélices des couches les plus denses (voisines du substrat) ont un petit diamètre et que leur densité (nombre d'hélices par unité de surface) est en revanche élevée. La faiblesse de l'épaisseur des trois premières couches ne permet pas de dégager de différences d'évolution de microstructure entre elles. Des études microstructurales par microscopie électronique en transmission seraient envisageables afin de décrire plus finement cet empilement complexe. Les deux monocouches supérieures montrent quant à elles des comportements bien identifiés. Il apparaît que plus la porosité visée est importante ( $n$  visé faible) plus le diamètre des hélices est important et plus leur densité (nombre d'hélices par unité de surface) est faible. Pour aider à la compréhension, l'évolution de l'épaisseur mesurée en fonction de l'indice a été ajoutée en regard de la micrographie; évolution bien sûr à rapprocher du profil idéal de type quintique (Fig.V.8.d).

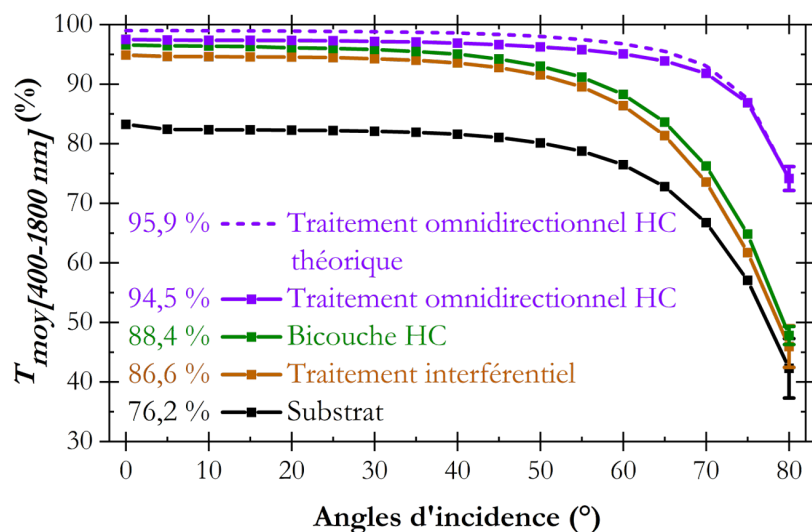


## V.1 Développement d'antireflets large bande dans le Visible-SWIR omnidirectionnels ultra-hautes performances

Cet antireflet cinq couches a par la suite été élaboré sur deux faces d'un même du substrat et les performances optiques de l'ensemble ont été mesurées sur la plage angulaire  $[0 - 80^\circ]$  par pas de  $5^\circ$ . Ces performances sont données Figure V.9 pour la seule incidence normale et Figure V.10 sur la globalité du domaine angulaire. Pour comparaison, la transmission du gradient théorique cinq couches visé, celle d'un traitement bicouche HC, celle d'un antireflet interférentiel et celle du substrat sont ajoutées sur ces figures. Les valeurs de transmission indiquées correspondent aux valeurs de la transmission moyenne calculée de 400 à 1800 nm pour chaque traitement optique sur la Figure V.9 et aux valeurs de la transmission moyennée sur les globalités spectrale et angulaire sur la Figure V.10.



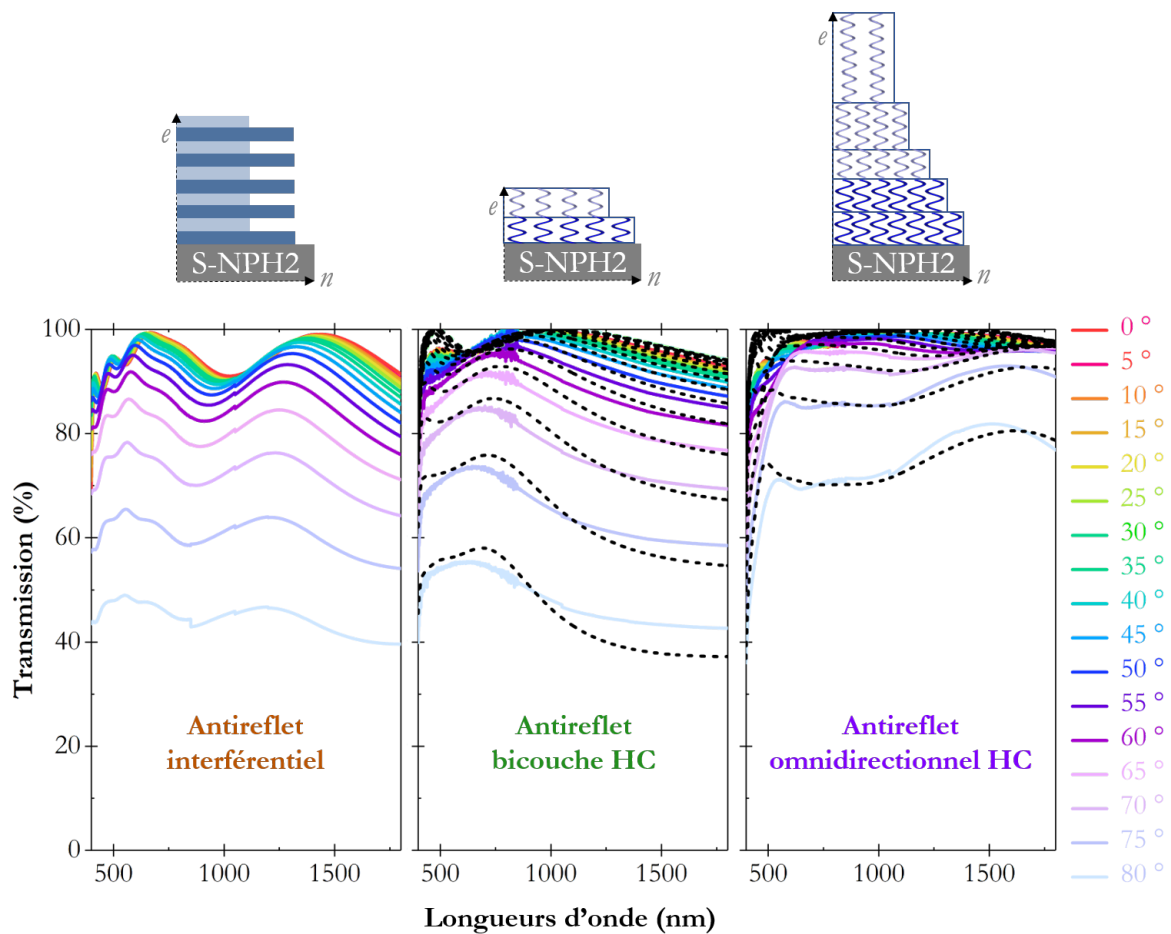
**Figure V.9** – Comparaison des performances optiques en incidence normale du traitement antireflet cinq couches optimal, du traitement cinq couches élaboré avec des hélices, de la bicouche HC, du traitement interférentiel industriel et du substrat non revêtu. Les valeurs de transmission indiquées en légende correspondent aux valeurs de la transmission moyenne calculée de 400 à 1800 nm pour chaque traitement optique



**Figure V.10** – Performances optiques en incidence oblique des différents traitements antireflets étudiés. Les valeurs de transmission indiquées en légende correspondent aux valeurs de la transmission moyennée sur les globalités spectrale  $[400 - 1800 \text{ nm}]$  et angulaire  $[0 - 80^\circ]$  pour chaque traitement optique

Ce nouveau traitement antireflet constitué de cinq couches HC est très performant en incidence normale sur l'ensemble de la gamme spectrale d'intérêt (courbe violette de la Figure V.9). Sa transmission moyenne de 400 à 1800 nm vaut 97,5%; valeur à mettre en regard des 96,6% pour la bicouche HC et des 94,9% de l'antireflet interférentiel. Les écarts entre transmission théorique (courbe violette en pointillés de la Figure V.9) et expérimentale, davantage marqués aux faibles longueurs d'onde entre 400 et 600 nm, sont probablement dus à une légère diffusion des nanostructures. Il est également important de constater que ce traitement améliore considérablement les performances sur la voie télémétrie laser de 1544 à 1564 nm (spécification industrielle) par rapport à la bicouche HC.

Le résultat probablement le plus marquant de ce paragraphe est sans conteste l'excellent comportement en incidence oblique (Fig.V.10) de l'antireflet cinq couches avec une transmission moyennée sur les domaines spectral [400-1800 nm] et angulaire [0-80°] égale à 94,5% et relativement proche de la performance ciblée (95,9%). Ce nouveau traitement, supérieur à la bicouche HC et au traitement interférentiel quel que soit l'angle d'incidence, offre des gains de transmission considérables à des angles d'incidence élevés. À 80°, le gain est chiffré respectivement à 26,4% et à 28,3% par rapport à la bicouche et à l'antireflet. Pour une analyse plus complète, les spectres de transmission mesurés de l'antireflet omnidirectionnel, de la bicouche HC et de l'antireflet interférentiel industriel sont indiqués à la Figure V.11 pour chaque angle d'incidence. Les spectres de transmission théoriques de ces deux premiers traitements sont également précisés en pointillés (ces spectres n'ont pas été communiqués pour l'antireflet interférentiel industriel).



**Figure V.11** – Spectres de transmission de l'antireflet interférentiel industriel, de la bicouche HC et du traitement omnidirectionnel cinq couches en fonction de la longueur d'onde pour chaque angle d'incidence. Les spectres en traits pleins correspondent aux spectres expérimentaux et les spectres en pointillés correspondent aux spectres théoriques simulés *via* CompleteEase<sup>®</sup> à partir du modèle optique considéré obtenu

La Figure V.11 témoigne une fois de plus de la supériorité du traitement omnidirectionnel par rapport aux deux autres et ce d'autant plus que l'angle d'incidence est élevé. Il est également à noter que les empilements sont parfaitement maîtrisés car une bonne simulation de ces spectres est obtenue en injectant dans cette simulation les paramètres optiques ciblés (indices et épaisseurs), concluant enfin sur le fait que ces performances sont indépendantes.

D'excellentes performances en omnidirectionnalité ont donc été obtenues grâce à un traitement cinq couches élaboré avec des hélices. La partie suivante s'intéresse à une autre fonction optique réalisable grâce à une nouvelle morphologie élaborée dans ces travaux.

### 2 Filtres polarimétriques rectilignes

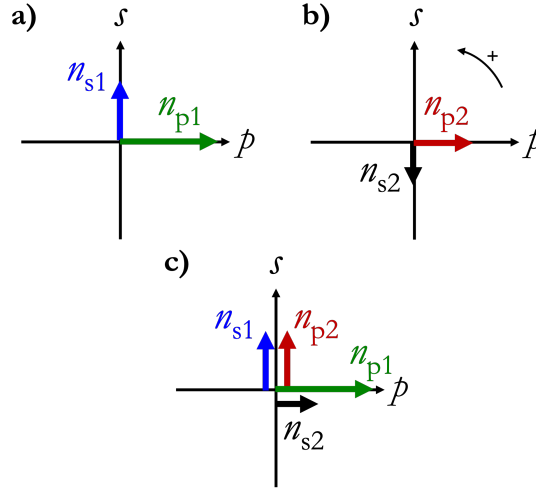
Comme il a été vu dans l'état de l'Art présenté dans le chapitre I.4.4, les technologies de polariseurs rectilignes commerciaux souffrent de certains désavantages rendant leur utilisation limitée sur des produits optiques. Les polariseurs de type grilles métalliques, intégrés sur une matrice de pixels de taille micrométrique, conduisent par exemple à des pertes de flux considérables. Toutefois, de tels polariseurs peuvent être élaborés à l'aide de multicouches de matériaux nanostructurés parfaitement transparents et présentant une anisotropie d'indices bien spécifiques qu'il est possible d'obtenir par dépôt en incidence oblique. Tout d'abord, le principe et les intérêts de cette nouvelle génération de polariseur sont précisés. Une preuve de concept a été réalisée avec un filtre limité à onze monocouches élaborées avec le bâti DIVA. Il est rappelé qu'il ne s'agit pas ici de réaliser des filtres performants mais de confirmer par OAD la faisabilité de tels filtres. Aucune performance expérimentale ne sera donc donnée.

#### 2.1 Principe et intérêts des polariseurs biréfringents rectilignes élaborés par dépôt en incidence oblique

Tout polariseur rectiligne repose sur la réjection d'une polarisation au profit d'une autre. Pour illustrer le principe des polariseurs biréfringents rectilignes élaborés par OAD, le choix a été fait d'un filtre rectiligne filtrant après transmission (filtre par transmission) la composante  $s$  d'un rayonnement non polarisé ; la composante  $p$  étant donc quant à elle réfléchi. L'idée de base est donc de réaliser un design "antireflet" pour la composante  $s$  et un design "miroir" pour la composante  $p$  ; ces deux designs étant déposés sur un substrat au sein d'un seul et même empilement. Comme il a été démontré dans le chapitre IV, les matériaux OAD de morphologie TC ou ANC sont biréfringents et en incidence normale, ils font apparaître deux axes de polarisation privilégiés appelés axe  $p$  et  $s$ . Notons que ces axes sont appelés  $x$  et  $y$  dans le chapitre IV. Pour rappel des conventions adoptées dans cette thèse concernant ces directions, nous invitons le lecteur à la lecture du paragraphe III.6.2.2. Deux indices sont donc associés à chacune de ces directions de polarisation :  $n_p$  et  $n_s$ .

La brique élémentaire de l'empilement, initialement mise en évidence par *I. Hodgkinson et al.* [10, 11], est l'association de deux monocouches biréfringentes ; les indices principaux de la deuxième monocouche étant globalement plus faibles que ceux de la première. Son fonctionnement est illustré par la Figure V.12 ; le choix arbitraire  $n_p > n_s$  ayant été fait. La monocouche 1, au contact du substrat, va transmettre uniquement les états de polarisation  $p$  et  $s$  attachés aux indices  $n_{p1}$  et  $n_{s1}$  (Fig.V.12.a).

De même, la monocouche 2 va transmettre uniquement les états de polarisation  $p$  et  $s$  attachés aux indices  $n_{p2}$  et  $n_{s2}$  (Fig.V.12.b). Si on applique une rotation en  $\varphi$  de  $90^\circ$  avant le dépôt de cette couche 2, l'état de polarisation  $p$  de la monocouche 1 a la même direction que l'état de polarisation  $s$  de la monocouche 2 et l'état de polarisation  $s$  de la monocouche 1 a la même direction que l'état de polarisation  $p$  de la monocouche 2 (Fig.V.12.c).



