



**HAL**  
open science

# Elaboration des couches micro-nanostructurées de nitrure de titane (TiN) obtenues par le procédé de nitruration de couches sol-gel TiO<sub>2</sub>

Maria Alejandra Usuga Higueta

► **To cite this version:**

Maria Alejandra Usuga Higueta. Elaboration des couches micro-nanostructurées de nitrure de titane (TiN) obtenues par le procédé de nitruration de couches sol-gel TiO<sub>2</sub>. Optique / photonique. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSES016 . tel-04017985

**HAL Id: tel-04017985**

**<https://theses.hal.science/tel-04017985>**

Submitted on 7 Mar 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2022LYSES016

## THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de  
**Laboratoire Hubert Curien**

**Ecole Doctorale N° 488**  
**Sciences Ingénierie Santé SIS**

**Spécialité de doctorat** : Optique, Photonique, Hyperfréquences

Soutenue publiquement le 30/05/2022, par :

**Maria Alejandra USUGA HIGUITA**

---

# Elaboration des couches micro-nanostructurées de nitrure de titane (TiN) obtenues par le procédé de nitruration de couches sol-gel TiO<sub>2</sub>

---

Devant le jury composé de :

|                         |   |                       |
|-------------------------|---|-----------------------|
| POTDEVIN Audrey         | Maître de conférences HDR, ICCF, Univ. de Clermont Ferrand    | Rapporteur            |
| TOURY Béragère          | Maître de conférences HDR, LMI, Univ. de Lyon 1               | Rapporteur            |
| SOPPERA Olivier         | DR CNRS IS2M, Univ. de Haute-Alsace                           | Examinateur           |
| MAILLE Laurence         | Maître de conférences HDR, LCTS, Univ. de Bordeaux            | Examinatrice          |
| JOURLIN Yves            | Professeur, LabHC, Univ. Jean-Monnet Saint Etienne            | Directeur de thèse    |
| VOCANSON Francis        | Professeur, LabHC, Univ. Jean-Monnet Saint Etienne            | Co-directeur de thèse |
| LANGLET Michel          | DR CNRS LMGP, Grenoble INP                                    | Co-directeur de thèse |
| CRESPO-MONTEIRO Nicolas | Maître de conférences, LabHC, Univ. Jean-Monnet Saint Etienne | Co-encadrant de thèse |
| GATE Valentin           | Docteur R&D, SILSEF, Archamps                                 | Invité                |
| HEAU Christophe         | Docteur R&D, HEF, Andrézieux-Bouthéon                         | Invité                |



Cette thèse de doctorat a été préparée au:

Laboratoire Hubert Curien

UMR CNRS 5516

18 rue Pr. Benoit Lauras

42000 Saint Etienne

France

<https://laboratoirehubertcurien.univ-st-etienne.fr/>



Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique

Grenoble INP-Minatec

3 parvis Louis Néel

CS 50257

38016 Grenoble cedex 1

France

<https://lmgp.grenoble-inp.fr/>







## Résumé

Ces travaux de thèse ont pour objectif de présenter une méthode rapide et facile à mettre en œuvre pour l'obtention d'une couche de TiN micro-nanostructurée. Ce procédé repose sur la nitruration gazeuse à l'aide d'un four à recuit thermique rapide (*Rapid Thermal Annealing*, RTA) d'une couche micro-nanostructurée de TiO<sub>2</sub> obtenue par la voie sol-gel. A partir d'une formulation sol-gel pouvant conduire à des matériaux photogravables, l'élaboration de couches minces a été étudiée, et plus particulièrement, la micro-nanostructuration de ces couches par différentes techniques lithographiques, sur des substrats plans ou cylindriques. Dans un second temps, la nitruration des couches de TiO<sub>2</sub> conduisant à du TiN a été mise en œuvre à l'aide d'un four RTA, montrant tout l'intérêt de ce procédé. Une preuve de concept des propriétés plasmoniques est également décrite à travers la réalisation d'une couche micro-nanostructurée de TiN obtenue par la méthode de nano-impression présentant une excitation d'un mode de plasmons (SPR) dans la région de l'infrarouge proche.



# Abstract

The goal of this thesis is to present a fast and easy method to obtain a micro-nanostructured TiN layer. This process consists on the gas nitridation of a micro-nanostructured layer of TiO<sub>2</sub> obtained by the sol-gel process, using a *Rapid Thermal Annealing* (RTA) furnace. A photosensitive solution is used for the elaboration of thin layers. This solution can be micro-nanostructured by different lithographic techniques, on flat or cylindrical substrates. In a second step, the nitridation of TiO<sub>2</sub> layers leading to TiN was implemented using an RTA furnace, showing the interest of this process. A proof of concept of plasmonic properties is also described through the realization of a micro-nanostructured TiN layer obtained by the nanoimprinting method exhibiting a plasmon mode excitation (SPR) in the near infrared region.



# Remerciements

Ce travail de thèse est le résultat de la collaboration entre le Laboratoire Hubert Curien (UMR 5516) de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne et le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (UMR 5628) de l'Université de Grenoble Alpes.

J'adresse tous mes remerciements à mesdames Audrey POTDEVIN et Bérangère TOURY d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit, ainsi qu'à monsieur Olivier SOPPERA et madame Laurence MAILLE qui m'ont fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je présente mes sincères remerciements à mon directeur de thèse M. Yves JOURLIN pour sa disponibilité et sa confiance. J'ai pu bénéficier de son énorme culture scientifique, technique et humaine pendant ces trois années de thèse.

Je remercie mon co-directeur de thèse M. Francis VOCANSON, pour sa présence, ses apports positifs tout au long de ces trois années.

Je remercie sincèrement mon deuxième co-directeur de thèse M. Michel LANGLET pour ses conseils avisés et ses apports toujours constructifs et bienveillants envers mon travail de thèse, même si nous nous voyons une fois par an, chaque rencontre m'a apportée scientifiquement et humainement.

Je souhaite particulièrement remercier et exprimer toute ma gratitude et reconnaissance à mon co-encadrant M. Nicolas CRESPO-MONTEIRO qui m'a d'abord donné l'opportunité de rejoindre l'équipe Réseaux de diffraction, lors de mon stage et ensuite pendant ma thèse. De même, je voudrais vraiment le remercier pour sa disponibilité et son soutien infailible, son aide

et ses conseils constants qui m'ont permis d'aboutir à cette thèse, pendant cette période difficile et incertaine, même si parfois je baissais les bras.

J'exprime toute ma gratitude à la région Auvergne Rhône-Alpes qui a soutenu financièrement ma thèse.

Je tiens maintenant à remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer durant ces années et qui ont permis l'accomplissement de ce travail. Je tiens donc à remercier Jean-Yves MICHALON qui m'a formé à l'utilisation du spectromètre Raman et spectromètre Cary, j'en profite pour remercier vivement Stéphanie REYNAUD qui m'a formé à l'utilisation des microscopes MEB et AFM et pour les belles images HRTEM présentées dans ce manuscrit, sans oublier Yaya LEFKIR qui m'a aidé de nombreuses fois quand j'avais des problèmes au MEB et à l'AFM. J'adresse également mes remerciements à Frédéric CELLE pour sa disponibilité et sa formation à l'accès à la salle blanche ainsi qu'à l'utilisation du spin-coater et à Patrick VINCENT qui avec sa bonne énergie et sa bonne disposition m'a toujours aidé à réaliser de nombreuses commandes pour ma thèse. Je voudrais aussi remercier Damien JAMON pour les nombreuses mesures ellipsométriques et les autres membres de l'équipe Réseaux de diffraction, Colette VEILLAS, Isabelle VERRIER, Emile GAMET et Thomas KAMPFE.

Ces 3 ans auraient été moins agréables sans la présence des autres doctorants du laboratoire avec lesquels j'ai pu partager la plupart du temps, mes expériences réussies et mes expériences ratées (*aie ça ne marche pas !!!*). Je voudrais donc remercier Andrei USHKOV, Erika KOUSSI, Rim FARAJ, Marion HOCHEDDEL, Arnaud VALOUR, Emilie LAFFONT, Julie DUTEMS, Julien JONEAU, Mathilde PRUDENT, Marine AUBRY, Léa MARICHEZ, Hugo BRUHIER, Ratish RAO les post-doctorants Maxime ROYON et Yannick BLEU, merci pour tout le soutien et la chaleur humaine transmise.

Enfin, je voudrais remercier ma famille en Colombie, ma mère Rosa, mon père Omar et ma sœur qui ont su me soutenir malgré la distance. Egalement je tiens à remercier Jean (R.I.P) et Anne-Marie FAUCONNET ma famille d'accueil qui m'ont soutenu également depuis mon arrivé en France et m'ont appris à faire les premiers pas dans ce pays.





# SOMMAIRE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Sommaire .....</b>   | <b>13</b> |
| <b>Introduction générale .....</b>  | <b>15</b> |
| <b>Chapitre 1 : Nitrure de titane en couche mince : de l'élaboration à la micro-nanostructuration .....</b> | <b>21</b> |
| <b>Introduction .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>1. Les propriétés du nitrure de titane .....</b>   | <b>23</b> |
| 1.1. Propriétés structurelles .....   | 23        |
| 1.2. Propriétés mécaniques.....   | 24        |
| 1.3. Propriétés électriques.....  | 26        |
| 1.4. Propriétés chimiques.....  | 27        |
| 1.5. Propriétés optiques .....  | 28        |
| <b>2. Techniques de caractérisation structurelles de couches minces de nitrure de titane .....</b>          | <b>36</b> |
| 2.1. Diffraction des rayons X.....  | 36        |
| 2.2. Spectroscopie Raman.....   | 37        |
| 2.3. Microscopie Electronique en Transmission (MET) .....   | 40        |
| <b>3. Elaboration des couches minces de nitrure de titane.....</b>  | <b>44</b> |
| 3.1. Dépôts physiques en phase vapeur .....   | 44        |
| 3.2. Dépôts chimiques en phase vapeur.....  | 46        |
| 3.3. Nitruration de couches minces de dioxyde de titane.....  | 48        |
| <b>4. Micro-nanostructuration de couches minces de nitrure de titane .....</b>                              | <b>54</b> |
| 4.1. La méthode top-down .....  | 54        |
| 4.2. Nitruration de revêtements micro-nanostructurés de dioxyde de titane.....                              | 57        |
| <b>Conclusion.....</b>  | <b>68</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>70</b> |
| <b>Chapitre 2 : Micro-nanostructuration des couches TiO<sub>2</sub> obtenues par la voie sol-gel.....</b>   | <b>76</b> |
| <b>Introduction .....</b>   | <b>76</b> |
| <b>1. Exploitation d'une solution sol-gel photosensible à base d'un précurseur de titane .....</b>          | <b>78</b> |
| 1.1. Introduction à la voie sol-gel.....  | 78        |
| 1.2. Formulation sol-gel photosensible.....   | 83        |

|   |            |
|---|------------|
| 1.3. Méthodes de dépôt .....  | 86         |
| 1.4. Micro-nanostructuration par insolation sélective .....   | 88         |
| <b>2. Contrôle et maîtrise de l'épaisseur des couches.....</b>  | <b>92</b>  |
| 2.1. Phases cristallines du dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....  | 92         |
| 2.2. Propriétés des couches photosensibles .....  | 95         |
| 2.3. Propriétés des couches non-photosensibles .....  | 106        |
| <b>3. Micro-nanostructuration des couches photosensibles de TiO<sub>2</sub>.....</b>  | <b>114</b> |
| 3.1. Réalisation des motifs à l'échelle macroscopique .....   | 115        |
| 3.2. Fabrication d'un réseau de diffraction par masque d'amplitude.....   | 117        |
| 3.3. Ecriture directe par laser.....  | 118        |
| 3.4. Lithographie colloïdale .....  | 119        |
| 3.5. Lithographie cylindrique .....   | 122        |
| <b>4. Réalisation d'un dispositif optique diélectrique (réseau résonant) de TiO<sub>2</sub> sur des substrats plans et cylindriques .....</b> | <b>126</b> |
| 4.1. Introduction aux réseaux résonants diélectriques .....   | 126        |
| 4.2. Conception et modélisation d'un réseau résonant.....   | 130        |
| 4.3. Fabrication et caractérisation d'un réseau résonant sur un substrat plan.....  | 133        |
| 4.4. Fabrication et caractérisation d'un réseau résonant sur un substrat cylindrique .....  | 136        |
| <b>Conclusion .....</b>   | <b>140</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>142</b> |

### **Chapitre 3 : Procédé de nitruration des films TiO<sub>2</sub> sol-gel par un traitement à recuit thermique rapide .....**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduction .....</b>   | <b>147</b> |
| <b>1. Principe du four à recuit thermique rapide .....</b>  | <b>150</b> |
| <b>2. Nitruration par four à recuit thermique rapide d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> obtenue par la voie sol-gel.....</b> | <b>152</b> |
| 2.1. Elaboration et caractérisation de la couche avant nitruration.....   | 152        |
| 2.2. Elaboration et caractérisation de la couche nitrurée.....  | 155        |
| 2.3. Propriétés électriques de la couche nitrurée .....   | 164        |
| 2.4. Stabilité dans le temps de la couche nitrurée .....  | 166        |
| <b>3. Nitruration par four à recuit thermique rapide d'une couche de TiO<sub>2</sub> sol-gel structurée .....</b>               | <b>169</b> |
| 3.1. Elaboration et nitruration des réseaux de diffraction obtenus par lithographie optique ....                                | 169        |
| 3.2. Réseaux de diffraction métallique et plasmon de surface .....  | 174        |
| 3.3. Elaboration et nitruration d'un réseau de diffraction par nano-impression et mesure de sa résonance plasmonique .....      | 178        |
| <b>Conclusion.....</b>  | <b>186</b> |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| <b>Références .....</b>          | <b>189</b> |
| <b>Conclusion générale .....</b> | <b>192</b> |
| <b>Perspectives.....</b>         | <b>196</b> |
| <b>Annexes .....</b>             | <b>198</b> |



# Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet Région « Pack Ambition Recherche », obtenu en 2018. Il s'agit du projet MICROSOLEN (Microstructuration directe de couches sol-gel pour l'énergie) porté par le Laboratoire Hubert Curien (groupe Réseaux de diffraction) en collaboration avec le LMGP (Laboratoire des Matériaux et Génie Physique, Grenoble INP). Ce projet a également été soutenu par les entreprises HEF/IREIS et SILSEF SA.

Les objectifs de ce projet étaient le développement de surfaces fonctionnelles, à base d'un nouveau procédé de dépôt de couches de TiN microstructurées, combinant des fonctions optiques et physiques. Les applications visées étaient initialement orientées vers le domaine de la maîtrise et des économies d'énergie. Elles concernent d'une part le solaire (thermique à concentration et photovoltaïque) et d'autre part l'habitat (vitrage fonctionnel en contrôlant la transmission/réflexion infrarouge). Potentiellement, elles visent aussi le domaine de l'éclairage (extraction et contrôle de la lumière), de l'optique (miroirs IR, effets colorés, plasmonique, filtres, lasers), ou encore de la chimie ou la biologie (capteurs).

Ce soutien industriel lors du montage du projet démontre l'intérêt du développement de procédés alternatifs conduisant à des couches de TiN microstructurées.

Le nitrure de titane (TiN), composé chimique sous forme solide à température ambiante est considéré comme une céramique (non oxyde), avec des propriétés liées aux céramiques (matériau réfractaire et inerte) et aux métaux (réflexion dans le domaine du visible et proche Infra-rouge et conductivité électrique potentiellement élevée). Sous forme de films minces (de quelques centaines de nm à quelques dizaines de microns), il est utilisé depuis très longtemps dans des domaines très variés, pour ses propriétés de dureté, de stabilité chimique

(chimiquement inerte à température ambiante) et de tenue à haute température (jusqu'à 1200°C). On le retrouve ainsi comme films de protection (contre la corrosion ou encore contre des agents agressifs liquides ou gazeux à température ambiante), dans les domaines de la mécanique (outils de coupe, pièces d'usure...), de la santé grâce à sa bio-compatibilité (prothèses, implants), ou encore en microélectronique comme barrière de diffusion ou masque de gravure. Un autre domaine dans lequel le TiN est largement répandu concerne le luxe ou la décoration puisque le TiN (stœchiométrique) sous forme de films minces conduit à un effet coloré, proche de celui de l'or (« doré »), lorsqu'il est observé en réflexion.

Micro-nanostructurés, les revêtements TiN ouvrent la voie au méta-matériaux et méta-surfaces, puisque ces couches vont mener à de nouvelles propriétés (optiques, physiques...). Les méta-matériaux sont définis comme un matériau composite « artificiel » qui présente des propriétés électromagnétiques qu'on ne retrouve pas à l'état naturel. Les méta-matériaux sont des structures diélectriques ou métalliques intelligemment conçues par l'homme avec une architecture périodique (micro ou nano structurés) en vue d'obtenir une combinaison optimisée de deux ou plusieurs réponses à une excitation spécifique. A titre d'exemple, le TiN offre des propriétés plasmoniques dans l'IR ; il peut ainsi remplacer des métaux nobles, tels que l'or (Au) ou l'argent (Ag) et ouvrir d'autres applications (capteurs plasmoniques) grâce à ses propriétés de tenue thermique et mécanique. En tant que conducteur sous films minces, il peut aussi remplacer les oxydes transparents métalliques (TCO). Enfin, le TiN se définit parmi les nitrures métalliques et métaux de transition (TiN, ZrN, HfN...) qui connaissent depuis quelques années de nombreux développements pour leurs multiples propriétés (électriques, optiques, mécaniques, thermiques), qui peuvent être contrôlées pour justement remplacer les métaux classiques.

Concernant les valeurs des grandeurs électriques, mécaniques et optiques, nous pouvons donner des valeurs moyennes, même si ces dernières sont variables et dépendent des procédés

utilisés pour les dépôts (comme nous le verrons dans le chapitre 1). La résistivité est aux environs de  $20 \mu\Omega.cm$ , la dureté comprise entre 1500 et 2500 HV (module de Young entre 300 et 400 GPa) et les indices optiques et permittivités aux alentours de  $(3+5i)$  et  $(-16+30i)$  respectivement (à  $\lambda=1300$  nm).

Parmi les procédés de dépôts utilisés pour sa mise en œuvre, on retrouve deux approches i) dépôts par voie physique ou chimique, procédés sous vide qui nécessitent des cibles de titane (Ti) sous flux d'azote ( $N_2$ ) ou d'ammoniac ( $NH_3$ ) et ii) une approche intermédiaire qui est celle qui concerne le dépôt d'une couche de  $TiO_2$  (dioxyde de titane) suivi d'un procédé de nitruration sous flux d'ammoniac ou d'azote à haute température (supérieure à  $900^\circ C$ ).

Le fil conducteur de cette thèse repose sur le développement d'un procédé combinant des développements de films sol-gel  $TiO_2$  et leur nitruration ou ammonolyse pour conduire à des couches de TiN. On comprend ainsi tout l'enjeu et l'ambition de ces développements sol-gel puisque ce procédé conduit à une réduction très significative des étapes technologiques grâce à la possibilité de structurer les couches de  $TiO_2$  par des technologies directes de microstructuration (lithographie, embossage) ne nécessitant aucune étape de gravure et de masquage. En outre, l'approche sol-gel est compatible avec la réalisation de revêtements sur composants et substrats non conventionnels (courbes, cylindriques...) et potentiellement de grandes dimensions puisque les dépôts peuvent être réalisés par des techniques de *spin-coating* ou *dip-coating* (voire de *spray coating*).

L'objectif de cette thèse est le développement d'un procédé de nitruration gazeux avec un four à recuit thermique rapide (*Rapid Thermal Annealing*, RTA) de couches minces micro-nanostructurées de  $TiO_2$  obtenues par la voie sol-gel. L'intérêt de l'utilisation d'un four RTA pour la nitruration est la vitesse de chauffage et de refroidissement, ce qui permet réduire la durée du procédé et de diminuer les contraintes thermiques imposées aux substrats.



Le premier chapitre de ce manuscrit présentera un état de l'art sur les propriétés structurales, mécaniques, électriques, chimiques et optiques du nitrure de titane. Nous aborderons aussi dans ce chapitre les différentes techniques de caractérisation structurales des couches minces de nitrure de titane. Enfin, nous présenterons les différentes méthodes d'élaboration des couches minces de nitrure de titane, avec leurs avantages et inconvénients, et notamment l'élaboration des couches micro-nanostructurées de nitrure de titane par la méthode de nitruration gazeuse des surfaces structurées de  $\text{TiO}_2$ . Une comparaison sera faite entre les propriétés des couches de TiN présentées dans la littérature et celles obtenues avec notre procédé de nitruration.

Le second chapitre sera dédié à la voie sol-gel. Ce chapitre présentera d'abord la formulation d'un sol-gel photosensible à base d'un précurseur de titane, agissant comme une résine photosensible négative et permettant la microstructuration en une seule étape. De plus, nous allons démontrer que par un simple traitement thermique il est possible d'obtenir des couches photosensibles ou non, dont les propriétés optiques seront étudiées en fonction du traitement thermique. Un dispositif optique diélectrique appelé « réseau résonant » sera fabriqué sur des substrats plans et cylindriques. La résonance dans la région du proche infrarouge sera mesurée et comparée avec la modélisation obtenue sur les deux types de substrats.

Le troisième et dernier chapitre sera dédié à la transformation chimique, structurale et optique d'une couche de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) obtenue par la voie sol-gel en nitrure de titane (TiN) par la méthode de nitruration gazeuse avec le four RTA. Nous allons caractériser et comparer les propriétés de la couche de TiN obtenues par nitruration gazeuse avec celles obtenues par des techniques de dépôt sous vide comme la CVD et la PVD résumés dans le chapitre 1. La stabilité dans le temps de cette couche sera aussi étudiée. L'obtention d'une couche micro-nanostructurée de TiN proposée sera simple, rapide et facile à mettre en œuvre.

Elle se résume en 3 étapes : le dépôt d'une couche sol-gel de  $\text{TiO}_2$ , la micro-nanostructuration directe par lithographie et la nitruration avec le four RTA. Ce chapitre se terminera par la fabrication d'un réseau en  $\text{TiO}_2$  par la technique de nano-impession et sa transformation en  $\text{TiN}$  après la nitruration gazeuse avec le four RTA. Les propriétés métalliques de ce dispositif seront déterminées par la mesure de la résonance plasmonique dans le domaine spectral du proche infrarouge.

Enfin, une conclusion générale du manuscrit avec les perspectives d'exploitation et de valorisation de l'ensemble des travaux de thèse sera exposée, pour donner un sens et une continuation à ce travail.



# Chapitre 1

## Nitruure de titane en couche mince : de l'élaboration à la micro-nanostructuration

### Introduction

Le nitruure de titane (TiN) est considéré comme un matériau céramique (non-oxyde), très utilisé depuis de nombreuses années. On le retrouve souvent sous forme de couches minces ou films déposés sur des matériaux métalliques (métaux, alliages...) ou sur des matériaux polymères ou sur des verres.

Sous la forme de films minces (de quelques centaines de nm à quelques dizaines de microns), il confère aux matériaux support des propriétés mécaniques puisqu'il est majoritairement utilisé pour ses propriétés de dureté et de protection (contre la corrosion), dans les domaines de la mécanique (outils de coupe, pièces d'usures...), de la santé (prothèses, implants...). On le retrouve aussi dans le domaine du luxe ou de la décoration, car au-delà de ses propriétés mécaniques et de sa tenue en température, il apporte une couleur « dorée », proche de celle obtenue avec des dépôts de films d'or.

Dans ce chapitre, à partir de la littérature existante, nous allons détailler les propriétés du TiN en décrivant la structure atomique et ses différentes propriétés (mécaniques, électriques, chimiques et optiques). Associées à ses propriétés, nous présenterons les techniques d'analyse et les différents moyens de caractérisation qui seront en partie utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse.

Pour compléter cette étude, nous aborderons les procédés d'élaboration et de dépôts des couches de TiN en introduisant les techniques de dépôts sous vides, majoritairement utilisées. Dans cette partie, le procédé de nitruration des films de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sera introduit et expliqué. Cette approche sera celle mise en œuvre pour conduire à des couches de TiN dans le cadre de ces travaux de thèse.

Enfin, nous évoquerons la micro-nanostructuration des couches de TiN, qui sera le fil conducteur de cette thèse avec notamment la micro-nanostructuration des couches de  $\text{TiO}_2$ , préalable au procédé de nitruration pour conduire à des couches de TiN micro-nanostructurées.

Ce chapitre s'appuiera sur une étude bibliographique exhaustive permettant de fixer un état de l'art sur les technologies mises en œuvre pour conduire à la réalisation de couches de TiN micro-nanostructurées.

# 1. Les propriétés du nitrure de titane

## 1.1. Propriétés structurales

Le nitrure de titane possède une structure cristalline cubique faces centrées (cfc). Dans cette structure cristalline, les atomes de titane (rond noir sur la figure 1.1) sont placés aux sommets et au centre de chaque face de la maille cristalline, les atomes d'azote (rond blanc sur la figure 1.1) sont quant à eux localisés dans les sites interstitiels octaédriques (milieu des arêtes et centre de la maille). Le paramètre de maille du TiN stœchiométrique couramment reporté dans la littérature est  $a=0,423$  nm [1, 2].

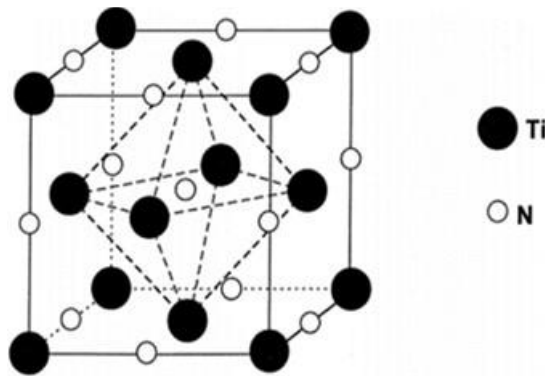


Figure 1.1 : Structure cristalline du nitrure de titane (TiN) [2]

Sa température de fusion est de l'ordre 2950°C à pression atmosphérique [3, 4], ce qui le classe comme un matériau ultra réfractaire et comme un matériau céramique. La stœchiométrie et la phase cristalline peuvent changer selon les conditions de synthèse, induisant du nitrure de titane sous stœchiométrique ( $TiN_x$ ) dont le pourcentage d'azote atomique peut varier d'environ 30% jusqu'à 49%. Pour ces phases, la structure cristalline reste une structure cfc et une température supérieure à 800°C est généralement nécessaire pour sa synthèse (figure 1.2).

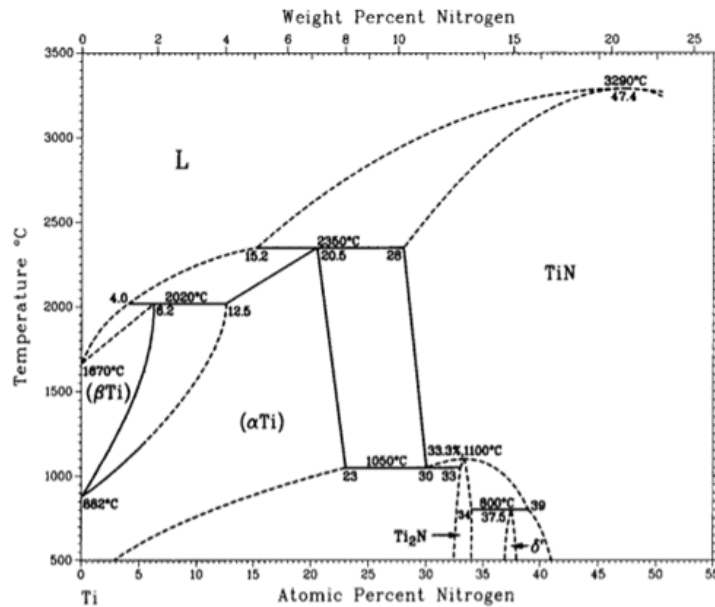


Figure 1.2 : Diagramme de phase du niture de titane pour différents pourcentages atomiques d'azote et différentes températures [1]

D'autres phases cristallines existent aussi avec un faible pourcentage d'azote atomique (< 22%) : il s'agit des phases  $\alpha$ Ti et  $\beta$ Ti. La phase  $\alpha$ Ti est une phase stable ayant une structure cristalline hexagonale avec des paramètres de maille  $a=0,2951$  nm et  $c=0,4684$  nm. La phase  $\beta$ Ti est une phase minoritaire qui est également stable. Cette phase contient un très faible pourcentage d'azote (entre 0 et 6%). Elle présente une structure cubique centrée dont le paramètre de maille est  $a=0,3306$  nm.

## 1.2. Propriétés mécaniques

Une façon de déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau est la mesure de dureté. La dureté est la résistance d'un matériau à une déformation plastique localisée lorsqu'un poinçon dur est enfoncé à sa surface. Il existe différentes méthodes pour estimer cette dureté, les plus utilisées pour les matériaux métalliques et céramiques étant Knoop [5], Brinell [6], Rockwell [7] et Vickers [8]. Ces méthodes sont toutes basées sur le même principe : mesurer l'empreinte que laisse un poinçon lors de sa pénétration dans le matériau. Les différences entre

les méthodes résident dans les poinçons (forme, nature) et les modèles utilisés. Elles sont utilisées en fonction de la nature de l'échantillon (massif ou couche mince).

La dureté du nitrure de titane est de l'ordre de 20-26 GPa (tableau 1.1). Celle-ci est influencée par la taille et les joints des grains cristallins mais aussi par la porosité des films [9-11], ce qui explique les différentes valeurs de dureté reportées dans le tableau 1.1. Ce tableau permet d'introduire la dureté des différentes couches de TiN obtenues par plusieurs procédés de dépôts différents. On peut ainsi constater que ces duretés varient faiblement (entre 17,5 et 26 GPa) en fonction de la technique de dépôt utilisée.

| <b>Matériau obtenu</b> | <b>Méthode de dépôt</b>                                  | <b>Dureté (GPa)</b> | <b>Référence</b> |
|------------------------|--|---------------------|------------------|
| TiN bulk               | Pulvérisation cathodique magnétron Radio-Fréquence (PVD) | 21,5±0,1            | [12]             |
| TiN                    | Arc (PVD)  | 20,2±4              | [13]             |
| TiN                    | Laser pulsé à haute énergie (PVD)                        | 27,0±1              | [14]             |
| TiN                    | Pulvérisation cathodique magnétron Radio-Fréquence (PVD) | 24,1±1,3            | [15]             |
| TiN                    | CVD  | 17,5±2              | [16]             |

*Tableau 1.1 : Dureté du nitrure de titane obtenu avec différentes techniques de dépôt.*

La dureté du nitrure de titane varie également en fonction de sa stœchiométrie. Les auteurs A. Issariyapat et al. [17] ont réalisé une mesure de micro-dureté Vickers sur des échantillons de nitrure de titane (TiN) présentant différentes teneurs d'azote (N) comprises entre 0,02% et 0,9% (en masse). Les résultats sont illustrés dans la figure 1.3. Lorsque le pourcentage massique d'azote augmente, la dureté du matériau augmente passant de 161HV (1,57 GPa) pour un nitrure de titane (avec N à 0,02%) jusqu'à 375HV (3,68GPa) pour un nitrure de titane (avec N à 0,9%). Les auteurs ont attribué cette augmentation de dureté à la diminution de la taille des grains. Cette taille est supérieure à 20 µm pour le nitrure de titane (avec N à 0,02%) alors que pour le nitrure de titane (avec N à 0,9%) elle est comprise entre 5 µm et 20 µm.



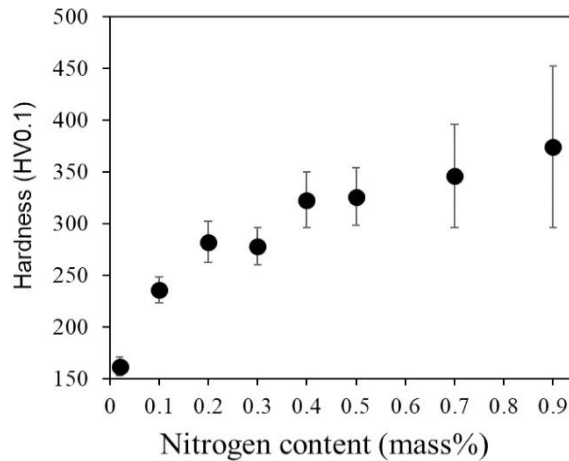


Figure 1.3 : Evolution de la dureté Vickers de  $TiN_x$  en fonction du pourcentage massique d'azote [17]

### 1.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques du TiN sont liées au chevauchement de sa bande de valence et de sa bande de conduction. Celui-ci facilite le déplacement des électrons libres de la bande de valence à la bande de conduction. Le TiN est considéré comme un matériau céramique conducteur. Ainsi, la résistivité de référence du TiN est de l'ordre de  $25 \mu\Omega.cm$  : elle correspond à l'état massif ou à des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique magnétron [12] (tableau 1.2).

A partir du tableau 1.2, on peut observer une résistivité variant de 18 à  $200 \mu\Omega.cm$  pour les couches obtenues par des technologies standards [18-24]. Cette résistivité est fortement influencée par les techniques de dépôt qui permettent d'obtenir des couches avec des tailles de grains [22], des joints de grains [23] et des porosités différentes [24]. La haute résistivité des couches peut aussi être attribuée au ratio molaire N/Ti (en passant de  $200 \mu\Omega.cm$  pour N/Ti=0,2 jusqu'à  $25 \mu\Omega.cm$  pour N/Ti=1) [22] et à la quantité d'oxygène présent dans la couche. Von Seefeld et al. [25], ont montré qu'une faible concentration atomique d'oxygène <5% pouvait augmenter la résistivité électrique des films minces de TiN jusqu'à environ  $170 \mu\Omega.cm$ .

| Matériau          | Méthode d'obtention                           | Résistivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ ) | Référence |
|-------------------|---|---|-----------|
| TiN               | Pulvérisation magnétron réactive (PVD)        | $18\pm 10$                                | [18]      |
| TiN               | Pulvérisation magnétron Radio-Fréquence (PVD) | $23,6\pm 5$                               | [19]      |
| TiN               | Pulvérisation cathodique (PVD)                | $25\pm 3$                                 | [12]      |
| TiN               | Pulvérisation magnétron D.CPVD)               | $35\pm 5$                                 | [20]      |
| TiN               | CVD   | $55\pm 10$                                | [21]      |
| TiN (O<5%)        | Pulvérisation réactive (PVD)                  | $170\pm 10$                               | [25]      |
| TiN<br>(N/Ti=0,2) | Pulvérisation réactive (PVD)                  | $200\pm 15$                               | [22]      |

Tableau 1.2 : Résistivité électrique du nitrure de titanes reportée dans différents travaux

Un changement de stœchiométrie et une diminution de la quantité d'azote augmentent également la résistivité des films comme illustré dans la figure 1.4. Une diminution de 30% de la quantité d'azote augmente la résistivité de  $18 \mu\Omega.cm$  à  $40 \mu\Omega.cm$  (figure 1.4).

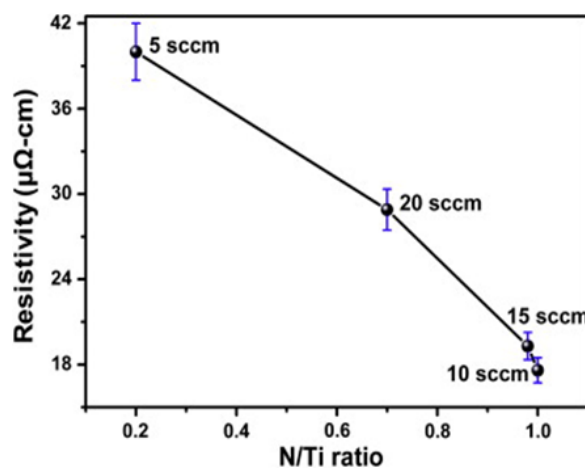


Figure 1.4 : Evolution de la résistivité électrique des couches de TiN en fonction du ratio N/Ti [26]

## 1.4. Propriétés chimiques

Le nitrure de titane est un matériau extrêmement stable chimiquement. Cela signifie qu'il ne réagit pas et/ou qu'il ne se dégrade pas ou peu en milieux agressifs (acides ou basiques). Par exemple, il est stable à température ambiante en présence d'acide chlorhydrique (HCl), d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou dans des solutions électrolytiques

comme le chlorure de sodium aqueux (NaCl) [27]. Cette stabilité chimique du nitrure de titane est due à son haut potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ). Il peut d'ailleurs être utilisé comme couche de protection contre la corrosion [28]. Cependant, les défauts de surface comme les trous, la rugosité, la porosité, ou la faible épaisseur des films peuvent diminuer la stabilité chimique des films minces de TiN en permettant l'initiation de piqûres de corrosion [28-30].

Le nitrure de titane est aussi très résistant à l'oxydation à température ambiante. Il ne s'oxyde qu'à hautes températures (au-dessus de 600°C [31]). L'oxydation du nitrure de titane se déroule en 3 étapes [32] : la première est la diffusion des atomes d'oxygène dans les joints de grains du TiN, ce qui amène à une substitution des atomes d'azote (N) par ceux d'oxygène (O) en créant ainsi une couche intermédiaire de composition mixte  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ . La deuxième étape est l'oxydation de la surface de la couche  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , qui va induire une fine couche intermédiaire de  $\text{TiO}_2$ , et la dernière étape est l'augmentation progressive de l'épaisseur de cette couche de  $\text{TiO}_2$  qui peut, si la température et la durée du traitement sont suffisantes, induire la transformation complète du film de TiN en  $\text{TiO}_2$  [32]. Par exemple, Cheng et al. [31] ont montré qu'un film d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposé par PVD peut être totalement oxydé en 2h à 700°C sous air à pression atmosphérique (figure 1.5) [31].

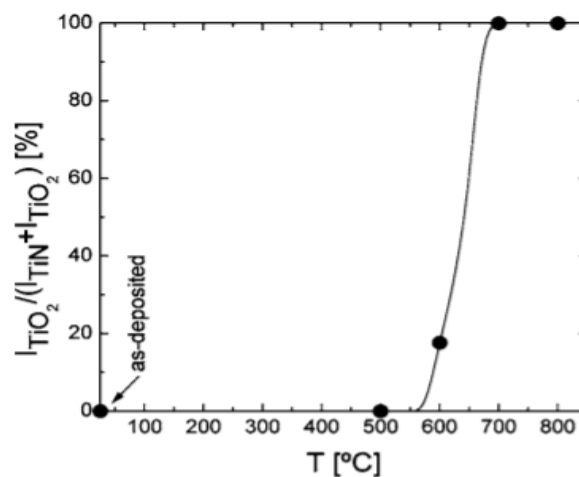


Figure 1.5 : Pourcentage d'intensité relative des pics de diffraction de  $\text{TiO}_2$  et TiN en fonction de la température de traitement thermique d'une couche de TiN sous air pendant 2h à pression atmosphérique [31]

## 1.5. Propriétés optiques

Le nitrure de titane stœchiométrique a une couleur jaune doré, comme celle de l'or (figure 1.6a). Il est d'ailleurs couramment utilisé dans de nombreuses applications nécessitant un visuel doré comme par exemple dans la joaillerie. La couleur d'un revêtement en nitrure de titane dépend fortement de sa stœchiométrie [11, 33]. Par exemple, Guo et al. [34] ont montré qu'un échantillon de TiN sous stœchiométrique ( $\text{TiN}_{0.28}$ ) n'avait plus une coloration jaune dorée mais une coloration rouge-marron comme l'illustre la figure 1.6b.

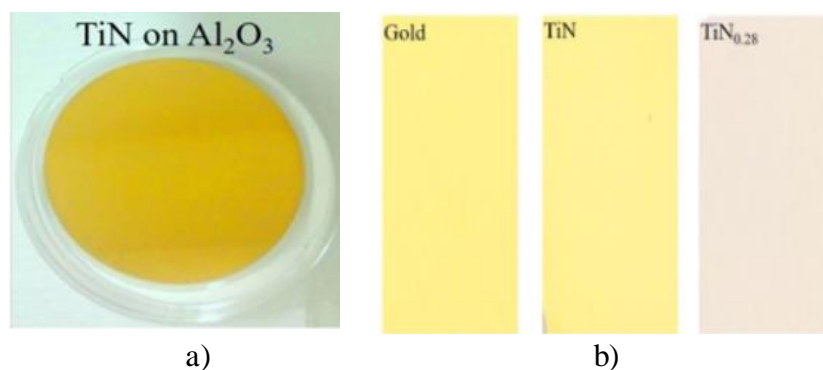


Figure 1.6 : a) Photographie d'une couche mince de nitrure de titane stœchiométrique sur un substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [34] et b) comparaison des couleurs d'une couche de nitrure de titane stœchiométrique (TiN), sous stœchiométrique ( $\text{TiN}_{0.28}$ ) et d'une couche d'or (Au) [34]

Une autre propriété optique du nitrure de titane est sa réflectivité dans le proche infrarouge. Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.7, une couche mince de nitrure de titane d'épaisseur de 50 nm réfléchit environ 70% de la lumière entre 1000 nm et 2000 nm. Cette forte réflectivité permet à ce matériau d'être utilisé pour des applications dans le domaine de l'énergie, notamment en tant que réflecteur infrarouge (IR) [35]. On distingue également une transmittance de l'ordre de 20% du matériau aux environs de 480 nm. En dessous de 700 nm, ce matériau reste relativement absorbant.

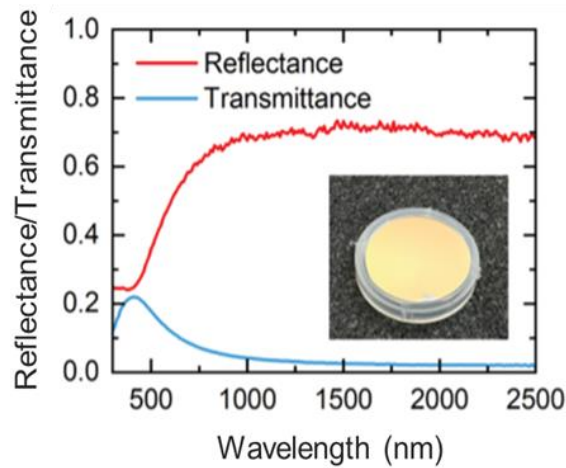


Figure 1.7 : Spectres de réflectance et transmittance d'une couche de TiN dans le domaine visible-proche infrarouge [36]

L'indice optique d'un matériau ( $\tilde{n}$ ) est défini par une partie réelle ou indice de réfraction ( $n$ ) et une partie imaginaire ou coefficient d'extinction ( $k$ ) (eq. 1.1)

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{Eq. 1.1})$$

L'indice de réfraction ( $n$ ) du TiN est plutôt élevé : il est de 1,5 à 633 nm, de 2 à 1100 nm et il présente un minimum de 1,4 à 700 nm comme nous pouvons le constater sur la figure 1.8. La partie imaginaire ou coefficient d'extinction ( $k$ ) du TiN est de l'ordre de 0,9 à 500 nm et elle augmente progressivement jusqu'à environ 5,5 à 1600 nm, ce qui implique que le TiN absorbe de plus en plus le rayonnement incident.