**Figure V.12** – États de polarisation autorisés et indices de réfraction associés (a) de la monocouche 1 en contact du substrat (b) de la monocouche 2 (c) de la brique élémentaire (la bicouche) après rotation en  $\varphi$  de  $90^\circ$  de la monocouche 2

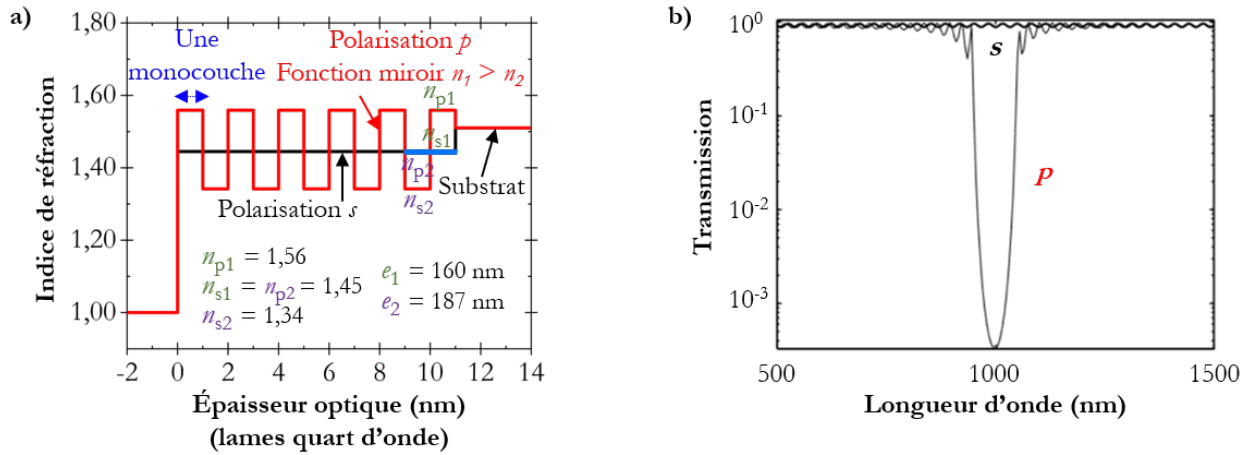
La condition cruciale de la brique élémentaire à respecter permettant d'élaborer un tel polariseur est la suivante (Fig.V.12.c) [11] :

$$n_{p1} > n_{s1} = n_{p2} > n_{s2} \quad (\text{V.1})$$

Cette condition étant respectée, il est constaté sur la Figure V.12.c, que l'onde polarisée  $p$  se propage au travers d'une bicouche constituée de deux indices différents  $n_{p1}$  et  $n_{s2}$  alors que l'onde polarisée  $s$  se propage au travers d'une pseudo monocouche constituée d'indice constant  $n_{s1} = n_{p2}$ . L'empilement complet du polariseur rectiligne est constitué d'une cinquantaine de briques élémentaires. Il s'agit donc au total d'un empilement d'une centaine de monocouches qui définissent le profil d'indice pour les polarisations  $p$  et  $s$ . Par souci de simplification ici, le nombre  $N$  de bicouches est ramené à  $N = 5$  briques élémentaires (cinq bicouches) sur le profil d'indice représenté Figure V.13.a. Il est observé sur cette figure que l'onde  $p$  "voit" un profil d'indice alternant haut ( $H = n_{p1}$ ) et bas ( $B = n_{s2}$ ) indices. Ce profil s'écrit classiquement sous la forme :

$$aH[BH]^N g \quad (\text{V.2})$$

Où  $a$  représente l'indice de l'air et  $g$  représente l'indice du substrat.



**Figure V.13** – (a) Profil d'indice d'un polariseur biréfringent rectiligne élaboré par OAD dans le cas de cinq briques élémentaires ( $N = 5$ ) (b) Performances optiques théoriques de ce type de polariseur constitué de dioxyde de titane pour  $N = 30$  [11]

Rappelons à ce stade que la polarisation  $p$  doit être réfléchi. Par conséquent, l'empilement doit assurer une fonction miroir qui sera remplie si chacune des monocouches correspond à une lame quart d'onde. Les épaisseurs des couches 1 (en contact du substrat) et 2 de la brique élémentaire doivent donc remplir les conditions :

$$e_1 = \frac{\lambda_0}{4n_{p1}} \quad (V.3)$$

$$e_2 = \frac{\lambda_0}{4n_{s2}} \quad (V.4)$$

Où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde de centrage du filtre polarimétrique rectiligne. Il faut en effet préciser que ce type de polariseur est conçu pour être efficace autour d'une longueur d'onde de filtrage  $\lambda_0$  (égale à 1000 nm dans le cas de la Figure V.13.b). Ce sont donc les épaisseurs des monocouches qui définiront ce centrage. La largeur du filtrage dépend quant à elle de la différence d'indice des matériaux biréfringents ainsi que du nombre de briques élémentaires  $N$  dans l'empilement [10].

Suivant le schéma donné Figure V.13.a, la polarisation  $s$  "voit" quant à elle une simple monocouche d'épaisseur  $e = N \times (e_1 + e_2)$  et d'indice  $n = n_{s1} = n_{p2}$ .

Les performances théoriques d'un tel polariseur sont indiquées Figure V.13.b pour trente briques élémentaires. La polarisation  $p$  s'apparente à une fonction porte centrée sur la longueur d'onde  $\lambda_0$  à filtrer, ici 1000 nm (Fig.V.13.b).

## 2.2 Élaboration d'un filtre polarimétrique rectiligne par OAD

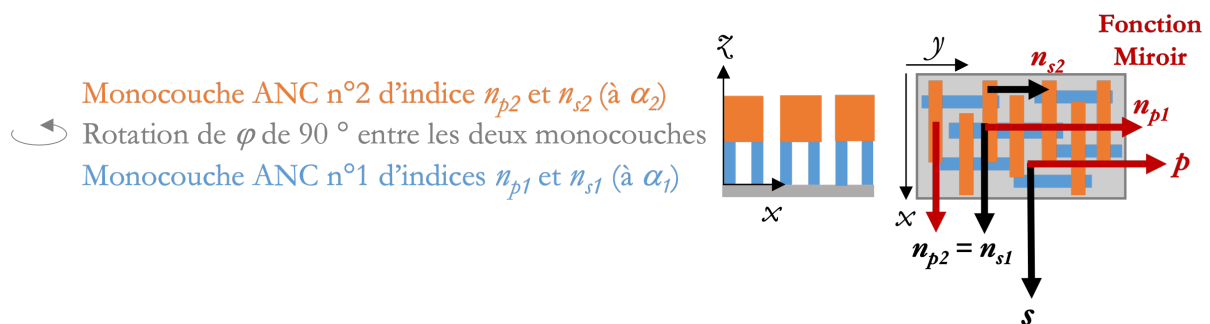
Pour l'élaboration du filtre polarimétrique décrit dans la partie précédente, l'avantage de l'OAD est double : i) la technique permet d'élaborer des couches anisotropes avec des biréfringences importantes dans le plan de l'échantillon, ii) une simple rotation en  $\alpha$  du porte-échantillons entre deux couches permet de faire varier les indices entre ces deux couches. Les performances optimales du polariseur dictent les choix du matériau et de l'algorithme d'élaboration OAD. Le  $\text{TiO}_2$  déposé en géométrie ANC (fortement anisotrope) a ainsi été choisi car il conduit aux biréfringences maximales obtenues lors de cette thèse. Les contraintes optiques et géométriques imposées par le filtre imposent d'autre part le protocole expérimental à suivre. Il sera le suivant :

- Recherche de la plage angulaire  $\alpha$  du porte-échantillons exaltant la biréfringence.
- Mesure fine des indices  $n_p$  et  $n_s$  dans le plan de l'échantillon.
- Sélection des conditions de dépôt des couches 1 (en contact du substrat) et 2 assurant la condition  $n_{s1} = n_{p2}$  (Équation V.1).
- Dépôt en multicouches et contrôle des indices.

Une fois cette démarche effectuée, la faisabilité d'un tel polariseur en se limitant à  $N = 5$  (soit onze monocouches ANC) sera démontrée. En utilisant les valeurs d'indices expérimentaux, une projection théorique des performances de ce type de polariseur sera enfin réalisée *via* Essential MacLeod<sup>®</sup>.

### 2.2.1 Stratégie déployée

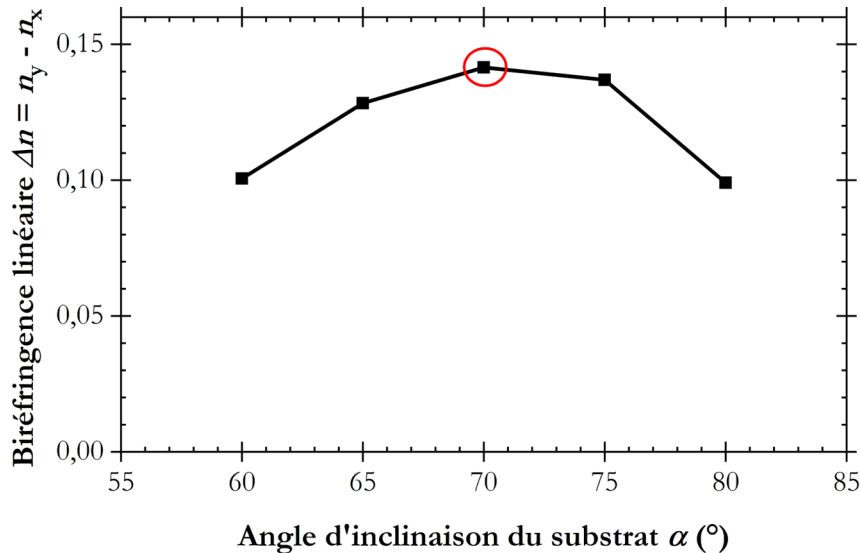
L'élaboration d'une bicouche ANC en accord avec la représentation optique visée de la Figure V.12.c repose sur la stratégie décrite Figure V.14.



**Figure V.14** – Stratégie déployée pour élaborer un filtre polarimétrique rectiligne par OAD : empilement de deux monocouches ANC avec une rotation de  $90^\circ$  entre chacune d'elles

En élaborant une première monocouche ANC à un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha_1$  (couche bleue de la Figure V.14), l'indice  $n_{s1}$  sera suivant la composante  $s$  et l'indice  $n_{p1}$  sera suivant la composante  $p$  (Fig.V.14). En élaborant d'autre part une monocouche ANC à un angle d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha_2$  différent de  $\alpha_1$ , l'indice  $n_{s2}$  sera suivant la composante  $s$  et l'indice  $n_{p2}$  sera suivant la composante  $p$  (Fig.V.14). L'astuce est donc d'effectuer préalablement au dépôt de cette deuxième monocouche une rotation de l'angle  $\varphi$  du porte-échantillons de  $90^\circ$ . Ainsi, l'indice  $n_{s2}$  de cette monocouche sera suivant la composante  $p$  et l'indice  $n_{p2}$  sera suivant la composante  $s$  (couche orange de la Figure V.14). La dernière contrainte à considérer est probablement la plus délicate à gérer d'un point de vue expérimental : faire en sorte qu'aux angles  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  l'indice  $n_{s1}$  de la couche 1 (choisi arbitrairement plus faible que  $n_{p1}$ ) soit relativement proche de l'indice  $n_{p2}$  de la couche 2 (choisi arbitrairement plus élevé que  $n_{s2}$ ). Cela nécessite un travail préliminaire de précision pour déterminer les angles  $\alpha$  du porte-échantillons de chacune des deux monocouches permettant de respecter cette condition.

D'un point de vue expérimental, les couches OAD de morphologie ANC hautement anisotropes ont été élaborées *via* l'algorithme " $\varphi$ -sweep 0-180°". La biréfringence linéaire des monocouches ANC de  $\text{TiO}_2$  élaborées a tout d'abord été mesurée à différents angles d'inclinaison  $\alpha$  du porte-échantillons (Fig.V.15). Les valeurs de biréfringence linéaire sont données à la longueur d'onde 800 nm.



**Figure V.15** – Biréfringences linéaires dans le plan de monocouches ANC de  $\text{TiO}_2$  élaborées à différents angles d'inclinaison  $\alpha$  du porte-échantillons (biréfringence mesurée à 800 nm)

La biréfringence microstructurale des films ANC élaborés par OAD est relativement importante et dépend de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  du porte-échantillons. Cette biréfringence présente un extremum (Fig.V.15) et pour optimiser les performances du polariseur, il conviendra de travailler près de



cet extremum c'est-à-dire à des angles d'inclinaison  $\alpha$  proche  $70^\circ$ , valeur pour laquelle cette biréfringence dans le plan est maximale et égale à  $n_p - n_s = 0,14$ . Il est à noter que cette valeur maximale de biréfringence mesurée correspond aux meilleures performances trouvées dans la littérature pour du  $\text{TiO}_2$  amorphe [12]. La Figure V.16 représente les indices  $n_s$  (en noir) et  $n_p$  (en rouge) de cinq monocouches ANC élaborées à l'aide du bâti DIVA à différents angles d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$ .

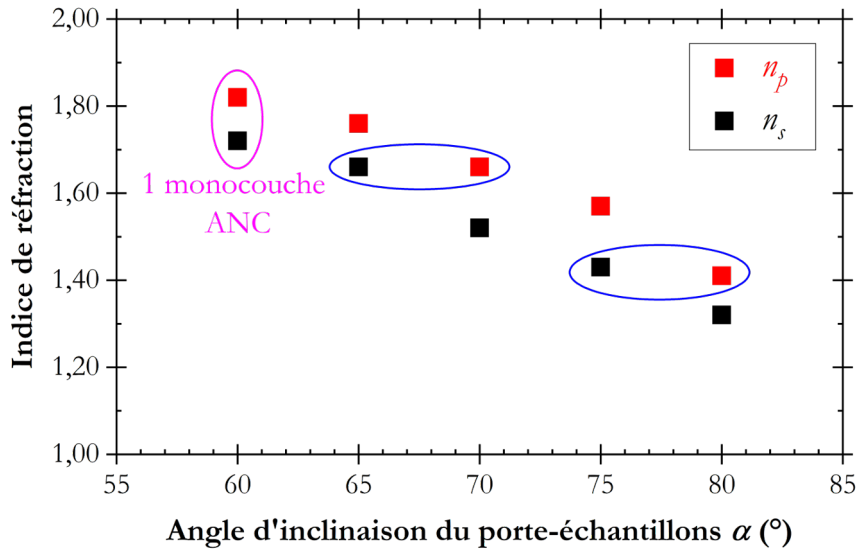


Figure V.16 – Indices de réfraction  $n_s$  (en noir) et  $n_p$  (en rouge) de cinq monocouches ANC élaborées à différents angles d'inclinaison du porte-échantillons  $\alpha$

Il est constaté que pour deux couples de monocouches ANC (entourés en bleu sur la Figure V.16), les indices  $n_s$  d'une couche et  $n_p$  d'une autre ont été constatés sensiblement identiques. À titre d'exemple, l'indice  $n_s$  de la couche élaborée à  $\alpha = 70^\circ$  est proche de l'indice  $n_p$  de la couche élaborée  $\alpha = 65^\circ$ ; ces deux couches sont donc censées pouvoir être utilisées pour former les deux monocouches croisées de la brique élémentaire. Cela atteste de la possibilité d'élaborer un filtre polarimétrique rectiligne par OAD (Équation V.1) *via* l'utilisation de monocouches ANC.