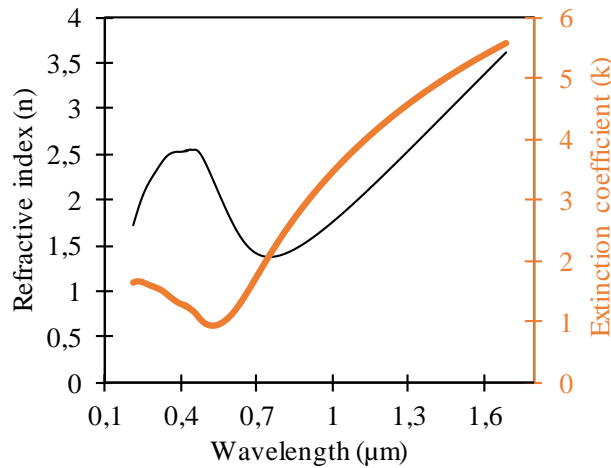


Figure 1.8 : Partie réelle (courbe noire) et imaginaire (courbe orange) de l'indice de réfraction d'une couche mince de nitrure de titane stœchiométrique (TiN) [37]

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent aussi être définies par la permittivité ( $\varepsilon$ ), constituée d'une partie réelle ( $\varepsilon'$ ) et d'une partie imaginaire ( $\varepsilon''$ ) (eq. 1.2).

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (\text{Eq. 1.2})$$

La permittivité et l'indice de réfraction sont reliés par les relations suivantes :

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad (\text{Eq. 1.3})$$

$$\varepsilon'' = 2nk \quad (\text{Eq. 1.4})$$

La permittivité d'un matériau décrit la réponse de celui-ci à un champ électrique appliqué. La partie réelle de la permittivité décrit la capacité du matériau à se polariser en présence d'un champ électrique. Un matériau possédant une permittivité réelle négative est dit « hautement polarisable » donc sensible à l'application d'un champ électrique, à l'opposé d'un matériau ayant une permittivité réelle positive dit « non polarisable », donc peu sensible à l'application d'un champ électrique. La partie imaginaire de la permittivité électrique est quant à elle liée aux pertes électriques dans le matériau sans champ électrique externe, c'est à dire à la dissipation de l'énergie sous forme électromagnétique. Un matériau très conducteur aura des faibles pertes et la partie imaginaire de la permittivité électrique sera proche de zéro.

La figure 1.9 illustre la partie réelle  $\text{Re}[\varepsilon]$  (ou  $\varepsilon'$ ) et la partie imaginaire  $\text{Im}[\varepsilon]$  (ou  $\varepsilon''$ ) de la permittivité d'une couche mince de nitrure de titane d'épaisseur  $\sim 225$  nm à différentes températures. La permittivité et l'indice de réfraction d'un matériau dépendent en effet de la température. La partie réelle de la permittivité ( $\varepsilon'$ ) du TiN est inférieure à 0 au-dessus de 450 nm et atteint -80 à  $\lambda=1600$  nm (à 21°C) (figure 1.9a), ce qui signifie que le nitrure de titane est considéré comme un matériau métallique au-dessus de 450 nm (hautement polarisable). Cette polarisabilité diminue progressivement avec l'augmentation de la température : elle passe de -80 à -50 à  $\lambda=1600$  nm pour une variation de température de 21°C à 1258°C. La partie imaginaire de la permittivité ( $\varepsilon''$ ) augmente à partir de 450 nm et passe de 2 à 20 pour  $\lambda=1600$  nm à 21°C (figure 1.9b). Ceci signifie que le matériau présente des pertes électriques et que celles-ci augmentent avec la longueur d'onde. Ces pertes augmentent aussi avec l'élévation de température surtout dans le domaine infrarouge, elles passent de 20 à 40 à  $\lambda=1600$  nm pour une variation de température de 21°C à 1258°C. Ces comportements à haute température (polarisabilité négative et permittivité modérée) traduisent la possibilité du matériau de rester conducteur même à haute température.

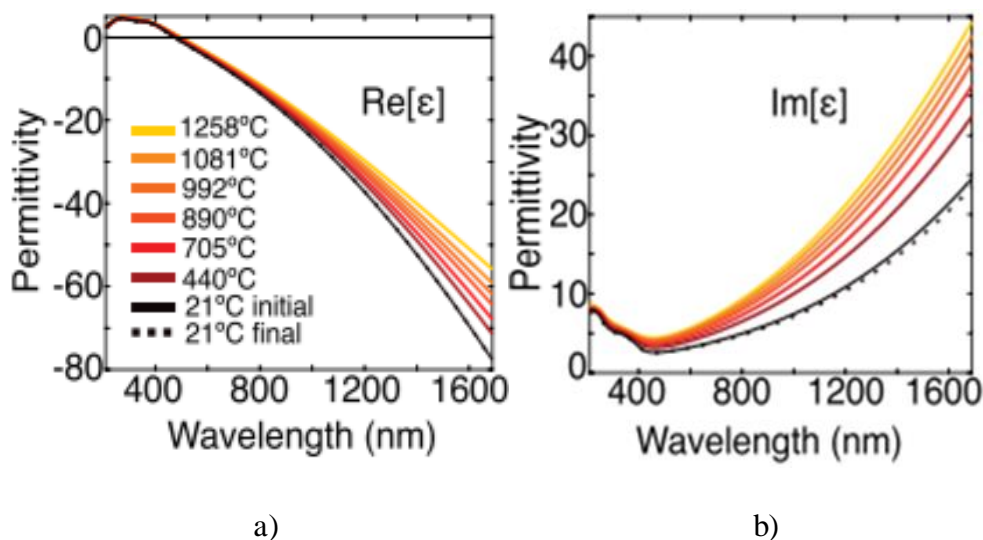


Figure 1.9 : a) Partie réelle ( $\text{Re}[\varepsilon]$ ) et b) imaginaire ( $\text{Im}[\varepsilon]$ ) de la permittivité du nitrure de titane stoechiométrique à différentes températures [38]

La permittivité d'un matériau permet également de savoir si celui-ci pourra être utilisé pour des applications plasmoniques. Un matériau plasmonique est un matériau métallique qui peut, sous certaines conditions, induire une interaction entre une onde électromagnétique et les électrons libres entourant sa maille cristalline. Les électrons libres oscillent alors à une certaine fréquence de manière synchrone (pulsation de résonance plasma,  $\omega_p$ ), localisée dans le cas d'une interface plane métal/diélectrique, et non localisée dans le cas d'une nanoparticule (NP).

Pour que ce phénomène ait lieu et soit efficace, il faut que le matériau soit hautement polarisable, c'est-à-dire que la partie réelle de la permittivité soit négative. Il faut également que celui-ci ne présente pas trop de pertes électriques, c'est-à-dire que la partie imaginaire de la permittivité soit la plus faible possible.

Les matériaux plasmoniques les plus utilisés sont l'or (Au) et l'argent (Ag) car ils possèdent à la fois un  $\varepsilon' < 0$  et un  $\varepsilon''$  relativement faible. La partie réelle de la permittivité de l'or est d'environ de -45 à 1000 nm et celle de l'argent est légèrement plus faible, -50 à 1000 nm. Le nitrure de titane présente quant à lui une partie réelle de la permittivité beaucoup plus élevée, de -25 à 1000 nm (TiN sur substrat MgO d'après la figure 1.10a). La partie imaginaire de la permittivité de l'or (Au) est d'environ 3 à 1000 nm, celle de l'argent (Ag) est légèrement plus faible, proche de 0 à 1000 nm, tandis que celle du TiN est de 7 à 1000 nm (figure 1.10b).



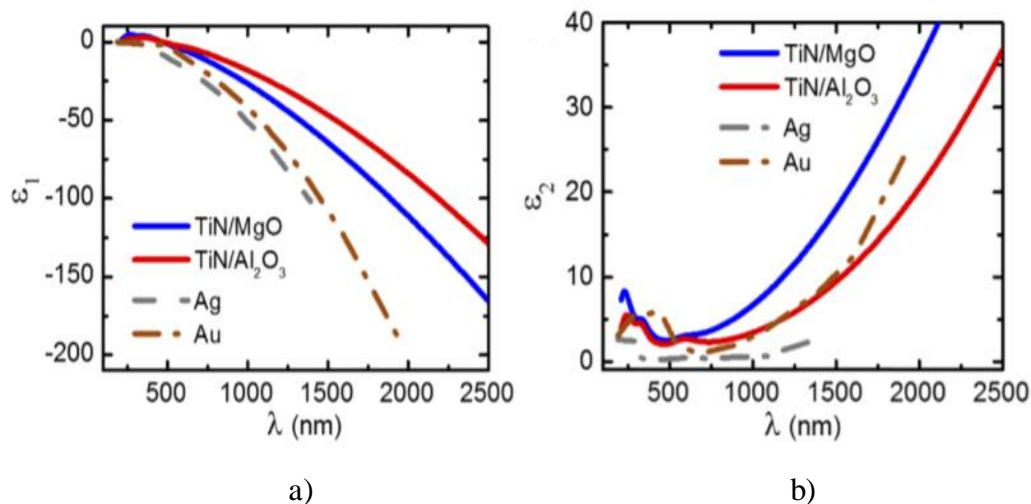


Figure 1.10 : a) Partie réelle ( $\epsilon'$ ) et b) partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité de l'or (Au), de l'argent (Ag) et du nitride de titane (TiN) [39]

Malgré les bonnes propriétés plasmoniques des métaux nobles comme l'or et l'argent dans le domaine du visible et du proche infrarouge [40], ces métaux présentent certains inconvénients, notamment pour des applications à haute température où leur faible température de fusion ( $T_{\text{fusAg}}=961^\circ\text{C}$  [41],  $T_{\text{fusAu}}=1064^\circ\text{C}$  [42]) limite leur utilisation. De plus, l'argent présente une faible stabilité chimique (oxydation) qui est d'autant plus importante que celui-ci est rugueux [43]. L'or quant à lui est beaucoup plus stable chimiquement (oxydation et corrosion) mais il présente plus de pertes et son prix est plus élevé.

Le nitride de titane possède une moins bonne polarisabilité que l'or et l'argent et présente plus de pertes que ceux-ci mais il présente plusieurs avantages :

- Une température de fusion élevée ( $T_{\text{fusTiN}}=2950^\circ\text{C}$ ).
- Un coût de revient plus faible.
- Une meilleure stabilité mécanique et chimique, grâce notamment aux liaisons covalentes Ti-N qui lui confèrent les propriétés d'un matériau réfractaire.

Le tableau 1.3 résume différentes propriétés du nitride de titane comparées à celles de l'or et de l'argent.

| Matériaux   | Méthode d'obtention                    | Température de fusion (°C) | Partie réelle de la permittivité ( $\epsilon'$ ) ( $\lambda=1000$ nm) | Partie imaginaire de la permittivité ( $\epsilon''$ ) ( $\lambda=1000$ nm) | Référence |
|-------------|--|----------------------------|---|--|-----------|
| Or (Au)     | MBE                                    | 1337                       | -45   | 3  | [39]      |
| Argent (Ag) | MBE                                    | 1234                       | -50   | 0  |           |
| TiN         | MBE                                    | ~2900                      | -25   | 7  |           |
| TiN         | Pulvérisation réactive (PVD)           | ~2900                      | -5  | 10   | [44]      |
| TiN         | Pulvérisation réactive (PVD)           | ~2900                      | -10   | 10   | [45]      |
| TiN         | Pulvérisation réactive magnétron (PVD) | ~2900                      | -5  | 10   | [46]      |

Tableau 1.3 : Propriétés de matériaux plasmoniques : or (Au), argent (Ag) et nitrure de titane (TiN)

La différence entre les valeurs de la partie réelle de la permittivité (variant entre -5 et -25) du nitrure de titane obtenu par différentes techniques sous vide est principalement attribuée à la dissipation des électrons libres. Cette dissipation se réalise essentiellement à travers les joints de grains. Les paramètres de dépôt influencent fortement ces valeurs. Par exemple, le ratio du flux gazeux azote/argon ainsi que la température du substrat permettent d'obtenir des couches plus ou moins rugueuses avec des joints de grains de tailles variables et donc des valeurs de permittivité différentes [45, 43].

Grâce à ses propriétés singulières, le nitrure de titane trouve des applications en plasmonique en remplacement de l'or et de l'argent pour des dispositifs résistant à haute température et/ou fonctionnant dans des environnements sévères ou pour des applications bas coût. Dans le chapitre 3, nous aborderons plus en détail les propriétés plasmoniques du TiN en introduisant notamment le facteur de mérite (FOM) ( $FOM = \frac{(\epsilon')^2}{\epsilon''}$ ) plasmonique. Comme nous le verrons, ce facteur traduit l'efficacité à propager et exploiter les modes de plasmon à l'interface métal/diélectrique avec des pertes minimisées.

## 2. Techniques de caractérisation des couches minces de nitrure de titane

Dans cette partie, nous allons présenter quelques techniques de caractérisation couramment utilisées pour analyser le nitrure de titane. Ce sont également ces techniques que nous utiliserons au cours de la thèse.

### 2.1. Diffraction des Rayons X

Ils existent plusieurs méthodes de caractérisation permettant de déterminer les différentes structures cristallines du nitrure de titane. Une de ces méthodes est la diffraction des rayons X (DRX) qui est une méthode non-destructive et qui peut être utilisée pour analyser des matériaux massifs, des couches minces ou des poudres. Cette technique permet également de déterminer les contraintes internes et la taille des grains (cristallites) d'un échantillon.

La DRX est basée sur l'interaction entre un rayonnement de rayons X et la structure cristalline de l'échantillon. Les ondes sphériques émises par les atomes de l'échantillon après diffraction vont interférer entre elles et, dans certaines directions appelées directions de diffraction, ces interférences seront constructives. Le faisceau de rayons X est diffracté par la famille de plans cristallins  $\{hkl\}$  lorsque les conditions de Bragg sont vérifiées (eq. 1.5).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 1.5})$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire,  $\theta$  le demi-angle de diffraction,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. Les diffractogrammes représentent l'intensité des rayons diffractés en fonction de  $2\theta$  (figure 1.11). Chaque pic de diffraction correspond à une famille de plans cristallins. L'identification de ces pics permet de déterminer un paramètre de maille, et ainsi d'identifier la (les) phase(s) présente(s) en comparant à des valeurs

référéncées. La DRX en incidente rasante (GIXRD) est une variante de cette méthode particulièrement adaptée pour la caractérisation des couches minces cristallisées.

Pour le nitrure de titane, le diffractogramme typique est présenté dans la figure 1.11. Les angles de diffraction associés sont situés à 36° (plan 111), 43° (plan 200), 63° (plan 220), 74° (plan 311), 79° (plan 222), 92° (plan 400), 104° (plan 331), 108° (plan 420).

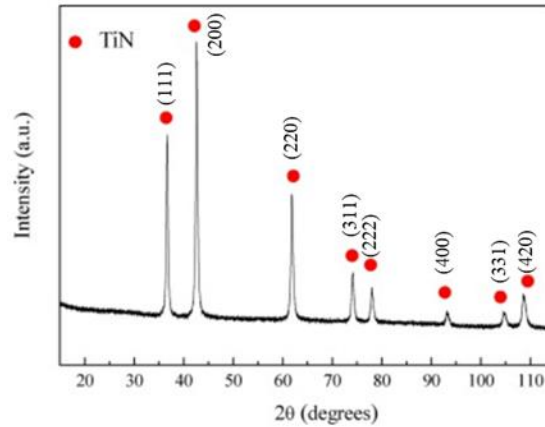


Figure 1.11 : Diffractogramme caractéristique du nitrure de titane TiN [47]

Il est à noter que cette méthode ne permet pas de distinguer le nitrure de titane stœchiométrique (TiN) du nitrure de titane non-stœchiométrique (TiN<sub>x</sub>). Pour compléter les analyses structurales, d'autres techniques complémentaires sont généralement utilisées comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ou encore la microscopie électronique en transmission à haute résolution.

## 2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est aussi une technique de caractérisation non destructive et non intrusive basée sur la détection de photons diffusés inélastiquement après l'interaction du matériau avec une lumière monochromatique. Une diffusion inélastique est une diffusion dans laquelle l'énergie des photons diffusés est différente de l'énergie du rayonnement incident. La différence de fréquence entre les photons incidents et les photons diffusés (le décalage Raman)

renseigne alors sur l'état vibrationnel (phonons) et rotationnel du matériau à l'origine de la diffusion. En spectroscopie Raman, il existe deux types de diffusion inélastique : celle produite à partir d'un processus Stokes qui correspond à une perte d'énergie du rayonnement diffusé, et celle produite à partir d'un processus anti-Stokes qui correspond à un gain d'énergie du rayonnement diffusé.

Le nitrure de titane, généralement cristallisé (cfc), présente des signaux de phonons de premier et de second ordre lors de son interaction avec une source lumineuse incidente [49]. Un phonon désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin. Les signaux qui correspondent au premier ordre sont les modes Transverse Acoustique (TA), Longitudinal Acoustique (LA), Transverse Optique (TO), Longitudinal Optique (LO). Les signaux de deuxième ordre sont décrits comme 2LA et 2TO. Dans le cas du TiN, et comme illustré dans la figure 1.12, les décalages Raman sont situés à  $215 \text{ cm}^{-1}$  (TA),  $327 \text{ cm}^{-1}$  (LA),  $566 \text{ cm}^{-1}$  (TO),  $609 \text{ cm}^{-1}$  (LO). Les signaux de deuxième ordre sont quant à eux situés à  $464 \text{ cm}^{-1}$  pour 2LA et à  $1128 \text{ cm}^{-1}$  pour 2TO. Les signaux LA+TO, parfois écrits A+O, sont une combinaison du mode Longitudinal Acoustique et du mode Transverse Optique. Ils sont situés à  $825 \text{ cm}^{-1}$ . Les différents signaux sont attribués à différents types de vibrations [48] :

- TA/LA : Vibrations des atomes de titane près de lacunes d'azote (absence d'un atome d'azote dans la maille cristalline).
- TO/LO : Vibrations des atomes d'azote près de lacunes de titane (absence d'un atome de titane dans la maille cristalline).
- 2TA/2LA : Vibrations attribuées au TiN stœchiométrique.
- LA+TO et 2TO : Vibrations attribuées à un défaut ponctuel dit anti-site (un atome d'azote occupe la position d'un atome de titane dans la maille cristalline).

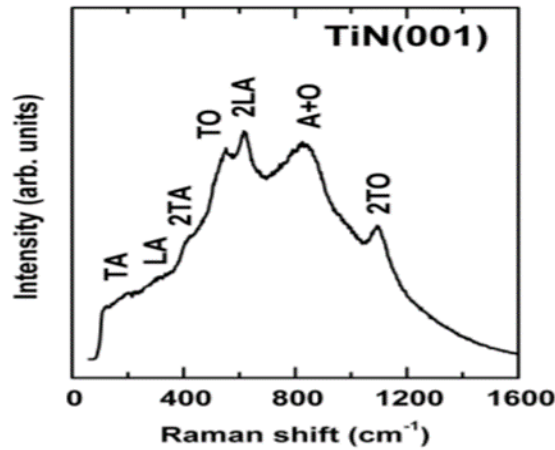


Figure 1.12 : Spectre Raman caractéristique du nitrure de titane cfc [48]

Contrairement à la DRX, il est possible avec la spectroscopie Raman de distinguer le nitrure de titane stœchiométrique du TiN non-stœchiométrique. Lorsque la quantité d'azote diminue, l'intensité et la position des pics Raman se modifient par rapport au spectre Raman caractéristique du nitrure de titane, comme illustré sur la figure 1.13a ( $\text{TiN}_{0.67}$ ) et 1.13b ( $\text{TiN}_{0.92}$ ). Ce comportement a été reporté par plusieurs auteurs [48-50] et est résumé dans le tableau 1.4. Les modes TA et LA sont plus prononcés dans le TiN non-stœchiométrique que dans le TiN stœchiométrique, ce comportement étant attribué à l'existence des lacunes d'azote, et les signaux LA+TO et 2TO diminuent avec la diminution d'azote, ce comportement étant attribué à l'augmentation du désordre dans la maille cristalline dû à un défaut ponctuel dit « anti-site » [51].