### 2.2.2 Calibration des monocouches pour intégration au design du polariseur

Les indices déterminés Figure V.16 ont été mesurés sur un substrat de silicium. Les indices qui nous intéressent sont ceux constituant la brique élémentaire du filtre. Dans ce cas, une monocouche n'est pas déposée sur substrat dense (hormis la première) mais sur la monocouche poreuse précédemment déposée. Il faut au minimum trois monocouches pour balayer toutes les conditions possibles d'élaboration des couches (trois substrats possibles). Une calibration a donc été envisagée visant à déterminer les conditions optimales pour satisfaire les contraintes imposées par le design

## Chapitre V. Fonctions optiques adressées

du polariseur, à savoir :  $n_{p1}$  et  $n_{s2}$  constant sur l'empilement,  $n_{s1} = n_{p2}$  pour tout l'empilement,  $e_1 = \frac{\lambda_0}{4 \times n_{p1}}$  et  $e_2 = \frac{\lambda_0}{4 \times n_{s2}}$ . Les études préliminaires ont démontré que  $n_{p1} = 1,72$  à  $\alpha = 65,0^\circ$  et que  $n_{s2} = 1,50$  à  $\alpha = 70,1^\circ$ . Pour un polariseur centré à  $\lambda_0 = 1000$  nm, les épaisseurs visées des deux monocouches constitutives de la brique élémentaire sont respectivement  $e_1 = 145$  nm et  $e_2 = 166$  nm. En l'état d'avancement des travaux, la meilleure calibration des conditions expérimentales des trois premières couches est celle donnée Tableau V.1.

**Tableau V.1** – Caractéristiques des trois premières monocouches du filtre polarimétrique rectiligne élaboré à l'aide du bâti DIVA : angles  $\alpha$  et  $\varphi$  du porte-échantillons, indices  $n_s$  et  $n_p$ , épaisseur et porosité. Les indices indiqués en rouge sont "vus" par la polarisation  $p$ . Les indices indiqués en noir sont "vus" par la polarisation  $s$

| $\alpha$ (°)                                 | $\varphi$ (°)           | $n_s$<br>(1000 nm) | $n_p$<br>(1000 nm) | Épaisseur<br>mesurée (nm) | Épaisseur<br>visée (nm) | Porosité<br>moyenne (%) |
|--|-------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>Monocouche n°3</b>                        |                         |                    |                    |                           |                         |                         |
| 62,5   | $\varphi$ -sweep 0-180° | 1,63               | 1,72               | 137                       | 145                     | 29                      |
| <b>Monocouche n°2</b>                        |                         |                    |                    |                           |                         |                         |
| 70,1   | $\varphi$ -sweep 0-180° | 1,50               | 1,61               | 166                       | 166                     | 39                      |
| <b>Monocouche n°1 en contact du substrat</b> |                         |                    |                    |                           |                         |                         |
| 65,0   | $\varphi$ -sweep 0-180° | 1,62               | 1,72               | 133                       | 145                     | 32                      |

Bien que perfectible, l'empilement obtenu (Tab. V.1) est globalement conforme au design visé. Il est précisé que l'angle  $\alpha$  de la monocouche n°3 a dû être diminué ( $\alpha_3 = 62,5^\circ$ ) par rapport à l'étude préliminaire réalisée sur substrat dense de silicium. C'est un comportement relativement classique et souvent rencontré durant ces travaux. La porosité des films OAD déposés sur substrat poreux (OAD également) est plus élevée que sur substrat dense ; par conséquent les indices sont plus faibles. Pour retrouver les valeurs visées, une diminution de l'angle  $\alpha$  a été nécessaire. Il a été également remarqué que la condition  $n_{s1} = n_{p2}$  n'est pas totalement respectée, cet accord devra être amélioré à l'avenir.

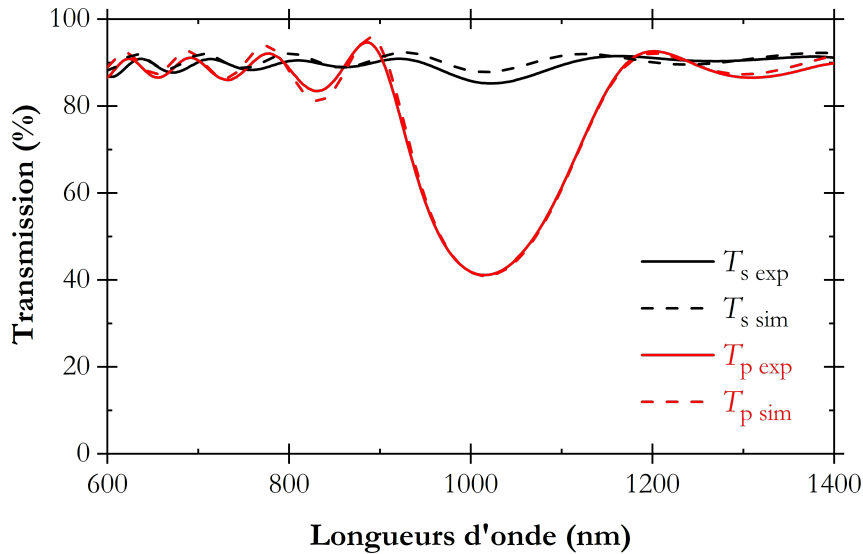
### 2.2.3 Performances optiques

Comme signalé dans le paragraphe V.2.1, et comme confirmé dans le paragraphe qui suit, un minimum d'une trentaine de bicouches est nécessaire pour réaliser des polariseurs polarimétriques de hautes performances. Le temps imparti pour cette thèse ne nous a pas permis de réaliser un tel empilement et de l'optimiser. La thèse d'Etienne Panchout engagée dans l'équipe depuis un an permettra de développer plus largement ce sujet. Cependant, pour confirmer la faisabilité du dispositif, un empilement à cinq bicouches a été réalisé avec les mêmes conditions d'élaboration que celles données dans le Tableau V.1. Selon la nomenclature de l'Équation V.2, ce design s'écrirait :

$$aH[BH]^5g \text{ avec } B = 1,50, H = 1,72 \text{ pour la composante } p \quad (\text{V.5})$$

$$n_{s1} = n_{p2} = 1,62 \text{ pour la composante } s \quad (\text{V.6})$$

Les mesures de la transmission en incidence normale de cet empilement selon les composantes  $s$  et  $p$  sont indiquées sur la Figure V.17. Elles sont confrontées aux transmissions théoriques simulées *via* CompleteEase<sup>®</sup> à partir du design optique du Tableau V.1 étendu à  $N = 5$  bicouches.



**Figure V.17** – Performances optiques expérimentales (traits pleins) et théoriques (traits en pointillés) du filtre polarimétrique rectiligne constitué de onze monocouches ( $N = 5$ ) ANC de  $\text{TiO}_2$  avec une rotation de l'angle  $\varphi$  du porte-échantillons de  $90^\circ$  entre chacune d'elles élaboré à l'aide du bâti DIVA

Il n'est bien sûr pas opportun ici d'extraire une quelconque performance de ce filtre polarimétrique "inachevé". Il faut simplement constater le très bon accord entre mesures et simulations. Ce résultat est bien sûr très important et très encourageant pour les futurs travaux. Il témoigne en effet d'une très bonne maîtrise de l'ensemble des paramètres tant expérimentaux (élaboration) que théoriques (caractérisation optique).

### 2.2.4 Preuve de concept théorique

Forts des résultats expérimentaux encourageants du paragraphe précédent obtenu avec  $N = 5$ , il a été effectué une projection théorique des performances avec  $N = 30$ . Pour coller au plus près à la pratique, cette simulation a été réalisée (*via* MacLeod<sup>®</sup>) en considérant les valeurs d'indice obtenues expérimentalement (Tab.V.1). Cet empilement théorique, de type  $aH[BH]^{30}g$  (avec un verre bas indice type BK7 d'indice  $g = 1,50$ ), reste conçu pour un centrage à 1000 nm. La description détaillée de cet empilement (Fig.V.18.a et Fig.V.18.b) fournit l'ensemble des données

injectées dans le modèle : indices de chaque monocouche et épaisseurs correspondant à des couches quart d'onde.

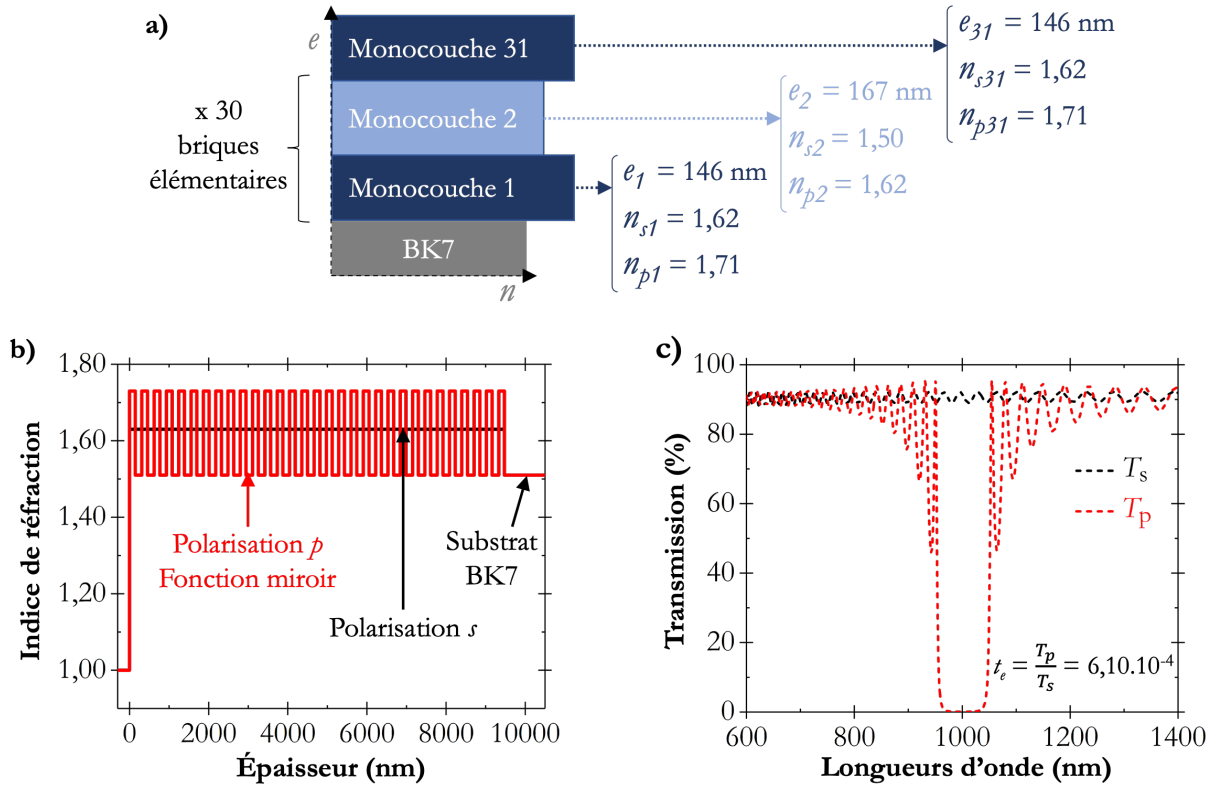
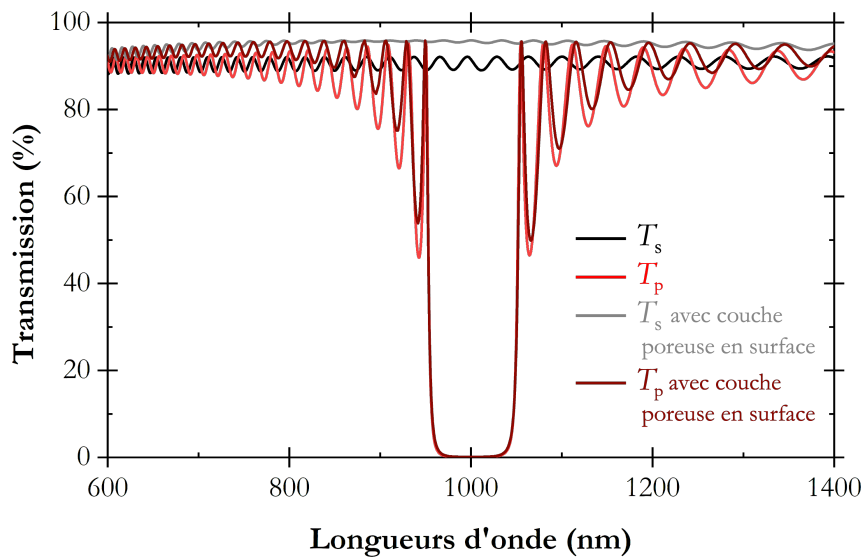


Figure V.18 – (a) Description de la brique élémentaire théorique du filtre conçu *via* MacLeod® à 1000 nm (b) Profil d'indice théorique du filtre associé pour trente briques élémentaire (c) Performances optiques théoriques

La Figure V.18.c donne une projection des performances optiques de ce filtre en termes de transmission. Comme attendu, à la longueur d'onde de centrage du filtre (1000 nm), l'intégralité de la composante  $p$  est réfléchiée et la composante  $s$  est transmise. Ce filtre polarimétrique rectiligne théorique ( $N = 30$ ) est très performant à 1000 nm avec un flux filtré de l'ordre de 90% (qui pourra être augmenté *via* une fonction antireflet supplémentaire) et un faible taux d'extinction  $t_e$  de  $6,10.10^{-4}$ , mesuré dans le cas d'une onde incidente totalement polarisée  $s$ .

### 2.3 Perspectives

Des tests de simulation ont montré que la transmission selon la composante  $s$  peut être davantage maximisée en terminant l'empilement par une couche poreuse d'indice faible en surface. La Figure V.19 superpose les performances optiques théoriques du filtre étudié constitué de trente briques élémentaires (courbes noire et rouge) ainsi que celles de ce même filtre auquel est rajouté une couche poreuse d'indice 1,25 et d'épaisseur 181 nm en surface (courbes grise et marron). Les valeurs d'indice et d'épaisseur de cette dernière couche ont été préalablement déterminées *via* Essential MacLeod®.



**Figure V.19** – Comparaison des performances optiques théoriques du filtre constitué de trente briques élémentaires (courbes noire et rouge) et de ce même filtre auquel est rajouté une couche poreuse d'indice 1,25 et d'épaisseur 181 nm en surface (courbes grise et marron)

Terminer l'empilement du filtre par une couche poreuse d'indice faible en surface permettrait un gain de transmission de la composante  $s$  notable de 4,4% dans notre cas (Fig.V.19). La partie suivante concerne les polariseurs circulaires.

### 3 Polariseurs circulaires

Parmi toutes les nanostructures élaborées au cours de cette thèse, les films HC se sont avérés comme étant les plus adaptés pour réaliser des polariseurs circulaires. En effet, leur morphologie leur confère une chiralité qui peut produire des propriétés optiques sensibles à la polarisation circulaire (cf. les revêtements optiques bio-inspirés, I.2.2). Les éléments de base théoriques de la polarisation circulaire sont tout d'abord rappelés avant de décrire les potentialités de ces films HC dans ce domaine.

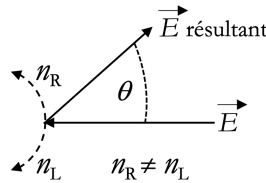
#### 3.1 Éléments de base

À l'instar de certains matériaux cristallins (le quartz par exemple), les films de morphologie HC élaborés par OAD ont la propriété de faire tourner la direction de polarisation d'une onde polarisée rectilignement lorsque celle-ci se propage dans une direction particulière. Pour les films HC, cette direction correspond à l'axe de l'hélice. On dit que ces matériaux sont doués d'activité optique ou qu'ils présentent une biréfringence circulaire. Ce phénomène se décrit en décomposant, à l'entrée du matériau, l'onde incidente en deux ondes. À l'intérieur du matériau, ces deux ondes ont des polarisations circulaires. La norme de leur vecteur champ électrique ne change donc pas mais leur

orientation change en cours de propagation. L'activité optique réside dans le fait que la polarisation de ces deux ondes tourne à des vitesses de rotation différentes lors de la propagation. Ces deux ondes sont ainsi caractérisées comme suit :

- l'onde à laquelle on attribue un indice  $n_R$  voit sa polarisation tourner dans le sens horaire pour une onde se propageant vers l'observateur. La polarisation de cette onde est dite circulaire droite RCP ("*Right Circular Polarization*").
- l'onde à laquelle on attribue un indice  $n_L$  voit sa polarisation tourner dans le sens anti-horaire pour une onde se propageant vers l'observateur. La polarisation de cette onde est dite circulaire gauche LCP ("*Left Circular Polarization*").

À la sortie du matériau, ces deux ondes se recombinent pour donner une onde dont la polarisation sera de nouveau rectiligne; la polarisation de l'onde sortante ayant tourné d'un angle  $\theta$  par rapport à celle de l'onde entrante (Fig.V.20). On comprend pourquoi les éléments optiques constitués de ces matériaux sont parfois appelés "rotateurs ou retardateurs circulaires". On insistera sur le fait que, dans le cas général, le rotateur ne change pas la nature de l'onde. Une onde polarisée rectilignement voit seulement l'orientation de sa polarisation variée d'un angle  $\theta$ .



**Figure V.20** – Action d'un matériau doué de biréfringence circulaire sur la polarisation d'une onde rectiligne. L'onde se propage perpendiculairement au plan de la figure en direction de l'observateur

Pour ces matériaux, on définit une biréfringence circulaire, notée CB ("*Circular Birefringence*"), tel que [11] :

$$CB = \frac{2 \times \pi \times (n_R - n_L) \times e}{\lambda} = 2 \times \theta \quad (V.7)$$

Où  $e$  correspond à l'épaisseur de la structure étudiée et  $\lambda$  à la longueur d'onde. Il est à noter que cette biréfringence circulaire correspond à deux fois la rotation de polarisation  $\theta$ . On attribue très souvent aux matériaux doués d'activité optique un pouvoir rotatoire  $[\theta]$  propre à ce matériau. Il est défini par  $\theta = [\theta] \times e$ . Le pouvoir rotatoire  $[\theta]$  est donc exprimé en  $^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  et il est par exemple de  $0,021 \text{ } ^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour le quartz en lumière jaune.

La caractéristique optique principale de la morphologie HC, est que pour une longueur d'onde particulière appelée "longueur d'onde de Bragg", une des deux ondes de polarisation circulaire se propageant dans le matériau est réfléchiée et l'autre est transmise. Ces deux ondes ne peuvent plus se

recombinaison pour donner une onde sortante polarisée rectilignement. Pour cette longueur d'onde, la polarisation de l'onde émergente du matériau, qu'elle soit réfléchie ou transmise, est donc circulaire. Elle pourra être gauche (LCP) ou droite (RCP) en réflexion ou en transmission selon le sens de rotation de l'hélice. L'hélice ne se comporte plus comme un rotateur mais comme un filtre circulaire car elle a transformé une onde polarisée rectilignement en une onde polarisée circulairement. C'est sur ce principe que repose le filtre circulaire que nous nous proposons d'étudier dans cette thèse.

La valeur de la longueur d'onde de Bragg pour laquelle le matériau se comporte en filtre circulaire est liée à la fois à la géométrie et aux propriétés optiques de l'hélice [13, 14] :

$$\lambda_{Bragg} = n_{moy} \times P \quad (\text{V.8})$$

Où  $n_{moy}$  représente l'indice moyen de la structure et  $P$  le pas de l'hélice (Fig.II.16.b). On constate donc que l'indice moyen de la couche et le pas  $P$  de l'hélice sont des leviers pour piloter le centrage du polariseur circulaire. C'est ce phénomène de Bragg, agissant au niveau de leur cuticule, qui donne aux scarabées [11, 15–17] leur éclat très pur. À noter que pour toutes les autres longueurs d'onde autre que la longueur d'onde de Bragg, le matériau agit comme un simple rotateur.

### 3.2 Paramètres et informations accessibles *via* les matrices de Mueller mesurées en transmission

Comme signalé précédemment, ces travaux s'inscriront de manière plus développée dans les travaux de thèse d'Etienne Panchout (2021-2024) accompagnés d'une présentation détaillée et complète de la technique et des paramètres auxquels elle donne accès. Pour ma part, un des objectifs de mon travail de fin de thèse a été de démontrer la simple faisabilité de tels polariseurs à l'aide de la technique OAD en me limitant à une description allégée des méthodes utilisées et des paramètres extraits.

Les paramètres accessibles par cette technique et la méthode pour y parvenir sont décrits à partir d'un exemple théorique de la matrice de Mueller en transmission d'une nanostructure HC de 2000 nm d'épaisseur donnée Figure V.21. Les indices de l'hélice ont été choisis de telle sorte à ce que son  $n_{moyen}$  et son pas  $P$  correspondent à une résonance de Bragg située à 628 nm (Équation V.8). Pour des raisons de clarté, tous les coefficients de la matrice de Mueller présentés dans cette partie V.3 ne sont pas normalisés par rapport au premier coefficient  $M_{11}$ , correspondant à la transmission non polarisée de l'échantillon. Ils s'écrivent donc  $M_{ij} = m_{ij} \times M_{11}$  où  $m_{ij}$  représente un coefficient mesuré en ellipsométrie en transmission.

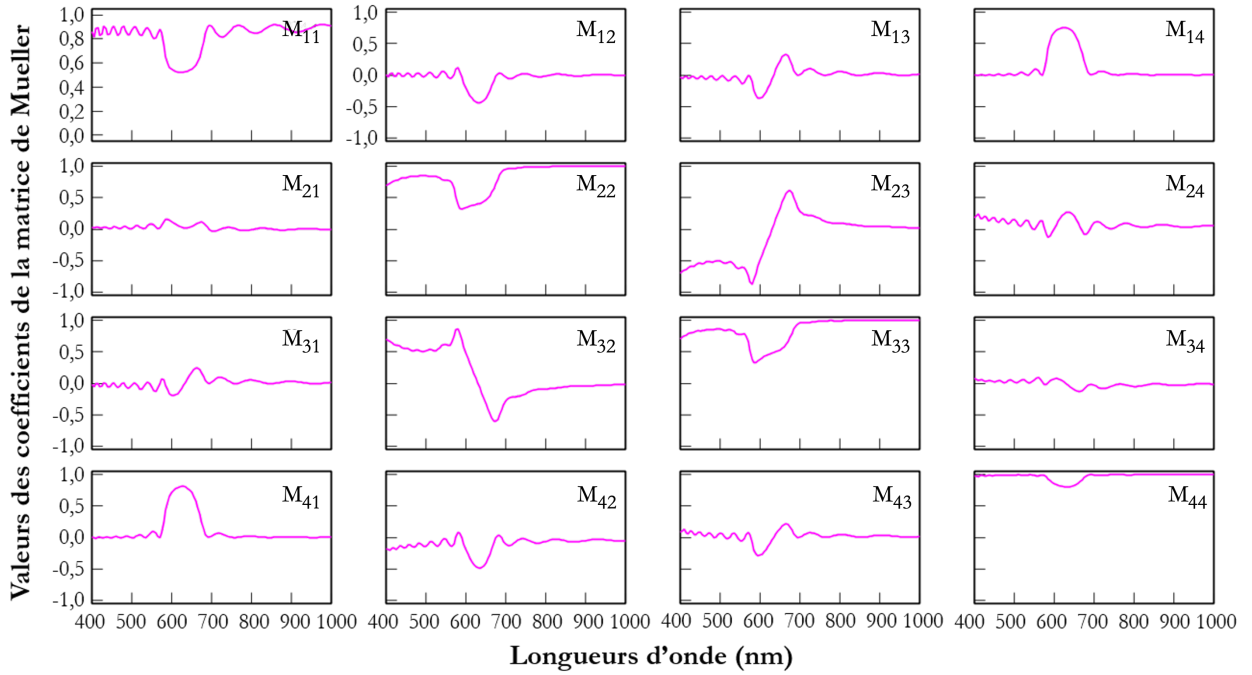


Figure V.21 – Matrice de Mueller théorique en transmission d’une nanostructure HC de 2000 nm d’épaisseur

La matrice de Mueller en transmission  $M_{t, \text{rotateur pur}}$  caractéristique d’un rotateur parfait s’écrit [18,19] :

$$M_{t, \text{rotateur pur}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) & -\sin(2\theta) & 0 \\ 0 & +\sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{V.9})$$

où  $\theta$  indique la rotation effectuée par le vecteur champ électrique au cours de la rotation. Au vu de la Figure V.21, on constate que pour une bonne partie du domaine spectral tous les coefficients de Mueller devant être nuls le sont (Équation V.9). La matrice de la structure HC agit donc avant tout comme un rotateur. Cependant, à l’image par exemple des coefficients  $m_{14}$  et  $m_{41}$ , ces coefficients sont non nuls dans un domaine situé autour de  $\lambda = 628 \text{ nm}$  (Fig.V.21). Ce comportement est caractéristique de la résonance de Bragg. Sur ce domaine restreint, les nanostructures HC agissent comme des polariseurs circulaires. La matrice de Mueller en transmission  $M_{t, \text{polariseur circulaire}}$  caractéristique d’un polariseur circulaire s’écrit :

$$M_{t, \text{polariseur circulaire}} = \begin{pmatrix} M_{11} & 0 & 0 & M_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ M_{41} & 0 & 0 & M_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{V.10})$$



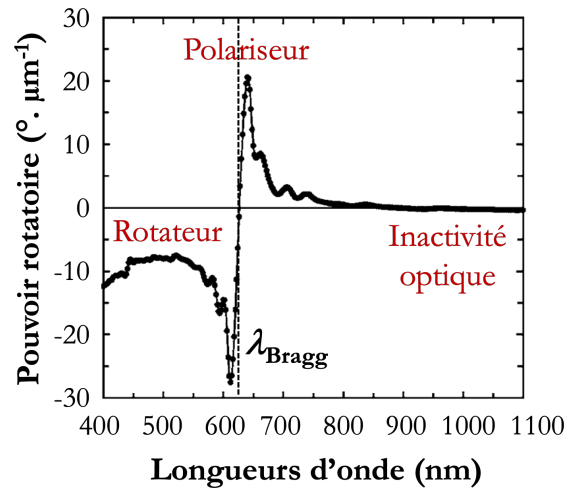
Avec  $M_{11}$ ,  $M_{14}$ ,  $M_{41}$  et  $M_{44}$  non nuls. Cette écriture va évidemment dans le sens de la fonction "polariseur circulaire" pour l'hélice considérée dans le domaine spectral correspondant à la résonance de Bragg. Ces premières constatations qualitatives étant faites, une étude quantitative des coefficients de la matrice de Mueller peut être effectuée.

### 3.2.1 Pouvoir rotatoire

Pour accéder au pouvoir rotatoire, il suffit d'assimiler le coefficient  $M_{23}$  de la matrice simulée (ou mesurée) à  $-\sin(2\theta)$  (Équation V.9). Le pouvoir rotatoire  $[\theta]$  qui peut être extrait s'écrit alors [11] :

$$[\theta] = -\frac{\arcsin(M_{23})}{2 \times e} \quad (\text{V.11})$$

Où  $e$  représente l'épaisseur de la nanostructure. Ce pouvoir rotatoire  $[\theta]$  sera exprimé en  $^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  si l'épaisseur est exprimée en  $\mu\text{m}$ . Le pouvoir rotatoire expérimental d'une hélice de  $\text{TiO}_2$  de 4875 nm d'épaisseur constituée de quinze spires est donné à titre d'exemple sur la Figure V.22 [16].