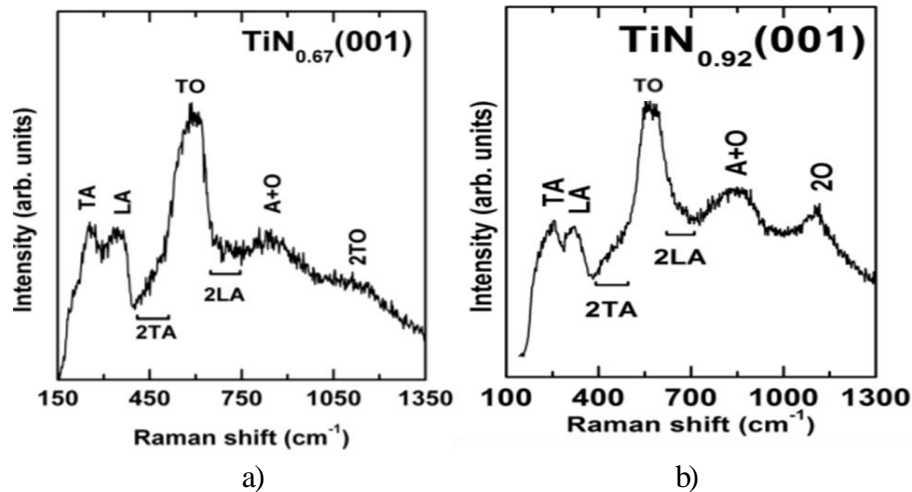


Figure 1.13 : Spectres Raman de nitrure de titane non-stœchiométrique ( $TiN_x$ ) [52]

| Décalage Raman ( $cm^{-1}$ ) | Origine | Variation du pic et position de celui-ci avec la diminution d'azote |
|------------------------------|---------|---|
| 200                          | TA      | Augmente et se décale vers des décalages Raman plus élevés          |
| 300                          | LA      | Augmente et se décale vers des décalages Raman plus élevés          |
| 400                          | 2TA     | Diminue   |
| 500                          | TA+LA   | Augmente  |
| 520 à 580                    | TO      | Augmente et se décale vers des décalages Raman plus élevées         |
| 600                          | 2LA     | Diminue   |
| 800                          | LA+TO   | Diminue   |
| 1128                         | 2TO     | Diminue   |

Tableau 1.4 : Tableau résumant l'évolution des pics Raman du nitrure de titane en fonction de sa teneur en azote [50]

### 2.3. Microscopie électronique en transmission

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique de caractérisation qui permet l'analyse morphologique, structurale et chimique (couplée à un détecteur X) d'un échantillon solide à l'échelle atomique. Cette technique est l'un des outils de caractérisation qui a la plus haute résolution disponible pour l'étude des matériaux. Elle repose sur l'interaction des électrons avec la matière. Cependant, les échantillons étudiés doivent être

suffisamment fins pour permettre la transmission des électrons (épaisseur typiquement inférieure à 100 nm), ce qui nécessite de les amincir généralement par ultra-microtomie ou par faisceau ionique à balayage (FIB). Cette technique est donc une méthode destructive mais elle permet de connaître localement l'état cristallin et la composition du matériau. Différents modes peuvent être utilisés pour caractériser une couche de TiN.

Ici, nous en présenterons 3 que nous utiliserons dans cette thèse : la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) et la microscopie électronique à haute résolution (HR-TEM).

#### **- La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie :**

Cette technique permet la détermination et la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon. Le principe repose sur la mesure de l'énergie des photons X qui sont formés dans l'échantillon suite aux interactions de celui-ci avec le faisceau d'électrons incident. Cette technique permet la détermination de la composition élémentaire de l'échantillon ou la réalisation de cartographies de la distribution d'éléments issus de la zone scannée sous forme d'image. Pour réaliser une cartographie, il faut un MET permettant de faire de la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) afin de scanner la zone sondée. Par exemple, dans le cas d'un échantillon de TiN, cette technique permet d'identifier la présence de titane (Ti) à une énergie de 4,5 et 5 keV et d'azote (N) à une énergie de 0,4 keV dans le film (figure 1.14). Toutefois, du fait de la faible énergie des atomes d'azote, cet élément est peu visible, ce qui rend sa quantification difficile.



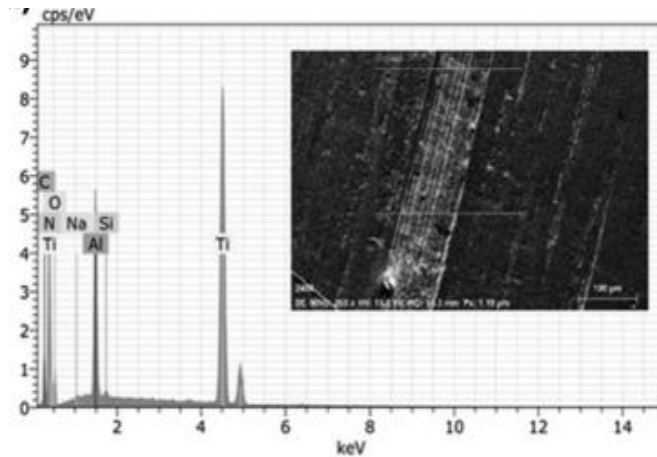


Figure 1.14 : Spectre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) d'une couche de TiN obtenue par pulvérisation magnétron sur un substrat d'aluminium et image MEB de l'échantillon analysé [53]

### - La spectroscopie de pertes d'énergie :

Cette technique mesure l'énergie perdue par le faisceau électronique lors des collisions inélastiques avec les atomes de l'échantillon. Un spectre représente donc la variation de l'intensité des électrons diffusés en fonction de la perte d'énergie (*energy loss, eV*). Cette technique permet non seulement l'identification et la quantification des éléments chimiques présents dans l'échantillon mais elle permet également d'obtenir des informations sur la structure électronique, les liaisons chimiques et l'environnement cristallographique local de l'atome (en interaction).

Par exemple, D. Rasic et al. [54] ont analysé une couche de nitrure de titane (obtenue par ablation laser pulsé) déposée sur un substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La figure 1.15a montre une image de la section transverse qui a été analysée par EELS. L'analyse a été réalisée plan par plan tout au long de l'interface TiN- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les plans analysés vont de 1 jusqu'à 11, 11 correspondant au plan le plus profond. A la surface du film (plans de 1 à 4), les spectres de la figure 1.15b montrent clairement la présence de titane Ti-L<sub>2,3</sub> (perte d'énergie 456 eV) et la présence d'azote N-K (perte d'énergie 401 eV). On ne constate pas la présence d'oxygène O-K (perte d'énergie 532 eV). Ceci permet aux auteurs de confirmer que le revêtement est bien du TiN. A l'inverse, dans le substrat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (plans de 8 à 11), les spectres de la figure 1.15b montrent logiquement

la présence d'oxygène O-K et aucune présence de titane Ti-L<sub>2,3</sub> et d'azote N-K. Enfin, à l'interface (plans de 5 à 7), les spectres de la figure 1.15b indiquent la présence conjointe d'oxygène O-K, de titane Ti-L<sub>2,3</sub> et d'azote N-K. Les auteurs ont attribué ce comportement à la formation d'une phase mixte TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> à l'interface. Celle-ci serait due à une diffusion des atomes d'oxygène depuis le substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vers la couche de TiN.

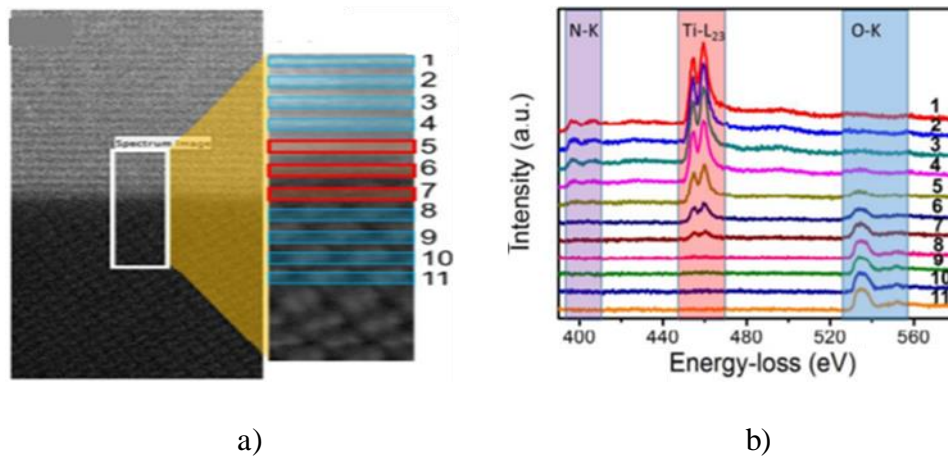


Figure 1.15 : a) Image STEM-HAADF de la section transversale d'un film mince de TiN sur un substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et illustration des plans analysés, et b) spectres de pertes d'énergie pour chacun des plans analysés [54]

De même que la technique précédente (EDS), cette technique permet de réaliser des cartographies en perte d'énergie si le microscope électronique en transmission permet d'utiliser un mode STEM. De plus, avec cette technique il est possible de différencier les spectres de pertes d'énergie du TiN et du TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, ce qui n'était pas possible avec l'EDS.

### - La microscopie électronique à haute résolution

Cette technique est une méthode d'imagerie consistant à observer le matériau à l'échelle atomique. Pour cela, une image est formée par l'interférence du faisceau incident transmis avec le faisceau diffracté par le réseau cristallin (figure 1.16a). L'image obtenue est donc une représentation des colonnes atomiques d'une famille des plans cristallins. En calculant la distance entre les colonnes atomiques et leur orientation (généralement en effectuant une transformée de Fourier), on peut identifier la structure cristalline du matériau (figure 1.16 (a et

b)). Par cette méthode, il est ainsi possible de remonter à la structure cubique cfc du nitrure de titane et à son paramètre de maille ( $a=4,23 \text{ \AA}$ ).

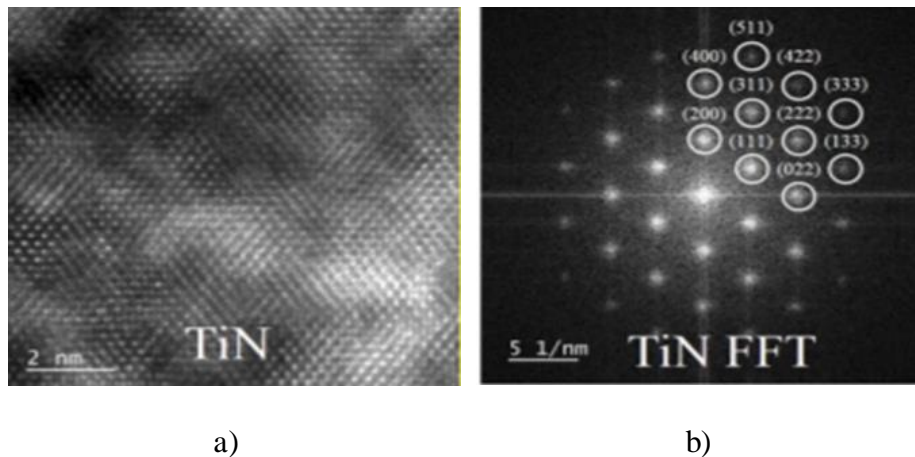


Figure 1.16 : a) Image HR-TEM d'un échantillon de TiN et b) transformée de Fourier ainsi que son indexation des plans cristallins diffractés en considérant une structure cubique cfc et un paramètre de maille  $a=4,23 \text{ \AA}$  [55]

### 3. Elaboration des couches minces de nitrure de titane

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du nitrure de titane sous la forme de couches minces. Elles peuvent être issues de la voie physique, de la voie chimique ou par des traitements sous gaz d'ammoniac comme la nitruration gazeuse du dioxyde de titane. Dans cette partie nous présenterons chacune des méthodes ainsi que leurs avantages et inconvénients.

#### 3.1. Dépôts physiques en phase vapeur

La méthode de dépôt physique en phase vapeur (en anglais Physical Vapour Deposition, PVD), est une des méthodes les plus utilisées pour le dépôt de couches minces métalliques. Le principe de cette technique repose sur la pulvérisation d'une cible (matériau à déposer) par une voie physique (plasma). La pulvérisation a lieu quand le transfert de la quantité de mouvement des particules du plasma permet la pulvérisation de la cible sous forme de particules neutres qui

se condensent sur le substrat [39]. Le revêtement déposé est alors de la même nature que la cible. La figure 1.17 illustre son principe.

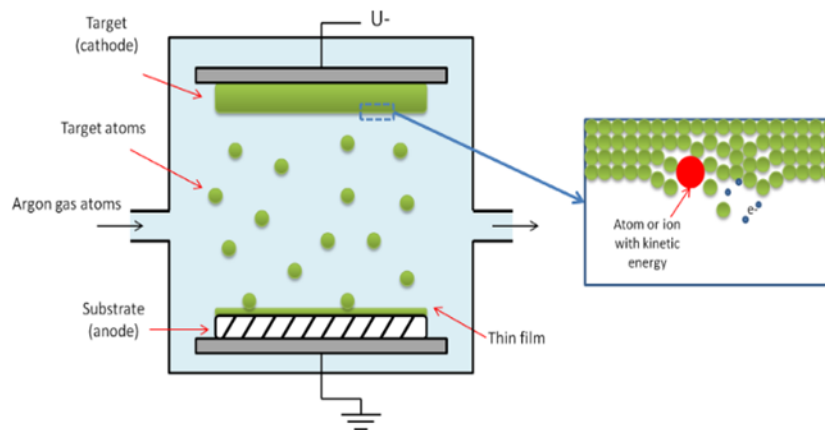


Figure 1.17 : Illustration du principe de dépôt de films minces par la méthode de dépôt physique en phase vapeur [56]

La méthode PVD permet l'obtention de couches dont l'épaisseur peut varier d'une dizaine de nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres [57]. Un des avantages de cette technique est l'obtention de couches sur des substrats de petites et grandes dimensions. Cette méthode ne permet généralement pas de déposer des films à l'intérieur de tube (nécessité d'introduire la cible à l'intérieur de celui-ci) ou sur des substrats à géométrie complexe (orifices, courbures importantes convexes ou concaves).

La méthode PVD permet d'obtenir des revêtements durs tels que le nitrure de titane [26, 58] mais aussi d'autres nitrures comme par exemple le nitrure de chrome (CrN) [59] ou le nitrure de bore (BN) [60]. En ce qui concerne le nitrure de titane, la méthode permet également d'en contrôler la stœchiométrie ( $TiN_x$ ). Pour cela, une cible de titane (Ti) de haute pureté (99,99%) est employée. Du gaz argon (Ar) est généralement utilisé dans l'enceinte pour la création du plasma. De l'azote sous forme gazeux ( $N_2$ ) est introduit lors de la pulvérisation pour l'obtention du nitrure de titane ou du nitrure de titane non-stœchiométrique selon les paramètres de dépôt utilisés. La stœchiométrie de la couche est fortement liée aux paramètres du procédé comme la valeur du courant appliqué à la cible, le potentiel appliqué au substrat, la température

du substrat, le flux d'argon, la pression du gaz, le débit d'azote [26, 46]. Cette technique peut aussi être utilisée pour l'obtention de multicouches de plusieurs matériaux [61]. Dans ce cas-là, plusieurs cibles sont nécessaires (une pour chaque matériau à déposer).

Cette méthode par voie physique présente plusieurs variantes, les plus utilisées étant la méthode de pulvérisation en courant continu (DC, par diode ou triode) ou en courant alternatif (AC, par radiofréquence), le dépôt par arc cathodique (arc PVD), l'évaporation par faisceau d'électrons (EB-PVD) ou encore l'ablation par laser pulsé (PLD) [57].

### **3.2. Dépôts chimiques en phase vapeur**

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (en anglais Chemical Vapor Deposition, CVD) permet l'obtention de matériaux sous la forme de couches minces présentant une haute pureté. Dans cette méthode, un précurseur volatil va venir réagir à la surface d'un substrat pour former une couche mince solide. La réaction en phase vapeur est activée par la chaleur.

Le précurseur est généralement injecté en présence d'un gaz porteur inerte (He, Ar ou  $H_2$ ). Le rôle de ce gaz porteur est d'évacuer les impuretés comme l'oxygène ou le carbone à l'intérieur du four et de transporter le précurseur sous forme gazeuse vers le substrat. Le précurseur en phase gazeuse réagit ensuite dans la chambre de réaction à la surface du substrat. Le produit de la réaction permet l'obtention d'un matériau solide sous la forme d'une couche mince sur le substrat. La réaction génère aussi des déchets volatiles qui vont ensuite être évacués [62]. La figure 1.18 montre un exemple permettant l'obtention d'une couche de TiN par cette méthode. Dans ce cas, le précurseur gazeux volatil est le tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ) ; il est introduit dans la chambre de réaction avec de l'argon comme gaz porteur. De l'hydrogène ( $H_2$ ) et de l'azote ( $N_2$ ) gazeux sont aussi introduits. Ces gaz vont réagir à la surface du substrat avec le  $TiCl_4$  en phase gazeuse pour former une couche mince de TiN à la surface du substrat. A la

suite de cette réaction, de l'acide chlorhydrique se produit sous forme gazeuse. Pour réaliser ce type de dépôt, une température de 1023K (750°C) à pression atmosphérique est nécessaire.

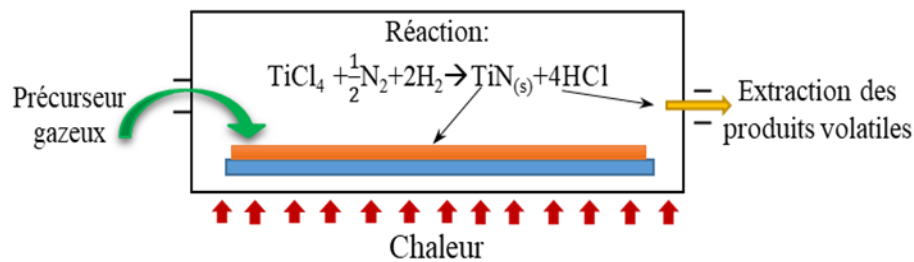


Figure 1.18 : Exemple de dépôt chimique en phase vapeur pour l'obtention d'une couche de nitrure de titane

L'obtention du nitrure de titane à plus basse température est possible en changeant le mélange gazeux  $H_2$  et  $N_2$  par de l'ammoniac ( $NH_3$ ) [21]. Dans ce cas, la température nécessaire est de l'ordre 500-700°C, et la réaction se produisant est la suivante (eq. 1.6) :



Avec cette méthode, il est possible d'obtenir des films de TiN stœchiométrique et non stœchiométrique. La stœchiométrie de la couche dépend alors de la température de dépôt et du ratio molaire  $NH_3/TiCl_4$  [63, 64]. D'autres matériaux nitrurés peuvent aussi être obtenus par cette méthode comme le nitrure de vanadium (VN) [65], le nitrure d'aluminium (AlN) [66], le nitrure de gallium (GaN) [67], le nitrure de zirconium ( $Zr_3N_4$ ) [68], le nitrure de hafnium (HfN) [69]. Il existe également plusieurs variantes de cette méthode dont les plus utilisées sont le dépôt de couches atomiques (en anglais Atomic Layer Deposition, ALD), le dépôt chimique en phase vapeur à faible pression (en anglais Low Pressure CVD, LPCVD), le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (en anglais Plasma Enhanced CVD, PECVD).

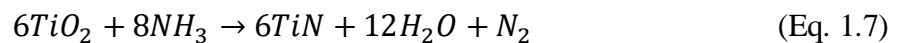
Pour résumer, cette méthode présente plusieurs avantages. Elle permet tout d'abord de déposer une large gamme de matériaux (nitrures, fluorures, métaux, oxydes fonctionnels) sur des substrats présentant des géométries simples ou complexes. De plus, les films obtenus sont dans la plupart des cas très homogènes et présentant peu d'impuretés. Cependant, cette méthode

souffre aussi de quelques inconvénients comme l'utilisation de substances hautement volatiles et dangereuses pour la santé, une température de traitement élevée et la difficulté à gérer les déchets gazeux. De plus, la nécessité d'utiliser des gaz nobles, comme l'argon, l'hélium ou l'hydrogène, font que les dépôts réalisés par CVD sont généralement coûteux.

### 3.3. Nitruration de couches minces de dioxyde de titane

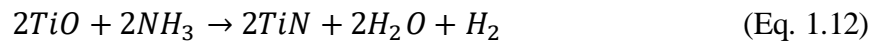
Des couches minces de TiN peuvent aussi être obtenues à partir de couches de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Dans ce cas, des réactions à haute température sous gaz d'ammoniac (NH<sub>3</sub>), ou plus rarement de diazote (N<sub>2</sub>), permettent de substituer l'oxygène de l'oxyde de titane par de l'azote.

Dans le procédé sous ammoniac, appelé ammonolyse, l'oxygène du dioxyde de titane est substitué par de l'azote par ajout d'ammoniac gazeux dans une enceinte à haute température. La réaction globale est la suivante (eq. 1.7) :



Pour que ce processus ait lieu, il faut que l'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ ) soit inférieure à 0. Pour cette réaction, l'enthalpie libre est  $\Delta G = 914.79 - 0.726T$  [72].

Il faut donc que la température soit supérieure à ~1260 K (~986°C) [70]. Cependant, l'obtention du TiN à partir du TiO<sub>2</sub> sous atmosphère d'ammoniac ne se produit généralement pas directement. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu avant, ce qui modifie l'enthalpie libre des réactions et par conséquent la température nécessaire à la nitruration. Les différentes réactions pouvant se produire sont les suivantes :



L'équation 1.8 décrit la décomposition de l'ammoniac en azote ( $N_2$ ) et en hydrogène ( $H_2$ ). Cette réaction se produit à une température de l'ordre de  $180^\circ\text{C}$  [71]. Ensuite, le dioxyde de titane peut réagir avec l'hydrogène de deux manières qui sont décrites dans les équations 1.9 et 1.10. A l'issue de ces réactions, le  $TiO_2$  se réduit en oxyde de titane (III)  $Ti_2O_3$  ou en monoxyde de titane  $TiO$ . Ensuite, ces deux oxydes vont réagir avec l'ammoniac ( $NH_3$ ) pour former du  $TiN$  (eq. 1.11 et eq. 1.12) [71].

Cette technique a déjà souvent été appliquée, par exemple à des couches minces de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) obtenues par voie sol-gel [70-72], aux poudres commerciales de titane ( $Ti$ ) [17] ou encore aux couches minces de dioxyde de titane obtenues par une méthode électrochimique (anodisation) [73]. Elle permet également d'obtenir d'autres nitrures métalliques tels que le nitrure de zirconium ( $ZrN$ ) [74], le nitrure de zinc ( $Zn_3N_2$ ) [75], le nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) [76]. Néanmoins, elle nécessite une température de traitement élevée ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) ce qui limite son utilisation à des substrats résistants en température. Comme nous allons le voir, l'obtention de couches stœchiométriques dépend aussi de plusieurs paramètres comme la température de nitruration [77], l'épaisseur des films [4] et le temps de nitruration [78].