**Figure V.22** – Pouvoir rotatoire expérimental d'une hélice de  $\text{TiO}_2$  de 4875 nm d'épaisseur constituée de quinze spires [16]

Cette figure est très représentative du pouvoir rotatoire des nanostructures HC. On y distingue classiquement trois zones :

- une dispersion anormale autour de la longueur d'onde de Bragg située autour de 626 nm.
- une zone caractérisée par un fort pouvoir rotatoire pour les longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de Bragg. Dans cette zone, la nanostructure agit comme un simple rotateur mais on peut souligner que son pouvoir rotatoire (proche de  $-10^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) est bien supérieur à ceux des matériaux cristallins ( $0,021^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour le quartz). Celui de la cuticule du scarabée *Lomaptera*

jamesi vaut quant à lui  $-0,2 \text{ }^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  à 522 nm [20,21]. Le signe négatif du pouvoir rotatoire indique que le rotateur fait tourner une polarisation rectiligne dans le sens anti-horaire.

- une zone sur laquelle la nanostructure n'a pas d'activité optique : pour des longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde de Bragg.

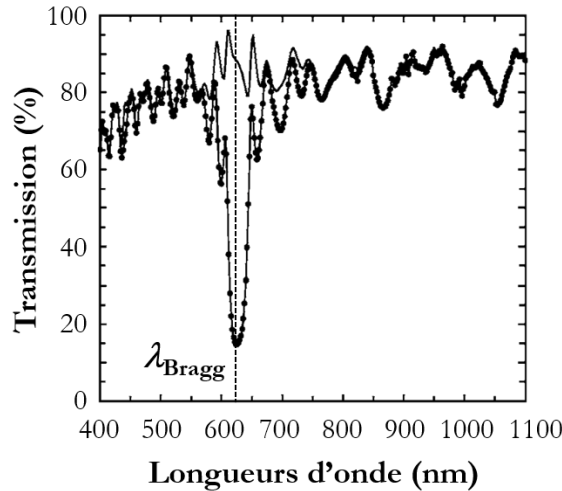
### 3.2.2 Transmissions polarisées "circulaires gauche et droite"

Les transmissions polarisées "circulaire gauche et droite" peuvent être extraites des matrices de Mueller à partir des expressions suivantes [16] :

$$T_{LCP} = M_{11}(\lambda) - M_{14}(\lambda) \quad (\text{V.12})$$

$$T_{RCP} = M_{11}(\lambda) + M_{14}(\lambda) \quad (\text{V.13})$$

L'allure de ces transmissions polarisées circulaires gauche et droite est indiquée à la Figure V.23 dans le cas de l'hélice de  $\text{TiO}_2$  précédemment évoquée de 4875 nm d'épaisseur constituée de quinze spires [16].



**Figure V.23** – Transmissions polarisées circulaires gauche LCP (en traits pleins) et droite RCP (en pointillés) d'une hélice de  $\text{TiO}_2$  de 4875 nm d'épaisseur constituée de quinze spires [16]

Comme attendu, à la longueur d'onde de Bragg de 626 nm, l'hélice se comporte comme un filtre circulaire. Dans le cas présent, il transmet la polarisation circulaire gauche LCP et réfléchit fortement la polarisation circulaire droite RCP. À l'instar des polariseurs rectilignes, l'objectif ultime de cette étude est de parvenir à élaborer des nanostructures qui annulent une des polarisations (par exemple ici la polarisation RCP en transmission). On notera qu'en dehors de la zone de Bragg, les transmissions sont égales car la nanostructure n'agit en filtre circulaire que dans cette zone.

### 3.2.3 Accès à la nature de la polarisation transmise

Un modèle optique théorique quel qu'il soit est associé à une matrice de Mueller théorique en transmission. La base sur laquelle repose le formalisme de Stokes-Mueller présenté au chapitre III.6.1.2 est que cette matrice de Mueller transforme tout vecteur de Stokes entrant, caractéristique de l'état de polarisation entrant, en un vecteur de Stokes sortant, caractéristique de l'état de polarisation sortant. Le logiciel de simulation CompleteEase® permet ce calcul. Il offre donc la possibilité intéressante de déterminer la réponse en polarisation de tout système optique soumis à n'importe quel type de polarisation incidente. Étant donné l'application visée (polariseur en transmission), il conviendra de calculer la réponse en transmission du système optique à une polarisation incidente caractéristique de la polarimétrie classique : une onde non polarisée caractérisée par le vecteur de Stokes  $S_e$  :

$$S_e = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{V.14})$$

Les quatre composantes du vecteur de Stokes  $S_T$  calculé en transmission définira la nature de la polarisation de la lumière transmise tel que :

$$S_T = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \end{pmatrix} \quad (\text{V.15})$$

Comme évoqué au chapitre III.6.1.2, ce vecteur de Stokes transmis permettra de calculer le degré de polarisation de l'onde correspondante *via* la formule :

$$D_p = \frac{\sqrt{S_2^2 + S_3^2 + S_4^2}}{S_1} \quad (\text{V.16})$$

On rappelle que cette grandeur est nulle si la lumière est non-polarisée. Un degré de polarisation égal à un signifie que la lumière est complètement polarisée. Une valeur intermédiaire de ce degré de polarisation correspond à une lumière partiellement polarisée.

### 3.3 Preuve de concept

#### 3.3.1 Monocouche HC élaborée

Pour démontrer la faisabilité d'un polariseur circulaire *via* les nanostructures HC élaborées à l'aide du bâti DIVA, une monocouche HC de TiO<sub>2</sub> a été conçue de manière à faire apparaître une résonance de Bragg dans le domaine du visible. Un substrat transparent, un verre bas indice type BK7, a été choisi pour réaliser des mesures d'ellipsométrie en transmission. L'indice de la monocouche étant connu, la valeur du pas  $P$  a été déterminée *via* la vitesse de rotation en  $\varphi$  du porte-échantillons (pour une épaisseur visée d'environ de 2000 nm et pour une vitesse de dépôt donnée) afin d'obtenir une longueur d'onde de Bragg proche de 600 nm. La rotation en  $\varphi$  a été effectuée dans le sens anti-horaire. Une fois élaborée, la monocouche a été finement caractérisée en ellipsométrie spectroscopique en réflexion. Une mesure ellipsométrique en transmission a ensuite été effectuée afin de décrire l'activité optique du système *via* l'accès à son pouvoir rotatoire, à ses transmissions polarisées circulaires, etc.

La valeur des angles  $\alpha$  et  $\varphi$  du porte-échantillons choisis pour le dépôt sont indiquées sur le Tableau V.2. La mesure ellipsométrique en réflexion a permis de déterminer l'épaisseur, la porosité, les indices ( $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_{moy}$ ), le pas  $P$  de l'hélice ainsi que la valeur de la longueur d'onde de résonance de Bragg  $\lambda_{Bragg}$ . Les paramètres obtenus sont également précisés sur le Tableau V.2. La longueur d'onde de Bragg calculée à partir de cette mesure ellipsométrique en réflexion est donc égale à 546 nm. La matrice de Mueller mesurée en transmission est quant à elle indiquée Figure V.24.

**Tableau V.2** – Caractéristiques de la monocouche HC élaborée à l'aide du bâti DIVA

| $\alpha$<br>(°) | $\varphi$<br>(rev. $\mu\text{m}^{-1}$ ) | Épaisseur<br>(nm) | Porosité<br>(%) | Indices optiques<br>(800 nm)                     | Pas $P$<br>(nm) | $\lambda_{Bragg}$<br>(nm) |
|-----------------|---|-------------------|-----------------|--|-----------------|---------------------------|
| 65              | 3                                       | 1778              | 32              | $n_x = 1,66$<br>$n_y = 1,74$<br>$n_{moy} = 1,70$ | 321             | 546                       |

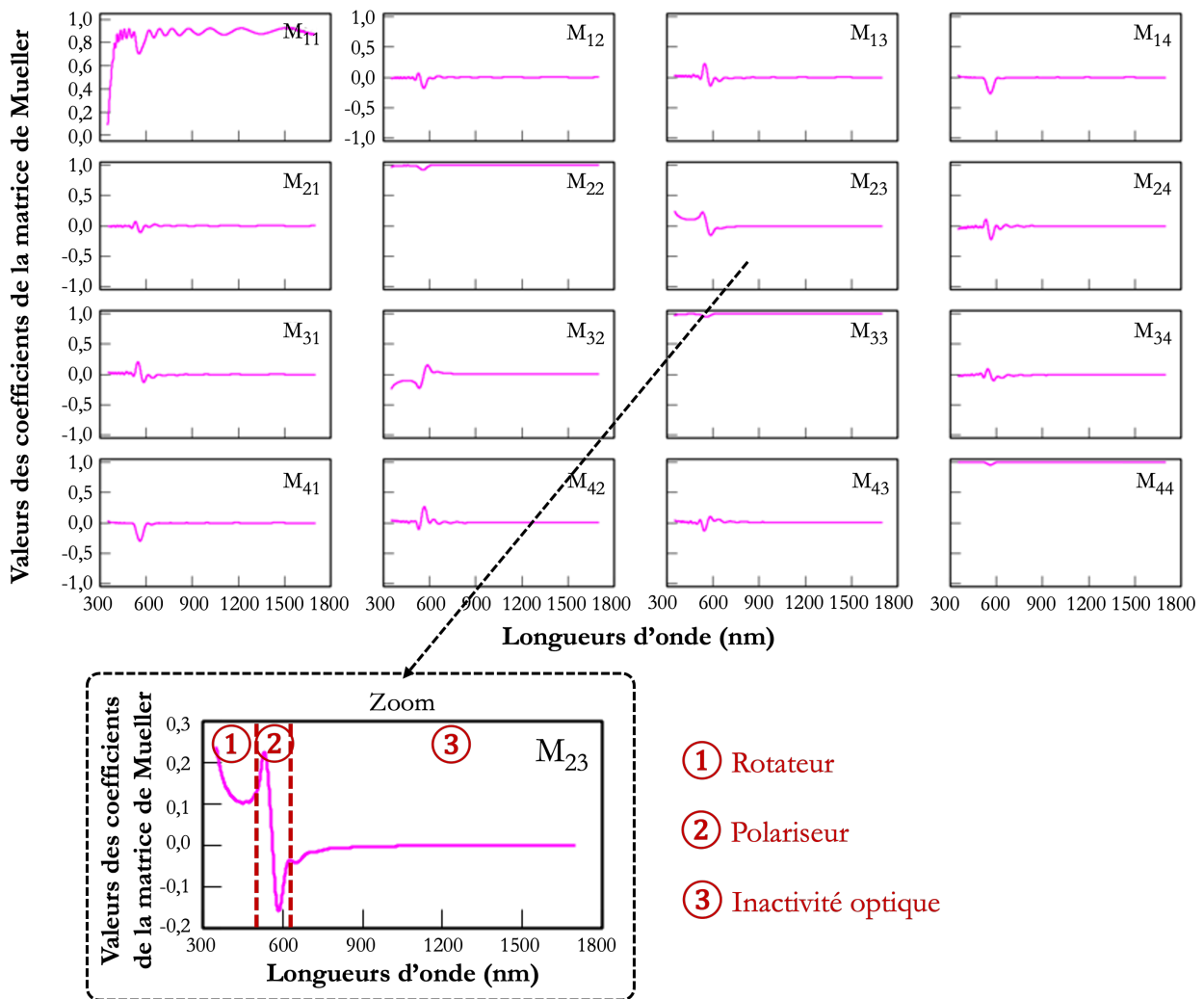


Figure V.24 – Coefficients de la matrice de Mueller mesurés en transmission en incidence normale de la monocouche HC élaborée à l'aide du bâti DIVA

Cette matrice est en accord avec les caractéristiques globales d'un échantillon doué d'activité optique. On retrouve en effet trois zones spectrales préalablement décrites dans la partie V.3.2.1 à savoir : une zone "rotateur" aux faibles longueurs d'onde (cf. les coefficients  $m_{23}$  et  $m_{32}$  de la Figure V.24), une zone de dispersion forte correspondant à la longueur d'onde de Bragg (cf. les coefficients  $m_{14}$  et  $m_{41}$  de la Figure V.24), et une zone d'inactivité optique aux fortes longueurs d'onde (tous coefficients confondus de la Figure V.24). On notera également que la position de la longueur d'onde de Bragg est conforme à l'analyse ellipsométrique en réflexion.

### 3.3.2 Caractérisation de l'activité optique

Le pouvoir rotatoire, les transmissions polarisées circulaires gauche et droite et le degré de polarisation de la nanostructure HC ont été analysés à partir de la matrice de Mueller en transmission de la figure V.24, et ce en suivant la démarche décrite au paragraphe V.3.2.

#### 3.3.2.1 Pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire est classiquement représenté en fonction du paramètre  $G = \frac{\lambda_{Bragg}}{\lambda}$  (sans dimension). Celui mesuré sur la nanostructure HC étudiée est ainsi représenté sur la Figure V.25 avec  $\lambda_{Bragg} = 546$  nm.