Différents auteurs ont étudié l'influence de la température sur la nitruration de couches minces d'oxyde de titane. Par exemple, M. Wei et al. [77] ont étudié cette influence entre  $600$  et  $1100^\circ\text{C}$  sur la nitruration de films minces de  $TiO_2$  anatase (obtenus par voie sol-gel) sous un



débit d'ammoniac de 800 sccm (centimètres cubes par minute, en anglais standard cubic centimeters per minute) (tableau 1.5). Ils ont constaté qu'une température entre 600°C et 700°C ne permet pas d'incorporer de l'azote dans le film et que celui-ci demeure sous sa forme d'oxyde de titane. A partir de 800°C, un mélange  $TiO_xN_y$  est obtenu, c'est-à-dire que nous retrouvons dans le film la présence conjointe d'oxygène et d'azote. Plus la température augmente et plus le pourcentage d'azote dans le film augmente, à l'inverse du pourcentage d'oxygène qui diminue. A 1100 °C, le film présente un taux d'oxygène inférieur à 10%. Le paramètre de maille se rapproche également de plus en plus du paramètre de maille du TiN ( $a=4,23\text{\AA}$ ) lorsque la température augmente. Ces résultats indiquent que l'augmentation de température facilite l'incorporation d'azote dans la maille cristalline du titane. Des auteurs comme A. Fuertes et al. [79] ont également montré que l'augmentation de la température de nitruration favorise l'augmentation du taux de décomposition de l'ammoniac, ce qui permet d'obtenir une couche hautement nitrurée.

| Température de nitruration (°C) | Stœchiométrie ( $TiO_xN_y$ ) | Paramètre de maille (Å) | Taille de grains (nm) |
|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 600                             | $TiO_2$                      | -                       | -                     |
| 700                             | $TiO_2$                      | -                       | -                     |
| 800                             | $TiO_{0.80}N_{0.20}$         | $4,187\pm 0,036$        |                       |
| 900                             | $TiO_{0.51}N_{0.49}$         | $4,20580\pm 0,0003$     | 30                    |
| 1000                            | $TiO_{0.24}N_{0.76}$         | $4,2227\pm 0,0078$      | 60                    |
| 1100                            | $TiO_{0.10}N_{0.90}$         | $4,2318\pm 0,0078$      | 85                    |

Tableau 1.5 : Influence de la température de nitruration sur la stœchiométrie, le paramètre de maille et la taille des grains de nitrure de titane [77]

Cette augmentation de température influence également la taille des grains. Celle-ci évolue de 30 nm à 900°C pour atteindre 85 nm à 1100°C. Cette évolution a pour conséquence de modifier fortement l'état de surface (notamment la rugosité) des films, comme illustré dans la figure 1.19.

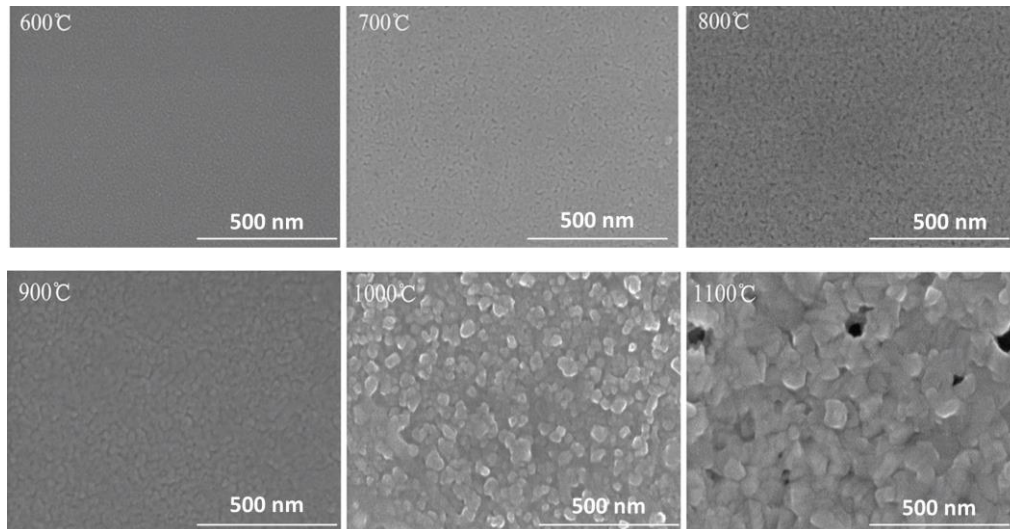


Figure 1.19 : Images de microscopie à balayage montrant l'évolution de la surface des couches nitrurées avec la température [77]

C. Jimenez et al. [4] ont également étudié l'influence de la température de nitruration. Pour cela, ils ont nitruré des couches minces de dioxyde de titane en phase anatase (élaborées par voie sol-gel), de différentes épaisseurs (50 nm, 80 nm, 120 nm et 600 nm), et à différentes températures variant entre 800°C et 1000°C avec un débit d'ammoniac de 4 sccm (figure 1.20). En accord avec les travaux cités précédemment, lorsque la température de nitruration augmente, la concentration d'oxygène diminue et la concentration d'azote augmente dans le film. En dessous de 1000°C, le pourcentage d'oxygène dans le film varie en fonction de l'épaisseur du film ; il faut une température d'au moins 1000°C pour que le taux d'oxygène dans les films devienne indépendant de leur épaisseur initiale.

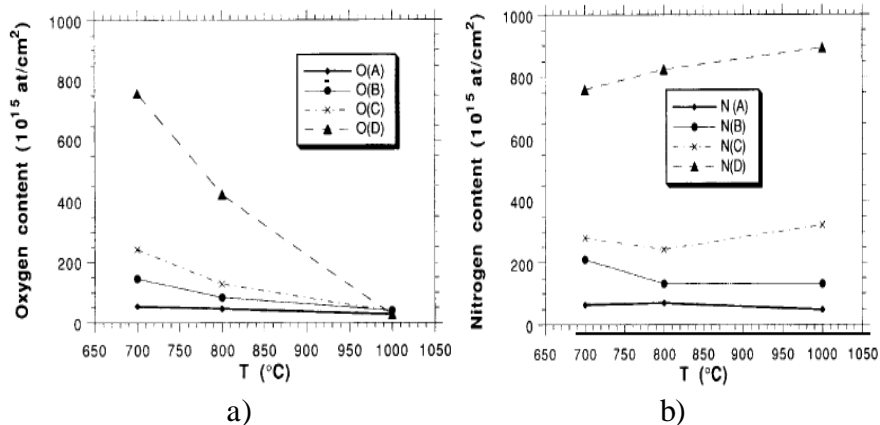


Figure 1.20 : Evolution de la concentration a) d'oxygène et b) d'azote lors de la nitruration de films minces de TiO<sub>2</sub> de différentes épaisseurs (A=50 nm, B=80 nm, C=120 nm et D=600 nm) en fonction de la température [4]

Un autre paramètre important est le temps de nitruration. Ce paramètre a été étudié par I.R Howell et al. [78] sur des couches de TiO<sub>2</sub> en phase anatase (obtenues par voie sol-gel) nitrurées à une température de 1000°C sous un débit d'ammoniac de 200 sccm. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure 1.21. Initialement, les films sont composés d'environ 30% de titane, 66% d'oxygène et moins de 1% d'azote. Après 2 heures de nitruration, le taux d'azote passe à 33% et le taux d'oxygène diminue à 29%. Après 4 heures de nitruration, le pourcentage d'azote continue d'augmenter à 37% et le taux d'oxygène diminue plus fortement à 19%. Après 6 heures de nitruration, le pourcentage d'azote a encore légèrement augmenté à ~40% et le taux d'oxygène a continué de diminuer pour atteindre 12%. L'augmentation du temps de nitruration favorise donc la substitution de l'oxygène par l'azote et permet de diminuer la quantité d'oxygène présent dans les films.

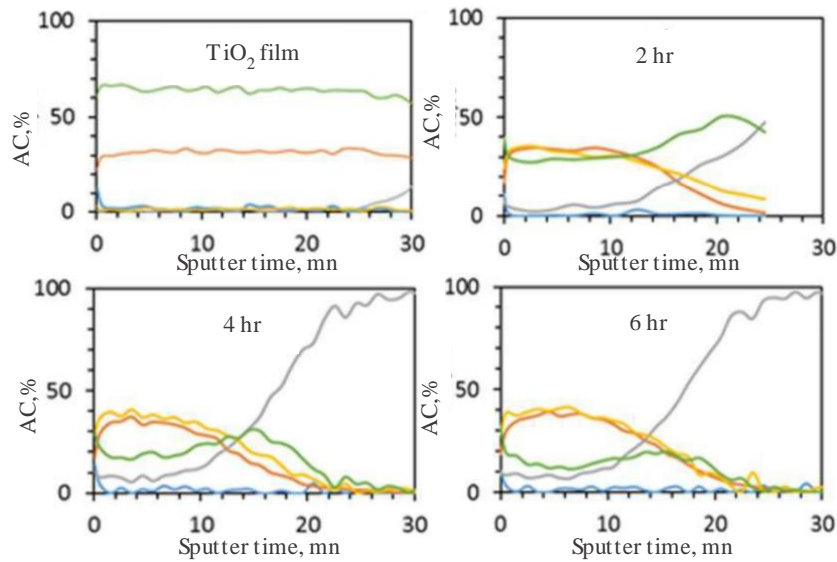


Figure 1.21 : Spectres XPS en fonction de la durée de sputtering, pour des films minces de  $\text{TiO}_2$  nitrés à  $1000^\circ\text{C}$  sous un débit de  $\text{NH}_3$  à 200 sccm, montrant l'évolution de la concentration en oxygène (courbe verte), titane (courbe orange) et azote (courbe jaune) pour différents temps de nituration (0, 2, 4 et 6 heures) [78]

Le Tableau 1.6 résume les avantages et inconvénients des différentes méthodes de dépôts des couches minces de TiN ainsi que les paramètres influençant la stœchiométrie de la couche de TiN.

| Méthode d'élaboration des couches TiN | Avantages   | Inconvénients   | La stœchiométrie de la couche dépend de :   |
|---------------------------------------|---|---|---|
| PVD                                   | Possibilité de déposer sur de grandes surfaces                  | Nécessité de cibles de haute pureté                     | - Courant appliquée à la cible<br>- Potentiel appliqué au substrat<br>- Débit du gaz<br>- Pression du gaz |
| CVD                                   | Dépôt à des températures plus faibles que la nituration gazeuse | Utilisation de précurseurs gazeux/liquides              | - Température de dépôt<br>- Rapport $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4$   |
| Nituration gazeuse                    | Possibilité de déposer sur des substrats non conventionnels     | Nécessité de haute température ( $>986^\circ\text{C}$ ) | - Température ( $>800^\circ\text{C}$ )<br>- Durée de traitement<br>- Débit du gaz $\text{NH}_3$           |

Tableau 1.6 : Comparaison des avantages et inconvénients des différentes méthodes d'élaboration des couches minces de TiN ainsi que les paramètres influençant la stœchiométrie des films

## **4. Micro-nanostructuration de couches minces de nitrure de titane**

La micro-nanostructuration de surface du TiN reste toujours un challenge notamment à cause de la stabilité mécanique, thermique et chimique de ce matériau (voir paragraphe 1.4) qui rend difficile toutes gravures (chimique ou physique). Il existe cependant quelques techniques permettant la micro-nanostructuration du TiN comme la méthode top-down ou la nitruration de revêtements micro-nanostructurés de dioxyde de titane.

### **4.1. La méthode top-down**

Cette méthode consiste à créer des formes complexes à l'échelle micro et nanométriques à partir de matériaux massifs ou sous la forme de couches minces que l'on vient ensuite graver de manière physique, optique ou chimique pour obtenir la micro-nanostructure voulue.

Par exemple, les auteurs Bagheri et al. [80] ont réalisé des nano-antennes de TiN à partir de cette méthode. Une couche mince de TiN de 50 nm a été déposée par dépôt physique en phase vapeur. Sur cette couche, une couche d'or de 100 nm a été déposée par évaporation sous vide. La couche d'or servira de masque dans l'étape de gravure humide. Ensuite, une couche de résine négative de méthacrylate a été déposée sur la couche protectrice d'or (figure 1.22a). La résine a été insolée par écriture directe à l'aide d'une imprimante laser (Photonic Professional GT, Nanoscribe GmbH, Germany) pour produire des rectangles de longueur 1,7  $\mu\text{m}$ , de largeur 0,8  $\mu\text{m}$  avec une périodicité de 2,1  $\mu\text{m}$  (figure 1.22b). Ensuite, une gravure ionique avec de l'argon a été utilisée pour graver la couche d'or dans les zones non protégées par la résine (figure 1.22c). Les zones non protégées de la couche mince de TiN ont ensuite été attaquées par gravure humide en utilisant une solution aqueuse d'ammoniaque, d'eau oxygénée et d'eau à 75°C en utilisant le rapport volumique :  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:2:5) (figure 1.22d).

Pour finir, la résine restante a été éliminée par gravure sèche (plasma) (figure 1.22e) et la couche d'or par gravure ionique avec de l'argon. Après ces étapes, les auteurs ont obtenus des nano-antennes de TiN ayant une périodicité de 2,1  $\mu\text{m}$ , une hauteur de 50 nm, une longueur de 1,7  $\mu\text{m}$  et une largeur 0,8  $\mu\text{m}$  (figure 1.22f).

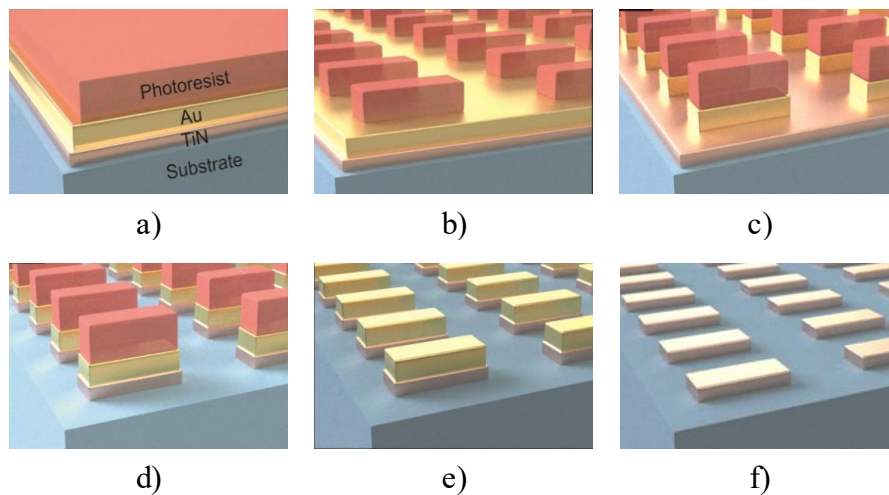


Figure 1.22 : Exemple de procédé top-down utilisé pour la micro-nanostructuration de nano-antennes de TiN [80]

Un autre exemple est l'étude de Shkondin et al. [37] qui utilisent cette approche pour obtenir une structure périodique profonde de TiN pour une application biocapteur plasmonique. Dans cette étude, les auteurs partent d'un bloc de silicium (figure 1.23a) sur lequel ils déposent une couche de résine photosensible négative. Par un procédé de lithographie UV profond (laser KrF excimer à  $\lambda=248\text{nm}$ ), ils réalisent une structure périodique avec une période de 400 nm. Cette structure en résine servira de « masque » pour graver le bloc de silicium (figure 1.23b). Ensuite, le silicium non protégé par la résine est gravé par gravure ionique réactive (plasma créé avec de l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ )), induisant des motifs de profondeur 2,9  $\mu\text{m}$  espacés de 200 nm dans le silicium (figure 1.23c). Cette structure va ensuite servir de « moule » pour la structuration du TiN. Pour cela, le silicium structuré est rempli de TiN en effectuant un dépôt de couches minces atomiques (ALD) (figure 1.23d). L'excès de nitrure de titane à la surface du moule est ensuite éliminé par gravure ionique réactive utilisant un mélange d'argon (Ar) et

d'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) (figure 1.23e). Enfin, le moule de silicium a été éliminé par gravure ionique réactive à l'hexafluorure de soufre (gaz utilisé dans la gravure de silicium) (figure 1.23f). Le réseau de TiN final présente une période de 400 nm et une profondeur de 2,7  $\mu\text{m}$ .

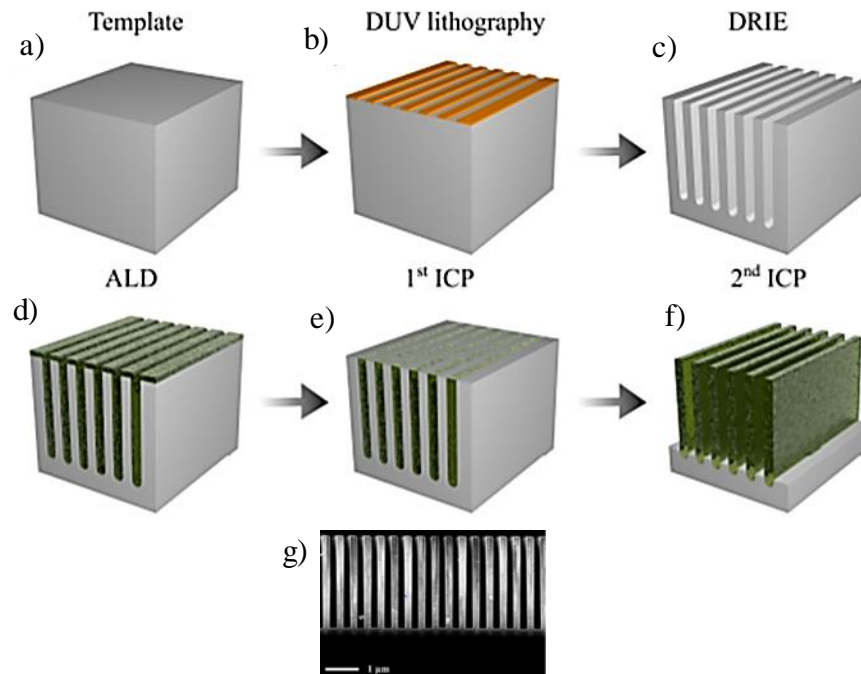


Figure 1.23 : Exemple de procédé top-down utilisé pour la micro-nanostructuration d'un réseau profond de TiN pour une application de bio-capteur plasmonique [37]

La méthode top-down est donc une méthode efficace pour obtenir des micro-nanostructurations de TiN. Cependant, cette méthode nécessite le dépôt de couches protectrices, l'utilisation de plusieurs techniques de gravure (physique ou chimique), ce qui rend le processus complexe avec beaucoup d'étapes technologiques et par conséquent conduit à un coût de fabrication important.

## 4.2. Nitruration de revêtements micro-nanostructurés de dioxyde de titane

Une autre méthode consiste à structurer dans un premier temps des revêtements de  $\text{TiO}_2$  et de les nitrurer ensuite pour obtenir des revêtements de TiN micro-nanostructurés. Les

revêtements de  $\text{TiO}_2$  sont plus facilement structurables soit avec une approche par gravure [81] soit avec une approche sol-gel photogravable ou embossable. Comme nous le verrons dans ce qui suit, cette deuxième approche permet de réduire considérablement le nombre d'étapes technologiques.

Commençons par l'approche de nitruration des revêtements de  $\text{TiO}_2$  structurés par gravure. Les auteurs U. Guler et al. [81] ont microstructuré du  $\text{TiO}_2$  par faisceau d'électrons. Dans cette étude, une couche de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été déposée sur un substrat de saphir par *spin-coating* (figure 1.24a). Sur ce revêtement, une couche de polyaniline (qui est un polymère conducteur) a été ajoutée. Après ces étapes, l'échantillon est insolé par lithographie à faisceau d'électrons (figure 1.24b). Cette étape permet de durcir la couche de PMMA dans les zones insolées. Ensuite, la couche de polyaniline a été éliminée en rinçant à l'eau (figure 1.24c) et les structures ont été révélées par développement dans une solution de méthylisobutylacétone (MIBK) et d'alcool en proportions volumiques 1:1 (figure 1.24d). Un revêtement de  $\text{TiO}_2$  a ensuite été déposé par PVD sur ces structures (figure 1.24e). Après cela, l'échantillon a été rincé pour supprimer les zones contenant le PMMA, conduisant à l'obtention de nano-bâtonnets de  $\text{TiO}_2$  (figure 1.24f). Ces nano-bâtonnets ont ensuite été nitrurés sous gaz d'ammoniac à une température de  $900^\circ\text{C}$  pendant 5 heures (figure 1.24g), permettant ainsi l'obtention de nano-bâtonnets de  $\text{TiN}$  (figure 1.24h).