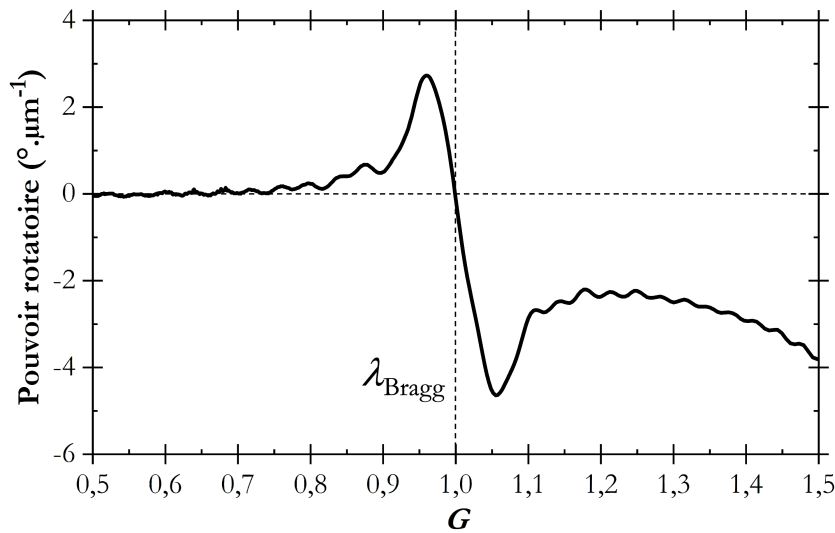
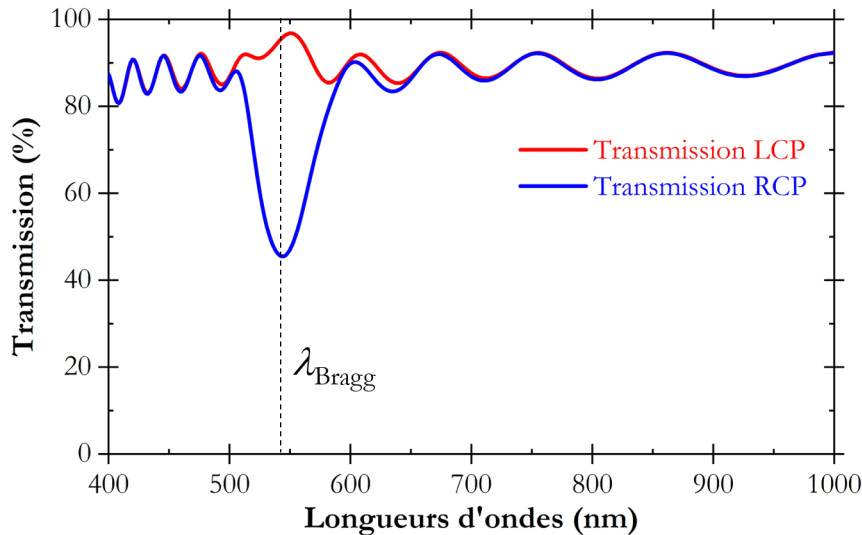


Figure V.25 – Pouvoir rotatoire de la monocouche HC élaborée en fonction du paramètre  $G = \frac{\lambda_{Bragg}}{\lambda}$

Pour  $G > 1$  ( $G = 1$  correspondant à la longueur d'onde de Bragg), la nanostructure HC agit, comme attendu, comme un rotateur (Fig.V.25). On peut souligner que son pouvoir rotatoire, autour de  $-3 \text{ } ^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$ , est bien supérieur à celui des matériaux cristallins (qui présentent eux aussi une structure chirale autour d'un axe cristallographique) :  $0,021 \text{ } ^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour le quartz cristallin [22],  $0,155 \text{ } ^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour la fluorine [23] ou bien  $0,350 \text{ } ^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour les cristaux liquides cholestériques [24]. Pour comparaison, il est aussi rappelé que celui de la cuticule du scarabée *Lomaptera jamesi* vaut quant à lui  $-0,2 \text{ } ^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  à  $522 \text{ nm}$  [20,21]. Le pouvoir rotatoire de la monocouche élaborée est d'autre part négatif (Fig.V.25). En cela, il est en accord avec i) le sens anti-horaire de l'hélice constaté lors de l'analyse ellipsométrique ii) le sens de rotation en  $\varphi$  du porte-échantillons.

### 3.3.2.2 Transmissions polarisées circulaires gauche et droite

Les transmissions polarisées circulaires gauche et droite ont ensuite été calculées à partir des relations V.12 et V.13 (Fig.V.26).



**Figure V.26** – Transmissions polarisées circulaires gauche (en rouge) et droite (en bleu) de la monocouche HC élaborée

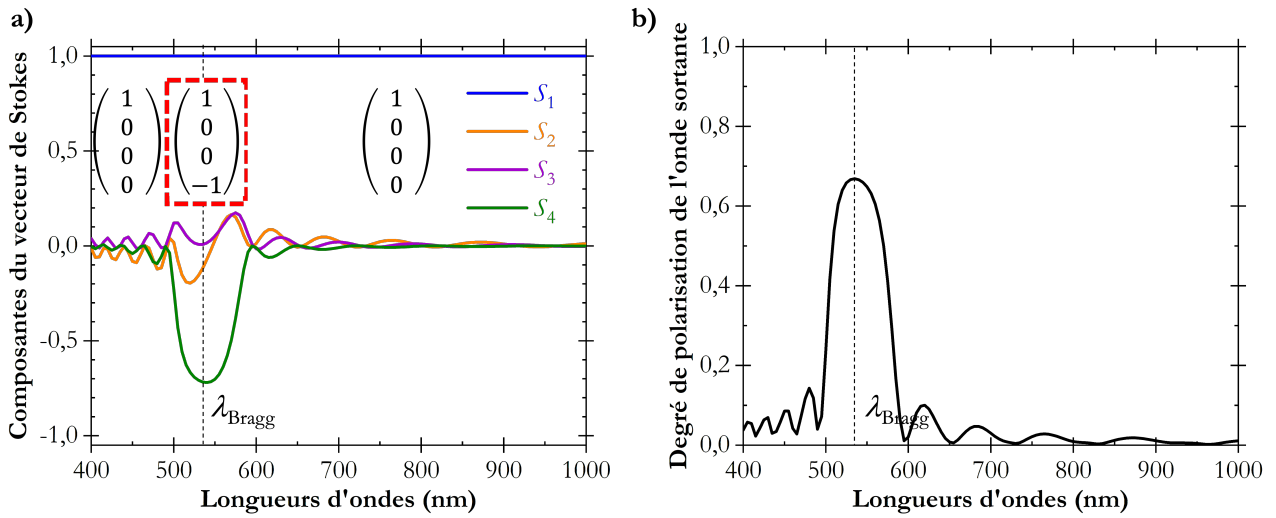
Cette figure V.26 démontre la faisabilité d'un polariseur circulaire dans une zone spectrale centrée sur la longueur d'onde de Bragg. En transmission, la monocouche HC élaborée transmet principalement la polarisation circulaire gauche LCP et réfléchit la polarisation circulaire droite RCP (Fig.V.26). Ce sera l'inverse si la rotation en  $\varphi$  du porte-échantillons est inversée lors de l'élaboration.

Des perspectives seront bien sûr tirées de tous ces résultats. Elles seront évidemment centrées sur l'amélioration des performances qui sont en l'état relativement limitées, à l'image de la transmission RCP qui devra être largement minimisée en transmission (Fig.V.26).

### 3.3.2.3 Vecteurs de Stokes sortant et degré de polarisation

Dans l'utilisation classique d'un filtre polarimétrique, rectiligne ou circulaire, il est rappelé que la lumière incidente est non polarisée et le vecteur de Stokes associé à une telle polarisation s'écrit selon l'Équation V.14. Comme décrit au paragraphe V.3.2.3, le logiciel de simulation CompleteEase<sup>®</sup> est capable à partir d'un modèle optique (celui de la monocouche HC en l'occurrence) de calculer l'état de polarisation de l'onde transmise lorsque ce modèle est soumis à une onde incidente non polarisée.

La Figure V.27.a représente les quatre composantes du vecteur de Stokes émergent  $S_T$  de la monocouche HC élaborée en fonction de la longueur d'onde.



**Figure V.27** – (a) Les quatre composantes du vecteur de Stokes après traversée de la monocouche HC élaborée (b) Degré de polarisation de l'onde sortante

On reconnaît là encore les trois zones déjà largement discutées et un vecteur de Stokes peut être attribué à chacune de ces zones :

- pour  $\lambda < \lambda_{Bragg}$ , le vecteur de Stokes est du type :

$$S_T = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (V.17)$$

Il est donc parfaitement en accord avec la fonction "rotateur" de la monocouche HC dans cette zone spectrale. Toutes les polarisations élémentaires composant le rayonnement incident non polarisé ayant tourné d'un même angle, il est parfaitement logique de retrouver une onde non polarisée à la sortie de la monocouche.

- pour  $\lambda > \lambda_{Bragg}$ , le vecteur de Stokes est également du type :

$$S_T = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (V.18)$$

Il témoigne ainsi de l'inactivité optique de la monocouche HC dans cette zone spectrale.



- dans une zone spectrale étroite autour de  $\lambda_{Bragg}$ , le vecteur de Stokes est plutôt du type :

$$S_T = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (V.19)$$

Ce vecteur de Stokes est caractéristique d'un filtre circulaire gauche en transmission. Le degré de polarisation de l'onde transmise (Fig.V.27.b) conduit aux mêmes conclusions que la Figure V.27.a. Il est nul (onde non polarisée) en dehors de la zone de Bragg et non nul dans cette même zone (onde partiellement polarisée dans notre cas). En effet, il est important de constater que ce degré de polarisation n'est pas totalement égal à un ce qui traduit la réalisation d'un filtre "partiel".

Ces travaux exploratoires / préliminaires mettent en avant la possibilité de réaliser des filtres circulaires à l'aide d'une monocouche HC bien calibrée. Toutefois, ces premiers résultats témoignent de performances encore perfectibles du filtre circulaire élaboré *via* la technique OAD tel que montré dans les Figures V.26 et V.27. Un travail d'optimisation de la nanostructure devra donc être réalisé pour les améliorer.

### Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, il a tout d'abord été démontré que le logiciel Essential MacLeod<sup>®</sup> avait les qualités requises pour définir des designs d'antireflets très performants tant en incidence normale qu'en omnidirectionnalité. La technique OAD s'est avérée d'autre part capable de reproduire fidèlement les caractéristiques optiques et les performances des empilements ciblés par ce logiciel. C'est là un résultat très prometteur qui dépasse le cadre de la seule fonction "antireflet" : lorsqu'un traitement (même complexe) de hautes performances sera sélectionné d'un point de vue théorique, la technique OAD sera donc capable de le reproduire fidèlement.

C'est ainsi qu'une simple bicouche antireflet élaborée par OAD sur substrat en verre haut indice de type S-NPH2, verre d'indice de réfraction élevé très largement utilisé dans la conception optique des voies Visible/SWIR, s'est révélée supérieure à l'antireflet interférentiel industriel que ce soit en incidence normale (2% de gain de transmission) ou bien en incidence oblique jusqu'à 40° (1,7% de gain de transmission). Mais le traitement antireflet le plus prometteur en termes d'acceptance angulaire est l'empilement OAD cinq couches à gradient d'indice qui supprime largement l'antireflet interférentiel classique ou bien la bicouche OAD et ce quel que soit les domaines spectral et angulaire envisagés. À titre d'exemple, ce nouveau traitement offre des gains de transmission considérables de 0,9% (resp. 2,6%) en incidence normale et de 26,4% (resp. 28,3%) à un angle d'incidence élevé de 80° par rapport à la bicouche (resp. traitement interférentiel). En outre, ce traitement antireflet omnidirectionnel s'est avéré très performant sur la voie télémétrie laser de 1544 à 1564 nm (spécification industrielle). Ces gains sont clairement loin d'être anodins car pour un système optique composé de multiples composants/dioptres, ils peuvent vite devenir très conséquents. Dans ce contexte, l'empilement cinq couches pourrait être considéré comme le produit "haut de gamme" réservé aux seules applications à très large acceptation angulaire (jusqu'à 70°); la bicouche, quant à elle, étant réservée aux applications à acceptation angulaire modérée (jusqu'à 40°).

D'autre part, deux types de morphologie OAD (TC et HC) ont été testés dans ce chapitre au niveau des bicouches antireflets. Ces différences de morphologie n'ont que très peu impacté les performances mesurées. D'autres morphologies (NC, ANC) ont également été élaborées et testées (mais non présentées) et les performances se sont avérées très similaires aux bicouches présentées TC et HC. Il semble donc que les performances de ces traitements sont principalement dépendantes des données optiques au sens de l'optique isotrope (indice moyen) et très peu dépendantes de la nanostructure et donc du type d'anisotropie du traitement. Ces remarques peuvent être faites quel

que soit l'antireflet ciblé, bicouche ou cinq couches.

Les nanostructures fortement anisotropes ANC et les hélices HC ont permis d'élargir l'utilisation de la technique OAD à une nouvelle application : les filtres polarimétriques rectilignes et circulaires. Dans le cadre de cette thèse, les polariseurs rectilignes considérés ont vocation à être intégrés sur capteur, *i.e.* sur une matrice de pixels de taille micrométrique, une matrice correspondant à l'assemblage de plusieurs pixels constitués chacun de quatre polariseurs rectilignes. Ils doivent alors être plans, à faible perte de flux, à faible taux d'extinction  $t_e$  et fonctionnant dans des conditions de luminosité restreintes à "Bas Niveau de Lumière". De tels filtres à base de matériaux diélectriques non absorbants n'existent pas naturellement mais peuvent être obtenus à l'aide d'une architecture multicouche composée de matériaux biréfringents qu'il est possible d'obtenir par dépôt en incidence oblique. La brique élémentaire d'un tel filtre est constituée de deux monocouches anisotropes dans leur plan d'indices bien spécifiques (Équation V.1). Cette brique a été obtenue *via* un empilement de deux monocouches ANC avec une rotation de l'angle  $\varphi$  du porte-échantillons de  $90^\circ$  entre chacune d'elles. Un empilement complexe limité à onze monocouches ANC de  $\text{TiO}_2$  dans ces conditions a été élaboré à l'aide du bâti DIVA. Un excellent accord a été constaté entre mesure et théorie. Ce résultat important et très encourageant pour les futurs travaux témoigne d'une très bonne maîtrise de l'ensemble des paramètres tant expérimentaux (élaboration) que théoriques (caractérisation optique). La deuxième partie de ce chapitre a donc démontré la faisabilité par OAD de tels filtres polarimétriques rectilignes.

La brique élémentaire d'un polariseur circulaire est quant à elle constituée d'une monocouche douée d'un pouvoir rotatoire et d'un degré de polarisation égale à 1. Les hélices se sont avérées être la morphologie de nanostructures la plus adaptée pour réaliser de tels polariseurs. Une monocouche HC de  $\text{TiO}_2$  de 1778 nm d'épaisseur a été conçue de manière à faire apparaître une résonance de Bragg dans le domaine du visible à 546 nm. À cette longueur d'onde particulière, l'hélice se comporte comme un filtre circulaire et transforme une onde polarisée rectilignement en une onde partiellement polarisée circulairement. Le degré de polarisation de l'onde sortante après traversée de l'échantillon n'étant pas totalement égal à un, un filtre "partiel" a donc été réalisé. Rappelons, que c'est ce phénomène de résonance de Bragg qui donne cet éclat aux scarabées. Pour des longueurs d'onde inférieures à  $\lambda_{Bragg}$ , l'hélice agit comme un rotateur et se caractérise par un pouvoir rotatoire de  $-3^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  bien supérieur à ceux des matériaux cristallins ( $0,21^\circ \cdot \mu\text{m}^{-1}$  pour le quartz cristallin). Pour des longueurs d'onde supérieures à  $\lambda_{Bragg}$ , une inactivité optique est observée.

## Chapitre V. Fonctions optiques adressées

---

Ces premiers essais préliminaires prouvent la faisabilité de créer des polariseurs circulaires par OAD qui peuvent être en plus centrés à n'importe quelle longueur d'onde de Bragg. Ces différentes pistes d'amélioration des filtres polarimétriques rectilignes et circulaires seront étudiées et approfondies dans le cadre d'une prochaine thèse.