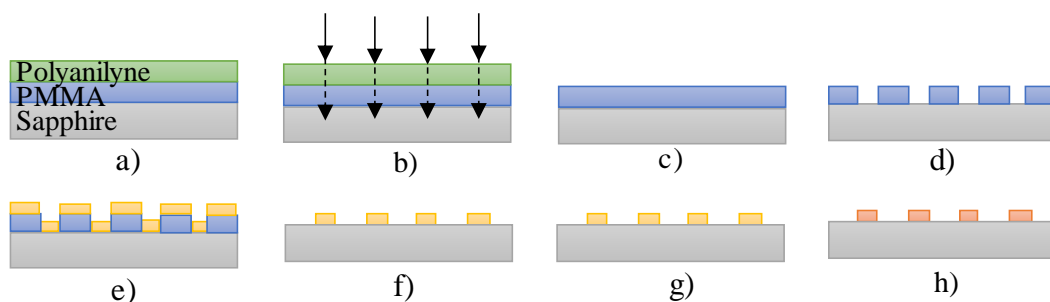


Figure 1.24 : Étapes d'élaboration de nano-bâtonnets 2D de nitrure de titane par nitruration de couche de  $\text{TiO}_2$  micro-nanostructurées par lithographie à faisceau d'électrons [81]



La figure 1.25a illustre les structures 2D de nano-bâtonnets obtenus. Des mesures de permittivité ont également été effectuées sur un film mince de  $\text{TiO}_2$  de 170 nm non structuré pour montrer que la nitruration des films sous gaz d'ammoniac à une température de  $900^\circ\text{C}$  pendant 5 heures avait bien permis de passer d'un matériau diélectrique à un matériau métallique (figure 1.25b). Après nitruration, la partie réelle de la permittivité ( $\epsilon'$ ) du film de TiN devient négative au-dessus de 515 nm et la partie imaginaire de la permittivité ( $\epsilon''$ ) a augmenté significativement.

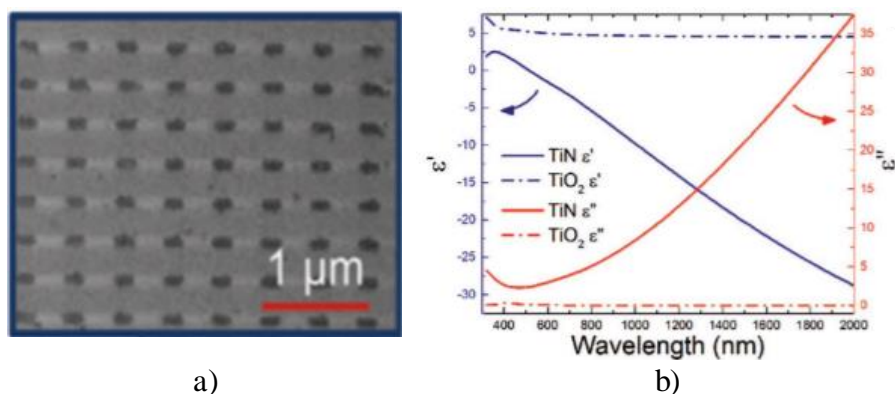


Figure 1.25 : a) Image MEB des structures 2D de nano-bâtonnets de TiN et b) partie réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité des échantillons de  $\text{TiO}_2$  et de TiN (avant et après nitruration) [81]

Les auteurs IR. Howell et al. [78] ont utilisé l'approche sol-gel embossable à base de titane pour réaliser des réseaux de diffraction qui ont été ensuite nitrurés sous gaz ammoniac pour l'obtention de réseaux de diffraction de TiN. Dans cette étude, ils sont partis d'une solution à base d'un précurseur de titane contenant des nanoparticules de dioxyde de titane (phase anatase) de 15 nm de diamètre qu'ils ont venus embosser à l'aide d'un moule de PDMS (polydiméthylsiloxane) (figure 1.26a). Ce moule est constitué d'un réseau périodique de 1 μm dont la profondeur n'est pas mentionnée (figure 1.26b). Il a été appliqué sur l'échantillon après dépôt par *spin-coating* de la solution contenant les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur un substrat de silicium. L'échantillon avec le moule a ensuite été placé sur une plaque chauffante à  $50^\circ\text{C}$  pendant 5 min, après quoi le moule est retiré et un réseau est obtenu à la surface du film mince.

Ce film est ensuite recuit à 500°C pendant 2h, puis nitruré sous ammoniac à 1000°C pendant 6h pour obtenir un réseau de TiN de période 1  $\mu\text{m}$  et de profondeur de 100 nm (figure 1.26b). Comme l'illustre l'image MEB de la figure 1.26c, le réseau de TiN est uniforme et régulier sur une grande surface, ce qui valide la structuration par embossage.

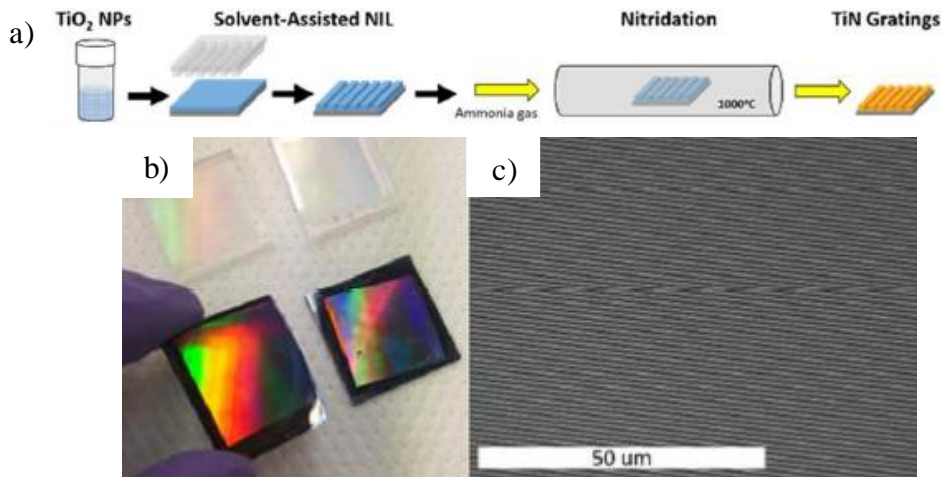


Figure 1.26 : a) Méthode d'élaboration d'un réseau de TiN par embossage et nitruration d'un film aqueux contenant des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , b) Photographie des moules de PDMS utilisés et des réseaux obtenus, c) image MEB du réseau de TiN [78]

Les échantillons ont été caractérisés avant et après nitruration par microscopie électronique à dispersion d'énergie (EDS) (figure 1.27). Avant nitruration, les lignes du réseau sont constituées essentiellement d'atomes de titane et d'atomes d'oxygène attestant la réalisation d'un réseau de  $\text{TiO}_2$  (figure 1.27b, c). La quantité d'azote est quant à elle négligeable (figure 1.27d). Après nitruration, il ne reste plus que quelques traces d'oxygène (figure 1.27g) et la quantité d'atomes d'azote augmente fortement (figure 1.27h), la quantité de titane restant quant à elle similaire à celle mesurée avant nitruration. Ces résultats montrent donc que cette méthode a bien permis l'obtention d'un réseau de nitrure de titane.

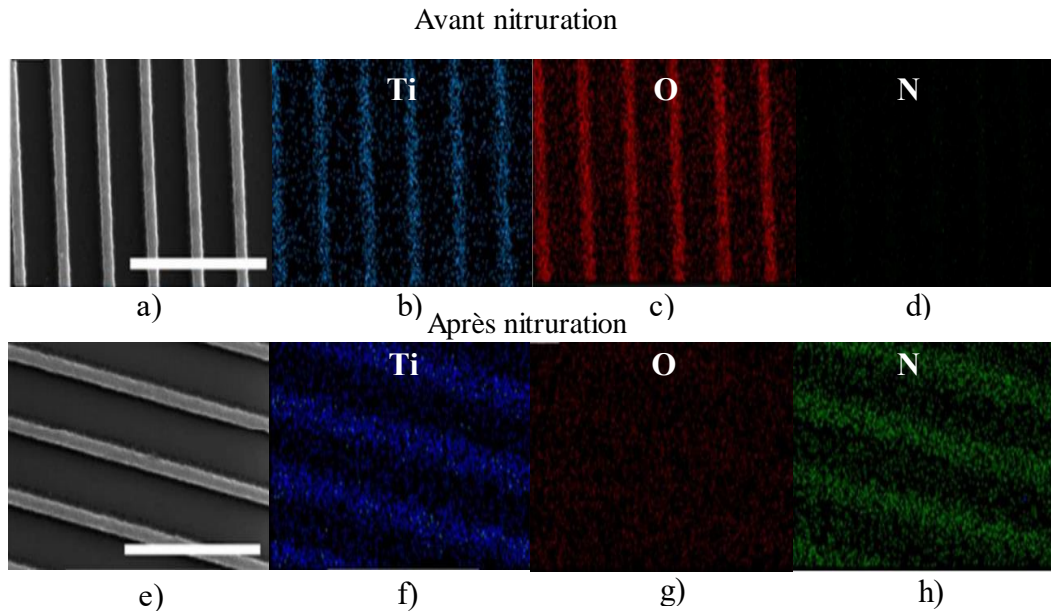


Figure 1.27 : a,e) Images par microscopie à balayage et cartographies des éléments Ti, O et N obtenus par microscopie électronique à dispersion d'énergie (EDS) b-d) avant et f-h) après nitruration [78]

Cette technique a aussi été utilisée au laboratoire Hubert Curien lors de travaux antérieurs à cette thèse [82]. Dans ces travaux, la nitruration a été réalisée par nitruration sur des revêtements de  $\text{TiO}_2$  élaborés par voie sol-gel. L'avantage de la voie sol-gel est de pouvoir structurer le  $\text{TiO}_2$  sans avoir recours à une étape de gravure. Ainsi, les auteurs sont partis d'une solution sol-gel photogravable à base de  $\text{TiO}_2$  dont la formulation sera décrite plus en détail dans le chapitre 2 car il s'agit du même sol-gel que celui utilisé dans le cadre de cette thèse.

Dans un premier temps, les auteurs ont testé l'influence du traitement thermique des couches de  $\text{TiO}_2$  et de la température de nitruration sur des films non structurés. Pour cela, des échantillons de  $\text{TiO}_2$  ont été chauffés à  $110^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  ou  $500^\circ\text{C}$  sous air pendant 15 minutes, puis nitrurés sous flux d'ammoniac à 100 sccm pendant 30 min à  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  ou  $1000^\circ\text{C}$ . Pour comparer les conditions de traitements thermiques (prétraitement et nitruration), les auteurs ont mesuré la résistivité des films (conduisant à leur conductivité) par une méthode 4 pointes (figure 1.28). Les résultats montrent que les échantillons les moins résistifs et donc les plus métalliques sont ceux ayant subi un prétraitement à  $300^\circ\text{C}$  puis nitrurés à  $900^\circ\text{C}$  ou

1000°C. Pour ces conditions, la résistivité des films est de  $600 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  soit une conductivité de  $1,7 \cdot 10^5 \text{ S/m}$ . Cette résistivité est légèrement supérieure à celle du TiN répertorié dans la littérature qui est généralement comprise entre 28 et  $160 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  [83].

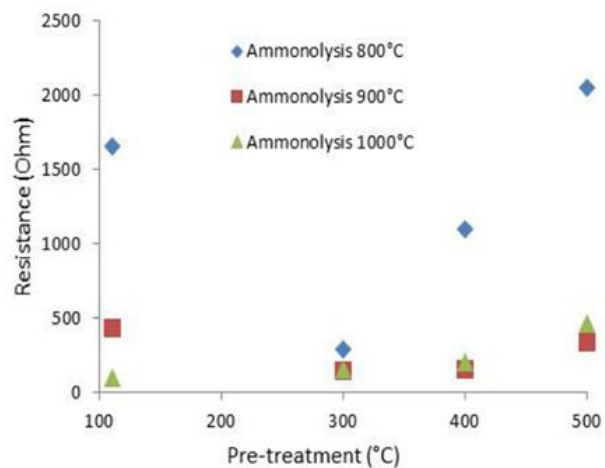


Figure 1.28 : Mesures de résistance par méthode 4 pointes pour différents échantillons nitrurés à 800, 900 et 1000°C en fonction de la température de prétraitement thermique du film de TiO<sub>2</sub> (110, 300, 400 et 500°C) [82]

Pour ces revêtements prétraités à 300°C et nitrurés à des températures de 800 °C, 900 °C et 1000 °C, des analyses complémentaires ont été faites par diffraction des rayons X (figure 1.29). Ces analyses montrent que l'intensité des pics de diffraction augmente avec la température de nitruration, ce comportement étant attribué à l'augmentation de la taille des grains. Celle-ci est estimée à 20 nm à 800°C et à 30 nm à 1000°C. Les angles de diffraction, de 36° (111), 43° (200), 63° (220), 74° (311) et 79° (222), correspondent à ceux caractéristiques du nitrure de titane dans sa forme cubique cfc mais le paramètre de maille déterminé par les auteurs ( $a=0,4210 \text{ nm}$ ) est légèrement plus faible que celui du nitrure de titane stœchiométrique ( $a=0,423 \text{ nm}$ ). Les auteurs ont attribué cette différence à la présence d'oxygène dans le réseau de TiN et ont conclu à la présence d'une phase mixte TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

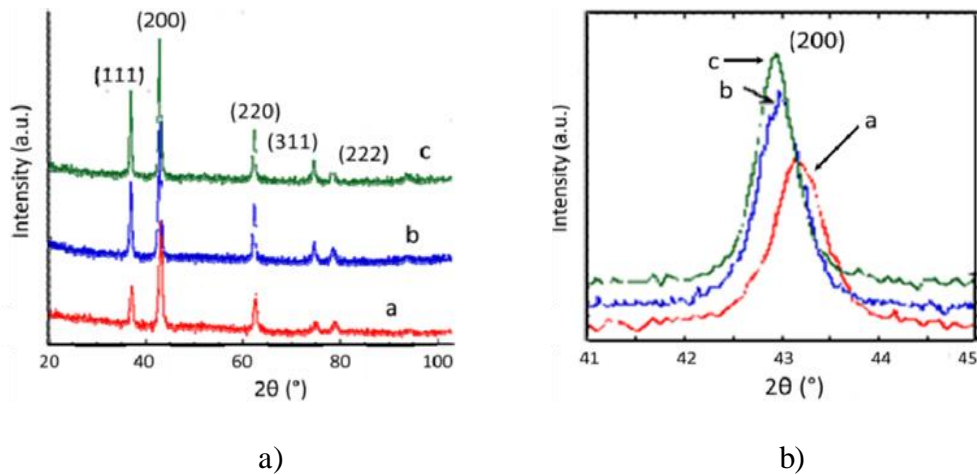


Figure 1.29 : a) Diffractogrammes de rayon X d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  ayant subi un prétraitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  et ayant été nitrurée à a)  $800^\circ\text{C}$ , b)  $900^\circ\text{C}$  et c)  $1000^\circ\text{C}$  [82]

En complément, des mesures ellipsométriques ont été effectuées pour déterminer la permittivité électrique des films prétraités à  $300^\circ\text{C}$  ou  $500^\circ\text{C}$  et nitrurés à  $900^\circ\text{C}$  ou  $1000^\circ\text{C}$ . On constate que la partie réelle ( $\epsilon'$ ) est la plus faible pour l'échantillon prétraité à  $300^\circ\text{C}$  et nitruré à  $900^\circ\text{C}$  (figure 1.30). Cette partie réelle devient négative à partir d'une longueur d'onde de 800 nm, traduisant la présence d'électrons libres dans le matériau et par conséquent son caractère métallique. Dans la littérature, les revêtements de TiN stœchiométriques présentent une partie réelle de la permittivité qui devient négative à partir de 400 nm, ce qui confirme la présence d'une phase mixte  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  dans l'étude décrite ici. L'échantillon prétraité à  $500^\circ\text{C}$  présente quant à lui une permittivité dont la valeur absolue est plus faible que celle des échantillons prétraités à  $300^\circ\text{C}$ , indiquant un caractère métallique moins marqué.

La partie imaginaire de la permittivité est similaire pour les échantillons prétraités à  $300^\circ\text{C}$  et nitrurés à différentes températures, et elle est légèrement plus faible pour l'échantillon prétraité à  $500^\circ\text{C}$ , traduisant une plus faible perte électrique dans cet échantillon. Globalement, il ressort de cette étude que le revêtement semblant le plus approprié pour une application plasmonique est l'échantillon prétraité à  $300^\circ\text{C}$  et nitruré à  $900^\circ\text{C}$ . C'est donc ces conditions qui ont été utilisées pour nitrurer un réseau de diffraction 1D de  $\text{TiO}_2$ .

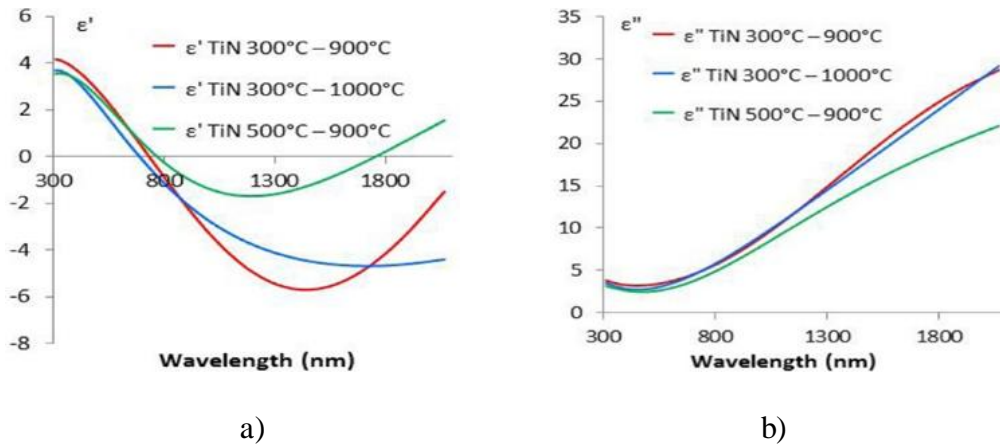


Figure 1.30 : a) Partie réelle ( $\epsilon'$ ) et b) partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité électrique des films minces de  $\text{TiO}_2$  ayant subi un prétraitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  et une nitruration à  $900^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  [82]

Pour réaliser la micro-nanostructuration d'un réseau de diffraction de  $1\ \mu\text{m}$  de période, la solution sol-gel de  $\text{TiO}_2$  photogravable a été déposée par *spin-coating* sur un substrat de silicium, la couche obtenue a une épaisseur d'environ  $350\ \text{nm}$  (figure 1.31a). Après dépôt, un masque d'amplitude avec une période de  $1\ \mu\text{m}$  a été placé sur le film de  $\text{TiO}_2$ . L'échantillon a ensuite été insolé avec une lampe UV émettant à la longueur d'onde  $365\ \text{nm}$  pendant 15 minutes avec une puissance de  $26\ \text{mW}/\text{cm}^2$  pour rendre les zones insolées non solubles dans l'éthanol (figure 1.31b). Après insolation, le masque d'amplitude est retiré puis l'échantillon est développé dans de l'éthanol pendant 1 minute pour obtenir un réseau de diffraction de  $\text{TiO}_2$  avec une période de  $1\ \mu\text{m}$  (figure 1.31c). Une fois les structures réalisées, l'échantillon a été chauffé à  $300^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes et nitruré à  $900^\circ\text{C}$  sous flux d'ammoniac à  $100\ \text{sccm}$  pendant 30 min (figure 1.31d).

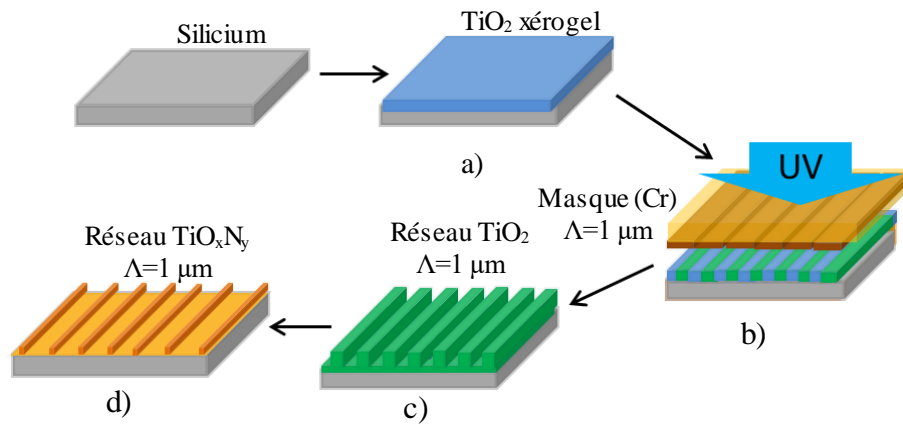


Figure 1.31 : Illustration des étapes d'obtention d'un réseau de diffraction 1D de TiN à partir d'une couche sol-gel de TiO<sub>2</sub> photogravable [84]

La figure 1.32a montre une image macroscopique du réseau obtenu. Le profil du réseau a été caractérisé par microscopie à force atomique après le prétraitement à 300°C (figure 1.32c) et après la nitruration à 900°C (figure 1.32d). Les résultats indiquent une forte diminution de la hauteur du réseau qui passe de 200-250 nm avant nitruration à 80 nm après nitruration (environ 2/3 de retrait) et une augmentation de la rugosité (Ra de 1 nm avant nitruration et 8 nm après nitruration). L'image MEB de la section transverse de l'échantillon nitruré indique également la présence d'une rugosité/porosité importante (figure 1.32c). Cette topographie est attribuée par les auteurs aux changements structurels s'opérant durant la nitruration. De même, sur cette image il est possible d'observer que le réseau présente une morphologie granulaire avec une taille de grains d'environ 30 nm.