## Points clés

- Les nouvelles morphologies de nanostructures élaborées, finement caractérisées, ont été intégrées dans des empilements multicouches complexes pour améliorer certaines fonctions optiques.
- Un nouveau traitement antireflet omnidirectionnel en cinq couches a été déterminé, élaboré avec des hélices et caractérisé. Il offre des gains de transmission considérables de 0,9 % (resp. 2,6 %) en incidence normale et de 26,4 % (resp. 28,3 %) à un angle d'incidence élevé de 80 ° par rapport à la simple bicouche et à l'interférentiel.
- Un filtre polarimétrique rectiligne complexe limité à onze monocouches ANC de TiO<sub>2</sub> avec une rotation de l'angle  $\varphi$  du porte-échantillons de 90 ° entre chacune d'elles a été élaboré à l'aide du bâti DIVA. Un excellent accord a été obtenu entre mesure et théorie ce qui témoigne d'une très bonne maîtrise de l'ensemble des paramètres tant expérimentaux (élaboration) que théoriques (caractérisation optique). Il a donc été démontré la faisabilité par OAD de tels filtres.
- Les hélices HC ont permis de créer des polariseurs circulaires à une longueur d'onde bien spécifique, appelée longueur d'onde de résonance de Bragg.
- À la résonance de Bragg, les hélices élaborées convertissent une onde initialement non polarisée en une onde partiellement polarisée circulairement vers la gauche ou vers la droite.
- Pour des longueurs d'onde inférieures à la résonance de Bragg, les hélices agissent comme des rotateurs ou retardeurs circulaires.
- Pour des longueurs d'onde supérieures à la résonance de Bragg, une inactivité optique est observée.
- Ces premiers tests préliminaires prouvent la faisabilité de créer des polariseurs rectilignes et circulaires par OAD.

## Bibliographie

- [1] F. Maudet, *Couches nanostructurées par dépôt en incidence oblique: corrélations microstructure et propriétés optiques pour application aux traitements antireflets hautes performances dans le visible étendu et l'infrarouge*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2018.
- [2] D. Poitras and J. Dobrowolski, "Toward perfect antireflection coatings. 2. Theory," *Applied Optics*, vol. 43, no. 6, pp. 1286–1295, 2004.
- [3] J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, and M. Acree, "Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation," *Applied Optics*, vol. 41, no. 16, pp. 3075–3083, 2002.
- [4] J. Dobrowolski, Y. Guo, T. Tiwald, P. Ma, and D. Poitras, "Toward perfect antireflection coatings. 3. Experimental results obtained with the use of Reststrahlen materials," *Applied Optics*, vol. 45, no. 7, pp. 1555–1562, 2006.
- [5] "Essential Macleod Optical Coating Design Program User's Manual," *Thin Film Center Inc*, 1997-2015.
- [6] P.-C. Li and T. Y. Edward, "Large-area omnidirectional antireflection coating on low-index materials," *JOSA B*, vol. 30, no. 10, pp. 2584–2588, 2013.
- [7] S. Chhajed, D. J. Poxson, X. Yan, J. Cho, E. F. Schubert, R. E. Welsch, A. K. Sood, and J. K. Kim, "Nanostructured multilayer tailored-refractive-index antireflection coating for glass with broadband and omnidirectional characteristics," *Applied Physics Express*, vol. 4, no. 5, p. 052503, 2011.
- [8] S. Jacquemoud and S. Ustin, *Leaf optical properties*.
- [9] J. Simmons and K. S. Potter, *Optical materials*. Academic Press, 2000.
- [10] I. Hodgkinson and Q. H. Wu, "Birefringent thin-film polarizers for use at normal incidence and with planar technologies," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 13, pp. 1794–1796, 1999.
- [11] M. W. McCall, I. J. Hodgkinson, and Q. Wu, *Birefringent thin films and polarizing elements*. World Scientific, 2014.
- [12] A. C. van Popta, J. Cheng, J. C. Sit, and M. J. Brett, "Thermal annealing of birefringent TiO<sub>2</sub> thin films formed by oblique-angle deposition," in *Nanocoatings*, vol. 6647, pp. 54–65, SPIE, 2007.
- [13] P. Bouchal, J. Kapitán, M. Konečný, M. Zbončák, and Z. Bouchal, "Non-diffracting light in nature: Anomalously reflected self-healing Bessel beams from jewel scarabs," *APL Photonics*, vol. 4, no. 12, p. 126102, 2019.

- [14] L. T. McDonald, E. D. Finlayson, B. D. Wilts, and P. Vukusic, “Circularly polarized reflection from the scarab beetle *Chalcothea smaragdina*: light scattering by a dual photonic structure,” *Interface Focus*, vol. 7, no. 4, p. 20160129, 2017.
- [15] K. M. Krause and M. J. Brett, “Spatially graded nanostructured chiral films as tunable circular polarizers,” *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 20, pp. 3111–3118, 2008.
- [16] A. C. van Popta, M. J. Brett, and J. C. Sit, “Double-handed circular Bragg phenomena in polygonal helix thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 8, p. 083517, 2005.
- [17] I. Hodgkinson and Q. h. Wu, “Inorganic chiral optical materials,” *Advanced Materials*, vol. 13, no. 12-13, pp. 889–897, 2001.
- [18] O. Arteaga, “Natural optical activity vs circular bragg reflection studied by mueller matrix ellipsometry,” *Thin Solid Films*, vol. 617, pp. 14–19, 2016.
- [19] D. Schmidt, E. Schubert, and M. Schubert, “Generalized ellipsometry determination of non-reciprocity in chiral silicon sculptured thin films,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 205, no. 4, pp. 748–751, 2008.
- [20] J. S. Prasad, “On the theories of form optical rotation-rotatory dispersion of scarabaeid beetle exocuticle,” *Optics Communications*, vol. 14, no. 2, pp. 267–270, 1975.
- [21] S. Chandrasekhar and J. S. Prasad, “Theory of rotatory dispersion of cholesteric liquid crystals,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 14, no. 1-2, pp. 115–128, 1971.
- [22] P. Yeh and M. Hendry, “Optical waves in layered media,” *Physics Today*, vol. 43, no. 1, p. 77, 1990.
- [23] N. O. Young and J. Kowal, “Optically active fluorite films,” *Nature*, vol. 183, no. 4654, pp. 104–105, 1959.
- [24] P.-G. De Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*. No. 83, Oxford University Press, 1993.





---

## Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif à la fois de démontrer les potentialités des nanomatériaux pour l'amélioration des designs optiques, la maîtrise de la synthèse et de la croissance des nanostructures élaborées par OAD, la maîtrise d'outils de caractérisation poussée, l'optimisation des performances des traitements antireflets en développant leur omnidirectionnalité et l'élargissement de l'utilisation de cette technique à de nouvelles fonctions optiques.

Cette thèse a contribué au développement d'un bâti prototype unique, entièrement développé au sein de l'Institut de recherche Pprime et spécifiquement conçu en géométrie OAD. Associé à des moyens de caractérisation uniques (ellipsométrie généralisée), trois fonctions optiques ont pu être étudiées. Ce bâti mieux instrumenté, contrôlant de manière *in situ* l'angle d'inclinaison  $\alpha$  du porte-échantillons et sa rotation azimutale  $\varphi$ , a permis de tester de nouveaux algorithmes de dépôt. De nouvelles architectures originales telles que des colonnes inclinées TC naturellement anisotropes et classiquement élaborées par OAD, des colonnes droites à section circulaire NC, des structures hélicoïdales verticales HC et des colonnes droites fortement anisotropes ANC, ont ainsi été élaborées. Chacune de ces morphologies a été finement caractérisée, notamment en ellipsométrie spectroscopique à l'aide du modèle de Bruggeman anisotrope. De parfaites corrélations entre microstructures et propriétés optiques ont été démontrées ce qui témoigne de la véracité de chaque modèle optique déterminé et du contrôle précis des procédés d'élaboration. L'ellipsoïde des indices, surface de référence en trois dimensions souvent utilisée en optique dont la norme correspond à l'indice  $n$  de l'onde qui se propage, est donc maîtrisé. En d'autres termes, la croissance des nanostructures élaborées par OAD est totalement contrôlée. Jusqu'à présent, un film mince était caractérisé par son indice moyen. Il est à présent possible de le caractériser plus

finement selon les trois directions de l'espace cartésien.

La diffusion de ces structures, limitant les performances optiques aux faibles longueurs d'onde (de 400 à 1000 nm), a été étudiée et simulée par éléments finis. Les hélices HC se sont avérées nettement moins diffusantes que toutes les autres morphologies. Cela provient de leur faible volume d'objet élémentaire et de leur morphologie. Ces films HC seront donc à privilégier pour optimiser davantage les performances optiques d'une fonction optique quelconque.

Il a été montré que la technique OAD permet de maîtriser l'empilement de ces nouvelles architectures. Ceci a rendu possible l'obtention de nouveaux empilements complexes d'indices inédits. En outre, il est important de préciser que cette technologie s'est avérée capable de reproduire fidèlement les caractéristiques optiques et les performances des empilements ciblés. C'est là un résultat très prometteur : lorsqu'un traitement (simple ou complexe) de hautes performances sera sélectionné d'un point de vue théorique, la technique OAD sera donc capable de le reproduire fidèlement.

Un empilement antireflet à gradient d'indice de cinq couches HC qui supprime largement l'antireflet interférentiel classique ou bien la bicouche OAD et ce quel que soit les domaines spectral et angulaire envisagés a été développé. À titre d'exemple, ce nouveau traitement offre des gains de transmission considérables de 0,9 % (resp. 2,6 %) en incidence normale et de 26,4 % (resp. 28,3 %) à un angle d'incidence élevé de 80 ° par rapport à la bicouche (resp. traitement interférentiel). Un tel empilement pourrait donc être considéré comme le produit "haut de gamme" réservé aux seules applications à très large acceptation angulaire (jusqu'à 70 °) ; la bicouche, quant à elle, étant réservée aux applications à acceptation angulaire modérée (jusqu'à 40 °). L'apport de ces traitements antireflets sera bien sûr applicable à d'autres fonctions optiques pour optimiser davantage leurs performances.

Les filtres polarimétriques rectilignes considérés dans cette thèse ont vocation à être intégrés sur capteur, et notamment sur une matrice de pixels de taille micrométrique, une matrice correspondant à l'assemblage de plusieurs pixels constitués chacun de quatre polariseurs rectilignes. Ils doivent alors être plans, à faible perte de flux, à faible taux d'extinction  $t_e$  et fonctionnant dans des conditions de luminosité restreintes à "Bas Niveau de Lumière". De tels filtres à base de matériaux diélectriques non absorbants n'existent pas naturellement mais peuvent être obtenus à l'aide d'une architecture multicouche composée de matériaux biréfringents qu'il est possible d'obtenir par dépôt en incidence oblique. Un premier empilement complexe limité à onze monocouches ANC de  $\text{TiO}_2$  d'indices bien spécifiques a été élaboré et a prouvé la faisabilité de tels filtres par OAD. Les nanostructures HC ont quant à elles permis de créer des polariseurs circulaires à la résonance de Bragg. À cette longueur d'onde

spécifique, une onde incidente non polarisée se décompose en deux ondes polarisées circulairement. Selon le sens de rotation de l'hélice, une de ces deux ondes est réfléchie de manière intense, l'autre est transmise. C'est cette réflexion intense sur un domaine spectral étroit qui donne aux scarabées son aspect vert métallique très brillant. De la même manière que pour les filtres rectilignes, la faisabilité de polariseurs circulaires par OAD a été démontrée. L'utilisation de cette technique OAD a ainsi été élargie à cette nouvelle fonction optique, présentant un degré de maturité nettement inférieur à celui des traitements antireflets. Les premiers résultats étant toutefois très prometteurs.

Ces travaux préliminaires sur les filtres polarimétriques ont ouverts des perspectives pour compléter et approfondir cette nouvelle application. Après avoir démontré la faisabilité de tels filtres par OAD, le design théorique des filtres rectilignes devra faire l'objet d'une étude approfondie afin de déterminer les paramètres impactant leurs performances optiques tels que :

- l'indice du substrat.
- l'indice des matériaux biréfringents utilisés.
- la largeur du filtrage.
- l'ajout d'un traitement antireflet en surface de l'empilement pour maximiser la transmission de la composante transmise.

Un travail d'optimisation de la nanostructures HC devra également être réalisé afin d'améliorer les performances des polariseurs circulaires. La compréhension de cette nouvelle fonction devra être approfondie, principalement pour tendre vers un polariseur pur. L'influence des différents paramètres caractéristiques de l'activité optique, à savoir le pouvoir rotatoire, les transmissions polarisées circulaires gauche et droite, les vecteurs de Stokes sortant et le degré de polarisation de l'onde sortante, sur leurs performances optiques devra également être finement étudiée dans les prochains travaux.

La multifonctionnalité (hydrophobie, hydrophilie, anti-buée) des quatre morphologies de nanostructures élaborées est en cours d'étude. Les premiers résultats recueillis montrent un caractère super hydrophile des couches OAD de SiO<sub>2</sub> élaborées à un angle d'incidence supérieur à 45°.

La tenue mécanique de ces différentes architectures sera testée dans le cadre du projet ARCHITEC. Les précédents travaux ont montré que les échantillons OAD élaborés avec un angle d'inclinaison du substrat  $\alpha$  supérieur à 60° ne sont pas conformes aux tests mécaniques en environnement standard. L'axe central de ce projet est donc de renforcer les structures par l'intrusion dans leurs pores de

solutions sol-gel. De manière intuitive, la structure verticale des couches NC semble plus adaptée à la l'intrusion de ces solutions.

Enfin, réaliser des co-dépôts à l'aide du bâti DIVA pourrait permettre l'obtention de nouvelles nanostructures intéressantes avec un contrôle encore plus fin de l'indice.