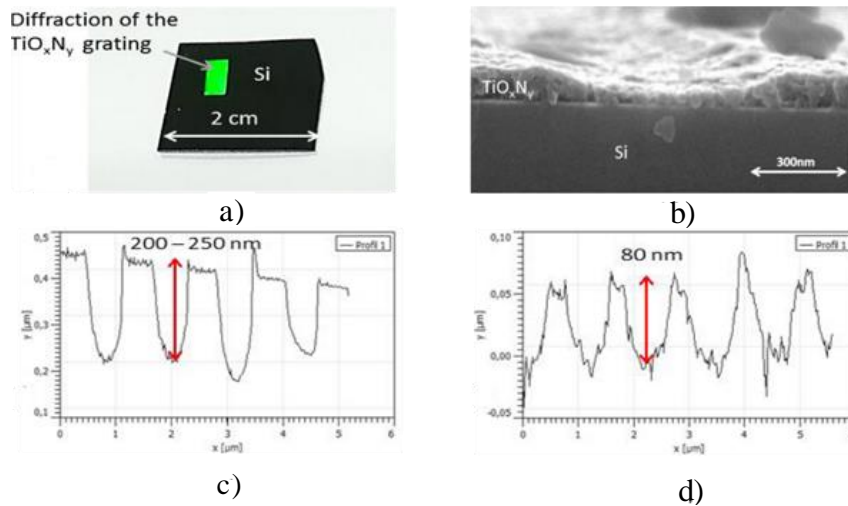


Figure 1.32 : a) Photo du réseau réalisé, b) image de la section transverse du réseau obtenu par microscopie électronique à balayage, profils AFM du réseau c) après pré-traitement à 300°C et d) après nitruration à 900°C [82]

Malgré la rugosité de ce réseau et la présence d'une phase mixte  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , les auteurs ont pu démontrer la nature métallique découlant de cette structuration en mesurant une réponse plasmonique (« creux plasmonique ») aux longueurs d'onde de 1440 nm, 1515 nm et 1590 nm pour des angles d'incidence respectivement de 25°, 30° et 35° avec une polarisation TM (figure 1.33). L'excitation d'un mode plasmon se traduit sur la courbe de réflectance par une absorption localisée de l'onde incidente pour la polarisation TM alors qu'aucune absorption n'est mise en évidence avec la polarisation TE.

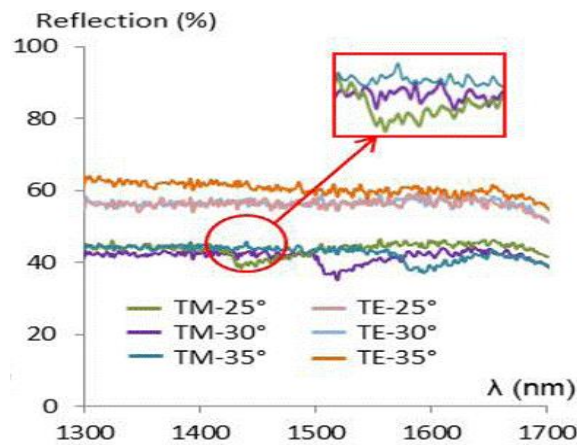


Figure 1.33 : Mesure du spectre de réflectance de l'ordre 0 réfléchi par la structure réalisée lors d'une excitation en modes TE et TM sous une incidence de 25°, 30° et 35° [82]



Le Tableau 1.7 résume les avantages et inconvénients de chaque méthode de micro-nanostructuration du nitrure de titane.

| Méthode de micro-nanostructuration du TiN                                | Avantages   | Inconvénients   |
|--|---|---|
| Top-down   | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Adaptée à des grandes surfaces</li> <li>-Micro-nanostructurations en TiN stœchiométrique possible</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Nombreuses étapes (lithographie et gravure)</li> <li>-Méthodes difficilement adaptables aux substrats non-plans</li> </ul>                                |
| Nituration gazeuse de surfaces micro-nanostructurées de TiO <sub>2</sub> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaptée à des surfaces micro-nanostructurées par lithographie optique</li> <li>-Possibilité de micro-nanostructurer des substrats non-plans</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Haute température de nituration (&gt;800°C)</li> <li>-Temps de traitement long (plusieurs heures)</li> <li>-Forte densification des structures</li> </ul> |

Tableau 1.7 : Comparaison des différentes méthodes permettant l'obtention de surfaces micro-nanostructurées de nitrure de titane

La méthode de nituration gazeuse présente l'avantage de pouvoir micro-nanostructurer des films minces de nitrure de titane sans avoir recours à des étapes de gravures (chimiques ou physiques) en combinant la micro-nanostructuration par lithographie optique de films minces de TiO<sub>2</sub> photosensibles et la nituration gazeuse. Cependant, la température importante (>800°C) et la durée de la nituration (plusieurs heures) limite le développement de cette méthode. A travers cette thèse nous avons pour objectif de développer une méthode de nituration permettant de diminuer le temps de traitement et les contraintes thermiques pouvant être induites dans le substrat en utilisant une nituration gazeuse dans un four RTA (*Rapid Thermal Annealing*). Un four RTA permet, comme nous le verrons dans la suite, de chauffer l'échantillon par flash infra-rouge. Ce traitement thermique particulier permet d'envisager de ne chauffer que la couche mince de TiO<sub>2</sub> sans chauffer le substrat et ainsi envisager, l'utilisation de substrats plastiques.

## Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons décrit les différents procédés de dépôt des couches de TiN et leurs caractérisations (mécaniques, optiques, électriques).

Cette première analyse a déjà permis de mettre en évidence la disparité des valeurs des grandeurs électriques (résistivité/conductivité) et optiques (indices de réfraction et permittivités), entre autres. Nous nous focaliserons essentiellement sur cette dernière propriété dans le cadre de cette thèse puisque nous viserons des applications optiques. En effet, l'état de l'art a démontré que l'indice de réfraction (partie réelle et imaginaire) dépend des procédés mis en œuvre puisqu'il dépend notablement de la rugosité des couches et de leur porosité. Ainsi, l'approche sol-gel introduite brièvement dans ce chapitre, qui permet l'obtention de films minces de TiN à partir du procédé de nitruration de couches de TiO<sub>2</sub> conduit à des couches moins denses (plus poreuses). Il en découle des permittivités différentes de celles obtenues par les procédés sous vide.

Egalement, cette étude de l'état de l'art a permis de positionner les travaux de cette thèse. Il en ressort que le procédé de nitruration de couches de TiO<sub>2</sub> a largement été déployé mais il existe peu de travaux mettant en œuvre ce procédé à partir de couches sol-gel TiO<sub>2</sub>. En outre, sa mise en œuvre concerne majoritairement l'utilisation de fours (chauffage par induction ou résistances) avec des durées de procédés souvent très longues (plusieurs heures).

Concernant la micro-nanostructuration des couches de TiN, l'état de l'art met en évidence une approche classique issue des technologies de la microélectronique (gravure), bien maîtrisées mais qui limite grandement les formes et tailles de substrats.

En conclusion, cette étude permet de positionner les objectifs des travaux de la thèse et d'orienter ces derniers en direction d'une approche sol-gel, procédé dit de chimie douce, qui

reposera sur la nitruration de films de  $\text{TiO}_2$  utilisant un chauffage rapide avec des lampes infra-rouge (RTA).

L'approche sol-gel, grâce au dépôt par voie liquide (spin-coating, dip-coating), devrait permettre d'adresser des applications nouvelles à travers la possibilité de travailler avec des substrats de formes et dimensions non conventionnelles. Un autre point positif de cette approche repose sur le fait qu'elle est compatible avec l'obtention des couches de TiN microstructurées puisque les couches sol-gel  $\text{TiO}_2$  utilisées dans cette thèse sont photosensibles et peuvent être micro-nanostructurées par des procédés de lithographie (optique ou par embossage NIL).

## Références

- [1] H.A. Wriedt et J.L. Murray, « The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 8, n°4, p. 378-388, 1987.
- [2] E. Galvanetto, F. P. Galliano, F. Borgioli, U. Bardi et A. Lavacchi, « XRD and XPS study on reactive plasma sprayed titanium-titanium nitride coatings », *Thin Solid Films*, vol. 384, n°2, p. 223-229, 2001.
- [3] S. T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.
- [4] C. Jiménez et M. Langlet, « Formation of TiN by nitridation of TiO<sub>2</sub> films deposited by ultrasonically assisted sol-gel technique », *Surf. Coat. Tech.*, vol. 68-69, p. 249-252, 1994.
- [5] D. B. Marshall, T. Noma et A. G. Evans, « A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratios using Knoop indentation measurements », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, n° 10, p. c175-c176, 1982.
- [6] G. Leyi, Z. Wei, Z. Jing et H. Songling, « Mechanics analysis and simulation of material Brinell hardness measurement », *Measurement*, vol. 44, n° 10, p. 2129-2137, 2011.
- [7] S. R. L. Iii, R. J. Gettings, W. S. L. Jr, et J.-F. Song, « Rockwell Hardness-A method-dependent standard reference material », *NCSL International 1999*.
- [8] A. Ribeiro Franco Jr, G. Pintaúde, A. Sinatora, C.E. Pinedo et A. P. Tschiptschin, « The use of a Vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and Vickers hardness », *Mater. Res.*, vol. 7, n° 3, p. 483-491, 2004.
- [9] H.-E. Cheng et Y.-W. Wen, « Correlation between process parameters, microstructure and hardness of titanium nitride films by chemical vapor deposition », *Surf. Coat. Tech.*, vol. 179, n° 1, p. 103-109, 2004.
- [10] H. Kashani, M. Heydarzadeh Sohi et H. Kaypour, « Microstructural and physical properties of titanium nitride coatings produced by CVD process », *Mater. Sci. Eng : A*, vol. 286, n° 2, p. 324-330, 2000.
- [11] S. Grosso, L. Latu-Romain, G. Berthomé, G. Renou, T. Le Coz et M. Mantel, « Titanium and titanium nitride thin films grown by dc reactive magnetron sputtering Physical Vapor Deposition in a continuous mode on stainless steel wires: Chemical, morphological and structural investigations », *Surf. Coat. Tech.*, vol. 324, p. 318-327, 2017.
- [12] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson et H. T. G. Hentzell, « Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: Morphology and structure », *Thin Solid Films*, vol. 105, n° 4, p. 367-384, 1983.
- [13] B. A. Latella, B. K. Gan, K. E. Davies, D. R. McKenzie et D. G. McCulloch, « Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics », *Surf. Coat. Tech.*, vol. 200, n° 11, p. 3605-3611, 2006.
- [14] Z. Peng, H. Miao, L. Qi, S. Yang et C. Liu, « Hard and wear-resistant titanium nitride coatings for cemented carbide cutting tools by pulsed high energy density plasma », *Acta Mater.*, vol. 51, n° 11, p. 3085-3094, 2003.

- [15] M. Ben Daia, P. Aubert, S. Labdi, C. Sant, F. A. Sadi et Ph. Houdy « Nanoindentation investigation of Ti/TiN multilayers films », *Int. J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 11, p. 7753-7757, 2000.
- [16] C. Kainz, N. Schalk, M. Tkadletz, C. Mitterer et C. Czettl, « Microstructure and mechanical properties of CVD TiN/TiBN multilayer coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol.370, p. 311-319, 2019.
- [17] A. Issariyapat, P. Visuttiptikul, T. Song, J. Umeda, M. Qian et K. Kondoh, « Strength-ductility improvement of extruded Ti-(N) materials using pure Ti powder with high nitrogen solution », *Mater. Sci. Eng. : A*, vol. 779, p. 139136 (1-9), 2020
- [18] B. O. Johansson, J. -E. Sundgren, J. E. Greene, A. Rockett et S. A. Barnett, « Growth and properties of single crystal TiN films deposited by reactive magnetron sputtering », *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*, vol. 3, n° 2, p. 303-307, 1985.
- [19] D. Sosnin, D. Kudryashov et A. Mozharov, « Investigation of electrical and optical properties of low temperature titanium nitride grown by rf-magnetron sputtering », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 917, p. 052025, 2017.
- [20] A. Kavitha, R. Kannan, P. Sreedhara Reddy et S. Rajashabala, « The effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of Titanium Nitride (TiN) thin films prepared by DC magnetron sputtering with supported discharge », *J Mater Sci: Mater. Electron*, vol. 27, n° 10, p. 10427-10434, 2016.
- [21] S. R. Kurtz et R.G. Gordon, « Chemical vapor deposition of titanium nitride at low temperatures », *Thin Solid Films*, vol. 140, n°2, p. 277-290, 1986.
- [22] J.-E. Sundgren, « Structure and properties of TiN coatings », *Thin Solid Films*, vol. 128, n° 1, p. 21-44, 1985
- [23] A. F. Mayadas et M. Shatzkes, « Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 4, p. 1382-1389, 1970.
- [24] P. S. Liu, T. F. Li et C. Fu, « Relationship between electrical resistivity and porosity for porous metals », *Mat. Sci. Eng. : A*, vol. 268, n° 1, p. 208-215, 1999.
- [25] H. Von Seefeld, N. W. Cheung, M. Maenpaa et M.-A. Nicolet, « Investigation of titanium-nitride layers for solar-cell contacts », *IEEE Trans. Electron. Devices*, vol. 27, n° 4, p. 873-876, 1980.
- [26] N. Arshi, J. Lu, Y. K. Joo, C. G. Lee, J. H. Yoon et F. Ahmed, « Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 134, n° 2, p. 839-844, 2012.
- [27] M. D. Lyutaya et O. P. Kulik, « Chemical properties of nitrides of some transition metals », *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 9, n°10, p. 821-826, 1970.
- [28] D. Amari, H. Khireddine, Y. Khelfaoui et N. Saoula, « Adhesion and corrosion of Ti, TiN and TiCrN films deposits on AISI 316L in SBF solution », *Defect Diffus. Forum*, vol. 397, p. 39-50, 2019.
- [29] C. Liu, A. Leyland, Q. Bi et A. Matthews, « Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings », *Surf. Coat. Techn.*, vol. 141, n° 2-3, p. 164-173, 2001.

- [30] Z. Su, G. He, Q. Meng, Y. Li et X. Tian, « Corrosion mechanism investigation of TiN/Ti coating and TC4 alloy for aircraft compressor application », *Chinese J. Aeronaut.*, vol. 33, n° 6, p. 1824-1836, 2020.
- [31] H-Y. Chen et F-H. Lu, « Oxidation behavior of titanium nitride films », *J. Vac. Sci. Tech. A*, vol. 23, n° 1006, p. 1006-1009, 2005
- [32] H. Van Bui, A. W. Groenland, A. A. I. Aarnink, R. A. M. Wolters, J. Schmitz et A. Y. Kovalgin, « Growth kinetics and oxidation mechanism of ALD TiN thin films monitored by in situ spectroscopic ellipsometry », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 3, p. H214-H220, 2011.
- [33] Ph. Roquiny, F. Bodart, et G. Terwagne, « Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C », *Surf. Coat. Techn.*, vol. 116-119, p. 278-283, 1999.
- [34] W-P. Guo, R. Mishra, C-W. Cheng, B-H. Wu, L-J. Chen, M-T. Lin et S. Guo, « Titanium nitride epitaxial films as a plasmonic material platform: alternative to gold », *ACS Photonics*, vol. 6, n° 8, p. 1848-1854, 2019.
- [35] J. Lafait, J.-M. Behaghel, S. Berthier et J. Rivory, « Surfaces sélectives rugueuses de nitrure de titane : propriétés optiques et modélisation », *J. Phys., Colloq.*, vol. 42, n° C1, p. 133-145, 1981.
- [36] H. Guo, W. Chen, Y. Shan, W. Wang, Z. Zhang et J. Jia, « Microstructures and properties of titanium nitride films prepared by pulsed laser deposition at different substrate temperatures », *App. Surf. Sci.*, vol. 357, p. 473-478, 2015.
- [37] E. Shkondin, T. Repän, O. Takayama et A. V. Lavrinenko, « High aspect ratio titanium nitride trench structures as plasmonic biosensor », *Opt. Mater. Express*, vol. 7, n° 11, p. 4171-4182, 2017.
- [38] H. Reddy, U. Guler, Z. Kudyshev, A. V. Kildishev, V. M. Shalaev et A. Boltasseva, « Temperature-dependent optical properties of plasmonic titanium nitride thin films », *ACS Photonics*, vol. 4, n° 6, p. 1413-1420, 2017.
- [39] K. C. Maurya, V. M. Shalaev, A. Boltasseva et B. Saha, « Reduced optical losses in refractory plasmonic titanium nitride thin films deposited with molecular beam epitaxy », *Opt. Mater. Express*, vol. 10, n° 10, p. 2679-2692, 2020.
- [40] P. Patsalas, N. Kalfagiannis et S. Kassavetis, « Optical properties and plasmonic performance of titanium nitride », *Materials*, vol. 8, n° 6, p. 3128-3154, 2015.
- [41] A. D. Kirshenbaum, J. A. Cahill et A. V. Grosse, « The density of liquid silver from its melting point to its normal boiling point 2450°K », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24, n° 3, p. 333-336, 1962.
- [42] P. Mulvaney, « Not All That's Gold Does Glitter », *MRS Bulletin*, vol. 26, n° 12, p. 1009-1014, 2012.
- [43] G. V. Naik, J. L. Schroeder, X. Ni, A. V. Kildishev, T. D. Sands et A. Boltasseva, « Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths », *Opt. Mater. Express*, vol. 2, n° 4, p. 478-489, 2012.
- [44] G. V. Naik, V. M. Shalaev et A. Boltasseva, « Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 24, p. 3264-3294, 2013.

- [45] G. V. Naik, J. Kim et A. Boltasseva, « Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range [invited] », *Opt. Mater. Express*, vol. 1, n°6, p. 1090-1099, 2011.
- [46] N. Kinsey, A. A. Syed, D. Courtwright, C. DeVault, C. E. Bonner, V. I. Gavrilenko, V. M. Shalaev, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland et A. Boltasseva, « Effective third-order nonlinearities in metallic refractory titanium nitride thin films », *Opt. Mater. Express*, vol. 5, n°11, p. 2395-2403, 2015.
- [47] B. M. Moshtaghioun, D. Gómez-García et A. Domínguez-Rodríguez, « Spark plasma sintering of titanium nitride in nitrogen: Does it affect the sinterability and the mechanical properties? », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n°4, p. 1190-1196, 2018.
- [48] M. Stoehr, C.-S. Shin, I. Petrov et J. E. Greene, « Raman scattering from  $\text{TiN}_x$  ( $0.67 \leq x \leq 1.00$ ) single crystals grown on MgO (001) », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 8, p. 083503, 2011.
- [49] W. Spengler, R. Kaiser, A. N. Christensen et G. Müller-Vogt, « Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN », *Phys. Rev. B*, vol. 17, n° 3, p. 1095-1101, 1978.
- [50] R. Chowdhury, R. D. Vispute, K. Jagannadham et J. Narayan, « Characteristics of titanium nitride films grown by pulsed laser deposition », *J. Mater. Res.*, vol. 11, n° 6, p. 1458-1469, 1996.
- [51] M. Stoehr, C.-S. Shin, I. Petrov et J. E. Greene, « Raman scattering from epitaxial  $\text{TaN}_x$  ( $0.94 \leq x \leq 1.37$ ) layers grown on MgO (001) », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n°12, p. 123509, 2007.
- [52] M. Stoehr, C.-S. Shin, I. Petrov et J. E. Greene, « Raman scattering from  $\text{TiN}_x$  ( $0.67 \leq x \leq 1.00$ ) single crystals grown on MgO (001) », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 8, p. 083503, 2011.
- [53] K. Sudheendra, S. Kumar, Y. Krishnan, P. Kumar, S. Ahmed et S. Bhowmik, « Effect of TiN-deposition on adhesion characteristics of aluminium », *Surf. Eng.*, vol. 35, n° 6, p. 476-482, 2019.
- [54] D. Rasic, R. Sachan, M. F. Chisholm, J. Prate et J. Narayan, « Room temperature growth of epitaxial titanium nitride films by pulsed laser deposition », *Crystal Growth Des.*, vol. 17, n° 12, p. 6634-6640, 2017.
- [55] J-W. Liang, K-H. Li, C. H. Kang, L. Braic, A. E. Kiss, N. C. Zoita, T. K. Ng et B. S. Oo « Characterization of epitaxial titanium nitride mediated single-crystal nickel oxide grown on MgO-(100) and Si-(100) », *AIP Advances*, vol. 10, n° 6, p. 065318, 2020.
- [56] E. Santecchia, A. M. S. Hamouda, F. Musharavati, E. Zalnezhad, M. Cabibbo et S. Spigarelli, « Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 9, p. 10349-10379, 2015.
- [57] S. Shahidi, B. Moazzenchi et M. Ghoranneviss, « A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 71, n° 3, p. 2015.
- [58] P. Patsalas, C. Charitidis et S. Logothetidis, « The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films », *Surf. Coat. Tech.*, vol. 125, n° 1, p. 335-340, 2000.