# ANNEXES





---

---

## Annexe A

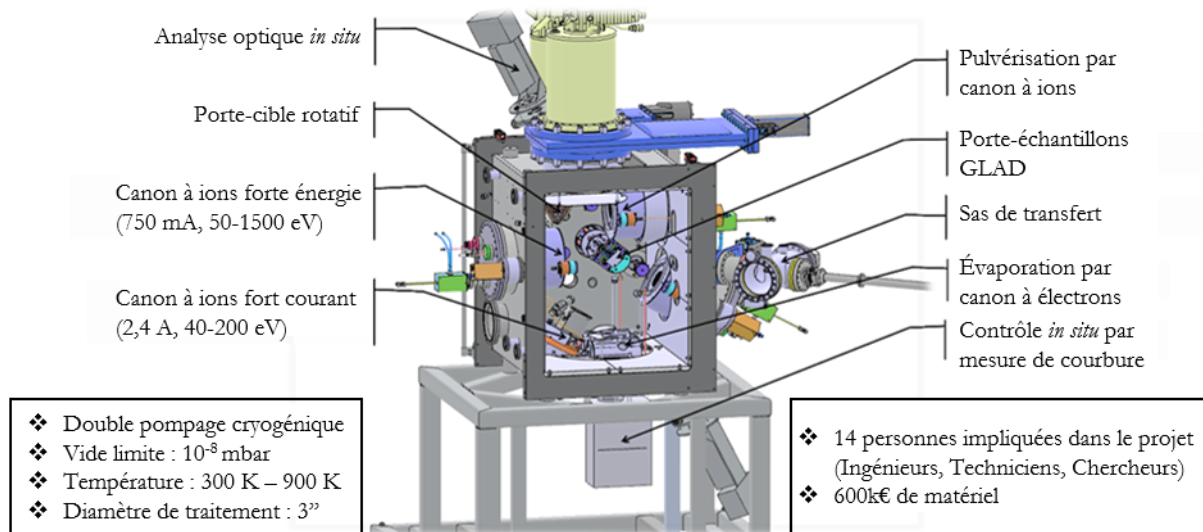
---

# Évolution du projet DIVA au cours de cette thèse

Les designs optiques "prototypes" obtenus en croissance OAD ont d'ores et déjà donné des résultats très encourageants. Ces designs ont été développés sur des bâtis d'élaboration existants et adaptés pour cette géométrie OAD : c'est le cas du bâti de pulvérisation ionique de l'Institut Pprime ou bien celui du bâti d'évaporation thermique de SAFRAN E&D. Bien que prometteurs, ces bâtis d'élaboration ont montré leurs limites notamment dans le cas des antireflets infrarouge. Ces bâtis n'offrent ni les conditions opérationnelles (géométrie, pureté chimique, etc), ni la souplesse suffisante pour l'élaboration d'empilements aussi complexes et rigoureux que ceux prédéterminés par les simulations de designs optiques. Ceci signifie que les performances jusqu'à alors obtenues peuvent encore être améliorées par l'utilisation de bâtis adaptés (voire dédiés) à la croissance OAD et donc capables, par exemple, d'enchaîner sans ouverture du bâti des multicouches poreuses, alternance de couches denses / couches poreuses, insertion couches conductrices, encapsulation, etc.

La technique étant trop récente, il n'existe aujourd'hui sur le marché aucun bâti "clé en main" susceptible de fabriquer de tels empilements. C'est la raison pour laquelle, le laboratoire PPRIME s'est engagé dans le développement "en interne" d'une enceinte expérimentale unique qui permettra de fabriquer ces architectures et de suivre leur formation en temps réel grâce à des techniques *in situ* (optique, contrainte par mesure de courbure, etc). Pour profiter d'un large éventail de microstructures et pour faciliter le transfert technologique vers SAFRAN E&D, le bâti d'élaboration

DIVA (pour Dépôt en Incidence VARIable) illustré Figures A.1 et A.2 basé sur deux techniques d'élaboration physique : dépôts par faisceaux d'ions et par évaporation thermique, a été conçu dans des géométries inspirées de machines de dépôts existantes. Étant donné le caractère novateur de l'environnement "échantillon" dans de telles géométries, le laboratoire Pprime a pris en charge i) la mise en place des équipements sur l'enceinte (systèmes de pompage, canons, etc), ii) le développement et la fabrication du porte-échantillon (Fig.A.3) iii) l'implémentation des techniques *in situ*. Les premiers dépôts sur ce bâti ont été réalisés fin 2019. Les premiers dépôts de SiO<sub>2</sub> nanostructurés sur un substrat en silicium ont été élaborés en février 2020 à l'aide d'une canne permettant de piloter manuellement les angles  $\alpha$  et  $\varphi$ . Le porte-échantillon motorisé a ensuite été installé sur DIVA fin 2020. Tout au long de cette thèse, de nombreux équipements ont été implémentés (canne de transfert, porte-échantillon motorisé, toits froids, canon End-Hall pour l'injection de gaz pendant le dépôt)



**Figure A.1** – Bâti d'élaboration DIVA (Dépôt en Incidence VARIable) : intégration de plusieurs techniques de dépôt et d'analyse dans un bâti unique

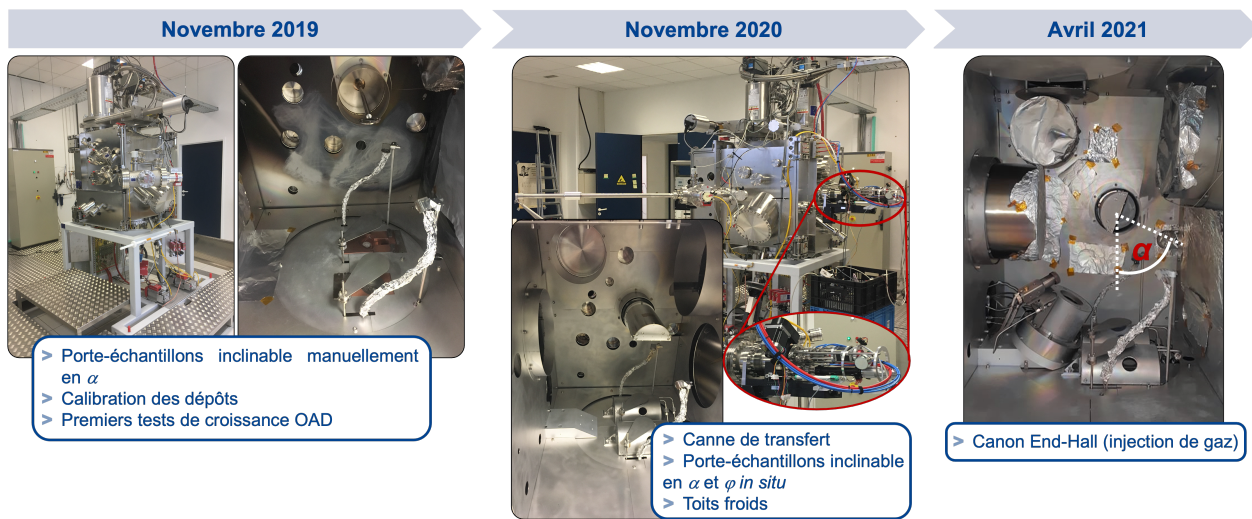


Figure A.2 – Évolution du bâti d'élaboration DIVA : calendrier du développement et des intégrations

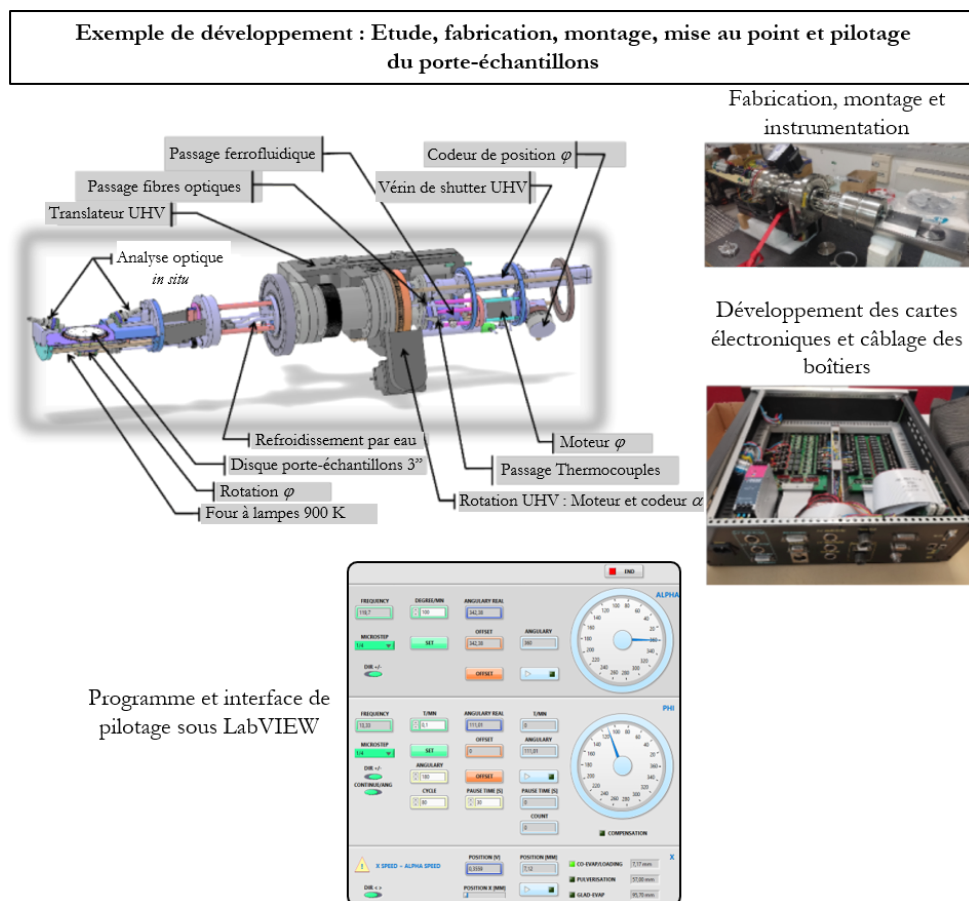


Figure A.3 – Développement et fabrication en interne d'un porte-échantillons motorisé en  $\alpha$  et en  $\varphi$  / Développement d'une interface de contrôle LabVIEW permettant de contrôler ces angles *in situ* au cours d'un dépôt

La fiche technique de ce bâti DIVA (Fig.A.4) indique ses différentes caractéristiques et ses applications typiques.

| DIVA   |  |
|--|--|
|   | <h3>Technique</h3> <p>L'enceinte DIVA (Dépôt en Incidence VArivable) est un bâti hybride permettant de générer des flux de vapeur par évaporation ou par pulvérisation sous ultra-vide et de réaliser la croissance de nanoparticules et de films minces nanostructurés en contrôlant l'orientation du substrat grâce à un porte-objet motorisé.</p> |
| <b>Caractéristiques-performances :</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Système de co-évaporation constitué d'un canon à électrons multi-creusets (4 poches) et d'un canon à électrons mono-creuset</li><li>• Canon à ions de type end-Hall (5 cm Grid-less Ion Source, 40-200 eV, 2.4 A)</li><li>• Système de pulvérisation ionique par double faisceaux d'ions (DIBS) constitué de 2 canons à ions (12 cm RF Ion Beam Source, 50-1500 eV, 750 mA)</li><li>• Porte-objet chauffant (&lt; 600°C) muni d'une double rotation zénithale et azimutale</li><li>• Mesures optiques <i>in situ</i> par spectroscopie de réflectivité différentielle de surface (SDRS)</li></ul>   |  |
| <b>Principales caractéristiques</b> <p>Le dispositif expérimental est constitué d'une chambre sous vide équipée d'un système d'évaporation par faisceau d'électrons et d'un système de pulvérisation par faisceau d'ions. Il est muni de canons à ions dédiés à la réalisation de couches minces sous assistance ionique et à la nanostructuration de surfaces par bombardement ionique en incidence oblique. En outre, le système dispose d'un support d'échantillon chauffant permettant de contrôler précisément l'orientation zénithale et azimutale du substrat par rapport aux flux d'atomes ou d'ions incidents. Enfin, des dispositifs de contrôle optique <i>in situ</i> permettent d'accéder à des informations dynamiques, à l'échelle de la monocouche atomique, sur l'évolution des propriétés optiques (par mesure de réflectivité différentielle) et sur l'évolution de la contrainte (par mesure de courbure) en cours de croissance ou sous bombardement ionique.</p> |  |
| <b>Applications typiques :</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Nanostructuration de surface par bombardement ionique en incidence oblique</li><li>• Dépôt de films minces (métaux, oxydes, nitrures, etc.) par évaporation par faisceau d'électrons et par pulvérisation par faisceau d'ions (IBAD, DIBS)</li><li>• Croissance de couches minces « nano-architecturées » et de nanoparticules auto-organisées par dépôt en incidence oblique (GLAD)</li></ul>  |  |

Figure A.4 – Fiche technique du bâti DIVA



**Résumé :** De nos jours, des matériaux innovants sont de plus en plus recherchés pour créer de nouveaux traitements photoniques différenciants. La nanostructuration des couches minces est un moyen de rupture technologique. L'étude des propriétés optiques contrôlées par la nanostructuration de surface *via* la technique de dépôt PVD en incidence oblique ("*Oblique-Angle Deposition*") est principalement adressée dans cette thèse. Cette technologie forme des architectures 3D nanoporeuses utilisées dans de nombreux domaines d'application. Son avantage majeur réside dans la grande modularité des indices de réfraction accessibles par un contrôle précis de la porosité des couches *via* les conditions de dépôt. La morphologie du film peut également être influencée en changeant l'orientation du porte-échantillons *in situ* lors du dépôt. Les films résultants sont complexes (anisotropie, gradients de porosité, diffusion) et nécessitent donc une caractérisation optique avancée. Des moyens uniques d'élaboration ont permis de contrôler précisément la croissance des nanostructures et de développer de nouvelles morphologies. De parfaites corrélations ont été démontrées entre nanostructures et propriétés optiques. Les traitements antireflets large bande spectrale dans le visible et le proche infrarouge, de 400 à 800 nm, ont été optimisés en développant leur omnidirectionnalité. L'ensemble du travail a permis d'élargir l'utilisation de la technique OAD à une nouvelle application : les filtres polarimétriques.

**Mots-clés :** nanomatériaux, ellipsométrie spectroscopique, antireflets omnidirectionnels

**Abstract:** Nowadays, more and more innovative materials are sought to create new differentiating photonic treatments. Nanostructuring of thin films is a means of technological breakthrough. The study of optical properties controlled by surface nanostructuring *via* the Oblique-Angle Deposition (OAD) PVD technique is mainly addressed in this thesis. This technology forms 3D nanoporous architectures used in many application fields. Its major advantage lies in the high modularity of refractive indices accessible through precise control of the film porosity *via* the deposition conditions. The film morphology can also be modified by changing the substrate orientation during the deposition. The resulting films are complex (anisotropy, porosity gradients, scattering) and therefore require advanced optical characterization. Unique elaboration means have allowed to precisely control the growth of the nanostructures and to develop new morphologies. Perfect correlations have been demonstrated between nanostructures and optical properties. The broadband anti-reflective coatings in the visible and near infrared range, from 400 to 1800 nm, have been optimized by developing their omnidirectionality. All the work has enabled us to extend the use of the OAD technique to a new application: polarimetric filters.

**Keywords:** nanomaterials, spectroscopic ellipsometry, omnidirectional anti-reflection