- [59] B. Navinšek, P. Panjan et I. Milošev, « Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures », *Surf. Coat. Tech*, vol. 97, n° 1-3, p. 182-191, 1997.
- [60] S. Reinke, M. Kuhr et W. Kulisch, « Investigation of stress and adhesion of cubic boron nitride films », *Diam. Rel. Mat.*, vol. 5, n° 3, p. 508-513, 1996.
- [61] H. Holleck et V. Schier, « Multilayer PVD coatings for wear protection », *Surf. Coat. Tech*, vol. 76-77, p. 328-336, 1995.
- [62] J. R. Creighton et P. Ho, « Introduction to chemical vapor deposition (CVD) », *Chem. Vap. Deposition*, vol. 2, p. 1-22, 2001.
- [63] M. H. Staia, B. Lewis, J. Cawley et T. Hudson, « Chemical vapour deposition of TiN on stainless steel », *Surf. Coat. Tech*, vol. 76-77, p. 231-236, 1995.
- [64] C.-C. Jiang, T. Goto et T. Hirai, « Non-stoichiometry of titanium nitride plates prepared by chemical vapour deposition », *J. Alloys Comp.*, vol. 190, n° 2, p. 197-200, 1993.
- [65] I. P. Parkin et G. S. Elwin, « Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium nitride and oxynitride films on glass from reaction of  $VCl_4$  with  $NH_3$  », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 12, p. 3120-3124, 2001.
- [66] Y. G. Roman et A. P. M. Adriaansen, « Aluminium nitride films made by low pressure chemical vapour deposition: Preparation and properties », *Thin Solid Films*, vol. 169, n° 2, p. 241-248, 1989.
- [67] M. J. Almond, C. E. Jenkins, D. A. Rice et C. A. Yates, « Chemical vapour deposition: a matrix isolation study of precursor compounds and reaction intermediates in the formation of cadmium telluride and gallium nitride », *J. Mol. Struct.*, vol. 222, n° 1, p. 219-233, 1990.
- [68] L. Atagi, J. Samuels, D. Smith et D. Hoffman, « Plasma enhanced chemical vapour deposition of zirconium nitride thin films », *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 410, p. 289-294, 1996.
- [69] M. J. Hakim, J. M. Blocher, H. E. Hinterman et L. H. Hall, « Chemical vapour deposition of hafnium nitride and hafnium carbide on tungsten wires », *Chem. Vap. Deposition*, 1975,
- [70] K. Kamiya, T. Yoko et M. Bessho, « Nitridation of  $TiO_2$  fibres prepared by the sol-gel method », *J. Mater. Sci.*, vol. 22, n° 3, p. 937-941, 1987.
- [71] K. Kohno, « Nitridation of the sol-gel derived  $TiO_2$  coating films and the infrared ray reflection », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, n° 3, p. 658-660, 1992.
- [72] J. Zhang, A. L. Hector, S. Soulé, Q. Zhang et X. Zhao, « Effects of ammonolysis and of sol-gel titanium oxide nitride coating on carbon fibers for use in flexible supercapacitors », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 12, p. 5208-5216, 2018.
- [73] R. P. Vitiello, J. M. Macak, A. Ghicov, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick et P. Schmuki, « N-Doping of anodic  $TiO_2$  nanotubes using heat treatment in ammonia », *Electrochem. Commun.*, vol. 8, n°4, p. 544-548, 2006.
- [74] B. J. Tan, Y. Xiao, F. S. Galasso et S. L. Suib, « Thermodynamic analysis and synthesis of zirconium nitride by thermal nitridation of sol-gel zirconium oxide », *Chem. Mater.*, vol. 6, n° 7, p. 918-926, 1994.



- [75] G. Paniconi, Z. Stoeva, R. I. Smith, P. C. Dippo, B. L. Gallagher et D. H. Gregory, «Synthesis, stoichiometry and thermal stability of  $Zn_3N_2$  powders prepared by ammonolysis reactions », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 1, p. 158-165, 2008.
- [76] S. Hassan, A. L. Hector et A. Kalaji, « Sol-gel processing of silicon nitride films from  $Si(NHMe)_4$  and ammonia », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 17, p. 6370-6374, 2011.
- [77] M. Wei, H. Wei, Z. Dong, Y. Chen, J. Bu, J. Lin, Y. Yu, Y. Wei, Y. Cui et R. Wang, «Composition, microstructure and SERS properties of titanium nitride thin film prepared via nitridation of sol-gel derived titania thin films », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 48, n° 4, p. 578-585, 2017.
- [78] I. R. Howell, B. Giroire, A. Garcia, S. Li, C. Aymonier et J. J. Watkins, « Fabrication of plasmonic TiN nanostructures by nitridation of nanoimprinted  $TiO_2$  nanoparticles », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 6, p. 1399-1406, 2018.
- [79] A. Fuertes, « Synthetic approaches in oxynitride chemistry », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 51, p. 63-70, 2018.
- [80] S. Bagheri, C. M. Zgrabik, T. Gissibl, A. Tittl, F. Sterl, R. Walter, S. De Zuani, A. Berrier, T. Stauden, G. Richter, E.L. Hu et H. Giessen « Large-area fabrication of TiN nanoantenna arrays for refractory plasmonics in the mid-infrared by femtosecond direct laser writing and interference lithography », *Opt. Mat. Express*, vol. 5, n° 11, p. 2625-2633, 2015.
- [81] U. Guler, D. Zemlyanov, J. Kim, Z. Wang, R. Chandrasekar, X. Meng, E. Stach, A. V. Kildishev, V. M. Shalaev et A. Boltasseva « Plasmonic titanium nitride nanostructures via nitridation of nanopatterned titanium dioxide », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 5, n° 7, p. 1600717, 2017.
- [82] L. Berthod, V. Gâté, M. Bichotte, M. Langlet, F. Vocanson, C. Jimenez, D. Jamon, I. Verrier, C. Veillas, O. Parriaux et Y. Jurlin « Direct fabrication of a metal-like TiN-based plasmonic grating using nitridation of a photo-patternable  $TiO_2$  sol-gel film », *Opt. Mater. Express*, vol. 6, n° 8, p. 2508-2520, 2016.
- [83] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, G. Abadias, D.V. Bellas, Ch. Lekka et E. Lidorikis, « Conductive nitrides: growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics », *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, vol. 123, p. 1-55, 2018.
- [84] L. Berthod, thèse de doctorat « La photolithographie cylindrique sur revêtement sol-gel photogravable », Université Jean Monnet, 2017.

# Chapitre 2

## Micro-nanostructuration des couches $\text{TiO}_2$ obtenues par la voie sol-gel

### Introduction

Dans ce chapitre, nous allons introduire tout d'abord la voie sol-gel qui sera l'approche utilisée pour l'obtention de couches minces au cours de cette thèse. Cette méthode s'est développée dans les dernières décennies, car elle permet l'obtention de multiples matériaux sous la forme entre autres de fibres, de nanoparticules, de monolithes, et de couches minces. De même, elle peut conduire à une grande variété de matériaux céramiques de type  $\text{TiO}_2$  [1],  $\text{ZrO}_2$  [2],  $\text{ZnO}$  [3],  $\text{SiO}_2$  [4],  $\text{HfO}_2$  [5]... Cette méthode présente plusieurs avantages : elle se déroule à température ambiante, elle ne nécessite pas de gaz à hautes pressions ou des équipements complexes comme cela est nécessaire pour le dépôt de couches par des méthodes sous vide comme la voie physique (PVD) ou la voie chimique (CVD). De plus, cette technique est adaptée aux substrats plans ou avec des géométries non-conventionnelles, mais aussi à des substrats de grand taille (de quelques centimètres jusqu'à quelques mètres carrés).

Dans ce chapitre, une formulation de sol-gel photosensible à base de précurseur de titane, mise au point au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) à Grenoble, sera présentée et utilisée. Par la suite, une étude sur des couches photosensibles et non photosensibles sera réalisée, puis l'évolution des propriétés optiques des couches ainsi que des épaisseurs obtenues sera étudiée en fonction de la température de traitement thermique.

En exploitant la propriété photosensible de ce sol-gel, des micro-nanostructurations seront réalisées au Laboratoire Hubert Curien sur des substrats plans ou non (tubes) par différentes techniques de lithographie, tels que le masque d'amplitude, l'écriture directe laser et la lithographie colloïdale.

Finalement, une application dans le domaine optique sera visée, notamment la fabrication d'un dispositif optique diélectrique (réseau résonant) permettant une résonance dans le domaine de l'infrarouge sera démontrée. Cette application se basera sur les différentes propriétés des couches sol-gel non-photosensibles pour la fabrication d'une couche guide d'onde, et des couches photosensibles pour la fabrication d'un réseau de diffraction. Un dispositif optique diélectrique (réseau résonant) présentant une résonance dans l'infrarouge sera modélisé, fabriqué et étudié sur un substrat plan et sur un substrat cylindrique. L'objectif sera de montrer les différentes applications de ce sol-gel et la possibilité d'obtenir des dispositifs optiques diélectriques (réseau résonant) par cette approche chimique.

# **1. Exploitation d'une solution sol-gel photosensible à base d'un précurseur de titane**

## **1.1. Introduction à la voie sol-gel**

L'intérêt de la voie sol-gel conduisant à des céramiques ou à des verres est apparu au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle avec les études d'Ebelmen et Graham sur la synthèse de gels de silice. Ainsi en 1845, Ebelmen a obtenu du verre solide à partir de l'exposition atmosphérique du silane produit par  $\text{SiCl}_4$  dans l'éthanol, après une réaction de polymérisation inorganique [6]. En 1864, Graham a développé une méthode pour transformer l'acide silicique en une substance gélatineuse de silice immiscible dans l'eau et a utilisé le terme sol-gel pour une première fois [7]. Ces premières études sur la méthode sol-gel ont permis le développement d'une nouvelle génération de matériaux.

Le procédé sol-gel (solution-gélification) consiste donc en la transformation d'une solution liquide (sol) en un matériau gélatineux (gel). Le sol peut être constitué d'une suspension stable de particules colloïdales de diamètre compris entre 1 et 1000 nm, ou de molécules/oligomères solubles, dans un liquide [6]. Le gel est constitué d'un réseau tridimensionnel d'oxyde dissout dans un liquide ou solvant avec une viscosité croissante avec l'avancée de la gélification. Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration par « chimie douce », c'est-à-dire que la transformation du sol en gel repose sur des mécanismes réactionnels qui se déroulent à température ambiante et à pression atmosphérique, généralement.

L'approche sol-gel permet l'obtention de différents matériaux tels que des verres, des céramiques, des composés hybrides organiques-inorganiques, avec une grande variété de mises en forme telles que des couches minces, des matériaux massifs, des fibres, des aérogels, des nano-particules (figure 2.1).

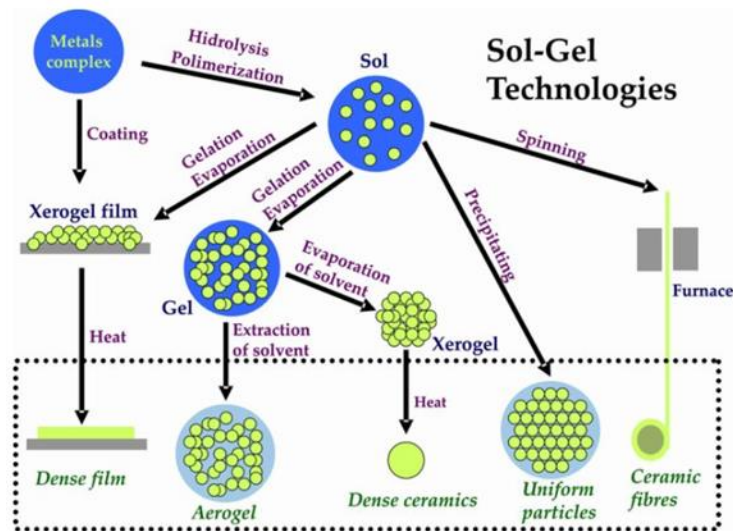


Figure 2.1 : Elaboration de matériaux par la voie sol-gel [8]

La synthèse du sol nécessite plusieurs constituants : un précurseur, un solvant, de l'eau et un catalyseur. Parmi les précurseurs, généralement organométalliques, les plus utilisés sont les alcoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  (avec M un métal ou métalloïde (Si, Ti, Zr...) et R un radical alkyl). L'alcoxyde va être dilué dans un solvant (généralement un alcool) ou dans un mélange de solvants, de l'eau et souvent un catalyseur (acide ou basique) en fonction du matériau attendu. Le sol est obtenu à partir des réactions se déroulant entre ces divers constituants.

La première étape est la réaction d'hydrolyse (figure 2.2). Le précurseur organométallique réagit avec l'eau de la solution. Les radicaux R étant substitués par de l'hydrogène, il se forme des liaisons M-OH conduisant à des composés partiellement hydrolysés.

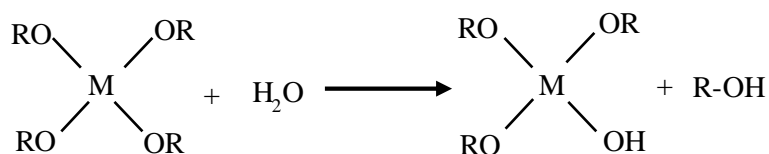


Figure 2.2 : Réaction d'hydrolyse

La réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupements OR par des OH selon la quantité d'eau et de catalyseur présents dans la solution.

La deuxième étape consiste en une réaction de (poly)condensation (ou polymérisation inorganique) : les composés partiellement hydrolysés (issus de la réaction d'hydrolyse précédente) réagissent entre eux ou avec des précurseurs non-hydrolysés. Si la condensation conduit à la libération d'une molécule d'alcool, il s'agira d'une réaction d'alcoxolation (figure 2.3).

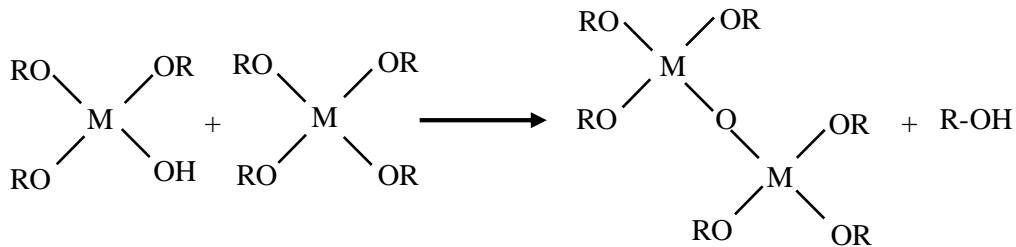


Figure 2.3 : Réaction d'alcoxolation

Si une molécule d'eau est libérée, il s'agira d'une réaction d'oxolation (figure 2.4). Les dimères formés vont ensuite évoluer en larges chaînes polymériques conduisant à l'obtention d'un gel. Le gel résultant est constitué par un réseau tridimensionnel d'alcoxydes entourés par le solvant et liés par des liaisons de Van der Waals.

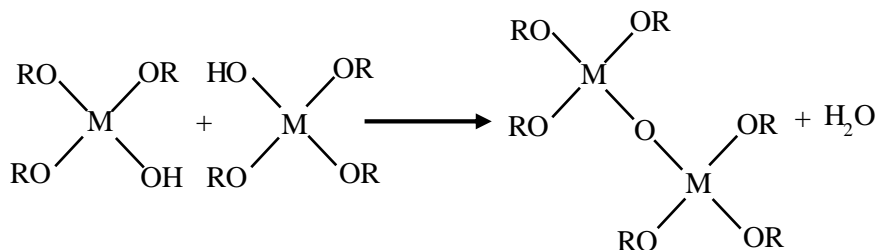


Figure 2.4 : Réaction d'oxolation

Les réactions précédentes se déroulent à température ambiante ; elles peuvent être réversibles et activables thermiquement ou sélectivement dans un sens, privilégié par l'addition d'un catalyseur. L'utilisation des catalyseurs tels que l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) favorise la réaction d'hydrolyse tandis les catalyseurs basiques tels que l'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) favorisent celles de polymérisation.

Certains alcoxydes métalliques (en particuliers ceux de titane et de zirconium) étant très réactifs, cela conduit à des réactions rapides et difficiles à contrôler, en produisant ainsi un précipité d'oxydes métalliques  $MO_x$  insoluble dans les solvants. Afin de réduire leur réactivité, l'ajout d'un agent chélatant (ou encore agent complexant ou ligand) est nécessaire. Cet agent induit la formation d'un complexe avec le cation métallique du précurseur, ce qui conduit à des sols stables. Il existe plusieurs familles de complexants tels que les  $\beta$ -dicétones (figure 2.5a) et les  $\beta$ -cétoesters (figure 2.5b).

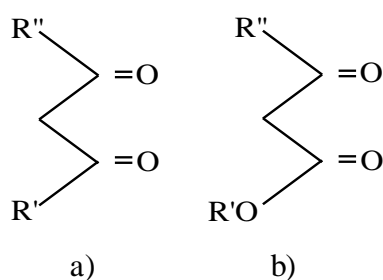


Figure 2.5 : a)  $\beta$ -dicétones et b)  $\beta$ - cétoesters

Au cours de cette thèse nous utiliserons comme agent complexant les  $\beta$ -dicétones qui sont des molécules capables de présenter une double fonction énol ou cétone par tautomérisme (migration d'un atome d'hydrogène accompagné d'un changement de localisation d'une double liaison) ; cela conduit à une transformation réversible du groupe fonctionnel énol en cétone (figure 2.6).

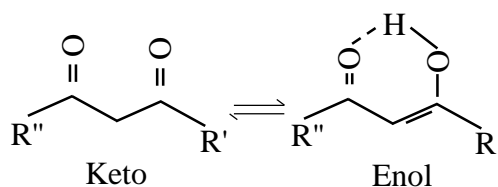


Figure 2.6 : Tautomérisme des  $\beta$ -dicétones

La réaction de complexation entre l'agent complexant ( $\beta$ -dicétones) et le précurseur alcoxyde est représentée figure 2.7. La structure cyclique complexée est généralement stable, ce qui réduit la réactivité de l'alcoxyde et favorise l'obtention d'un sol stable.

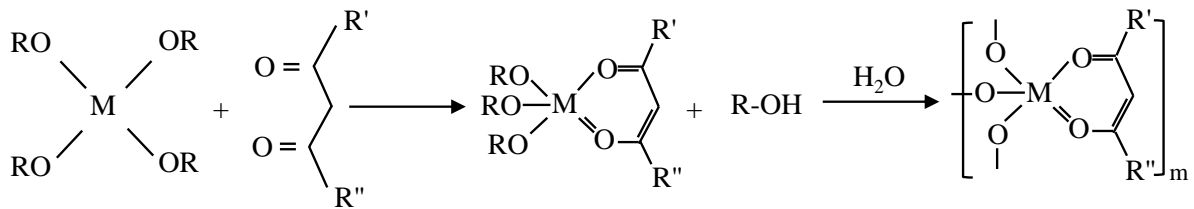


Figure 2.7 : Réaction de complexation d'un alcoxyde avec un ligand  $\beta$ -dicétone

Pour résumer, l'approche sol-gel présente de nombreux avantages listés ci-dessous [6,7] :

- Le sol-gel est un procédé simple à mettre en œuvre.
- Cette méthode s'effectue à basse température, voire à température ambiante.
- Les précurseurs utilisés sont généralement de haute pureté, ce qui contribue à la pureté du matériau final.
- Il est possible d'obtenir des matériaux sous plusieurs formes (fibres, céramiques, ...)
- sans usinage ou fusion.
- La méthode sol-gel permet de déposer des couches minces sur des substrats de grandes tailles avec des géométries non conventionnelles.
- Le sol-gel est une méthode à coûts réduits car elle ne nécessite pas notamment d'appareillages sophistiqués.

Mais l'approche sol-gel présente également des limitations :

- Le sol-gel étant hautement sensible aux variations de température et à l'humidité relative de l'environnement, l'élaboration et le stockage sont recommandés voire nécessaires dans une salle à température et humidité contrôlées.
- Certains précurseurs sont chers et sensibles à l'humidité



- Une étape de stabilisation, voire de densification thermique des couches minces sol-gel, est généralement nécessaire à l'issue de la gélification, mais le traitement thermique peut induire des fissures ou des contraintes selon la température.
- Les couches obtenues par cette voie présentent des épaisseurs faibles de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres, ce qui est parfois une limitation pour certaines applications.

Au cours de cette thèse, un sol-gel à base d'un précurseur de titane photosensible aux UV sera utilisé et sa formulation est décrite par la suite.

## 1.2. Formulation sol-gel photosensible

De nombreux sol-gels photosensibles ont été développés conduisant à des surfaces microstructurées lorsque des couches minces sont insolées sélectivement. Plusieurs auteurs ont démontré l'obtention de surfaces microstructurées d'oxydes métalliques comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9],  $\text{SiO}_2$  [10],  $\text{ZrO}_2$  [11],  $\text{TiO}_2$  [12] et  $\text{ZnO}$  [13].

La formulation à base de titane utilisée au cours de cette thèse a été développée au sein du Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique (LMGP) à Grenoble [12]. La formulation met en œuvre un précurseur organométallique de titane, l'isopropoxyde de titane (TIPT), et un agent chélatant, le benzoylacetone (BzAc), tous les deux représentés sur la figure 2.8

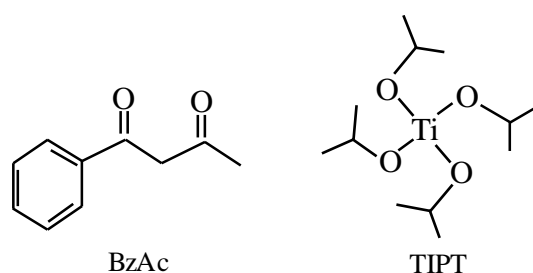


Figure 2.8 : Représentation schématique du benzoylacetone (BzAc) et de l'isopropoxyde de titane (TIPT)

La synthèse de ce sol-gel est obtenue par la combinaison de deux sols distincts présentant des réactivités différentes. L'élaboration du sol débute par la préparation d'une première solution nommée « solution mère ». Cette solution est composée de TIPT (Sigma Aldrich, >97%), d'eau (H<sub>2</sub>O ultrapure), de butanol (BuOH, Acros organics, 99%) et d'acide chlorhydrique (HCl, Roth, 37%). La solution a une composition molaire en TIPT/H<sub>2</sub>O/BuOH/HCl de 1/0,82/0,13/23,9.

La deuxième solution nommée « solution fille » est constituée de TIPT et de BzAc (Sigma Aldrich, 99%) dissous dans du méthanol (MeOH, Aldrich, >99%). La solution fille a une composition molaire en TIPT/BzAc/MeOH de 1/0,75/20,4. Ensuite, la solution mère et la solution fille sont mélangées, le sol obtenu présentant une concentration en TIPT de 0,5 M et un ratio molaire TIPT/BzAc de 0,6.

La réaction de complexation du TIPT avec le BzAc a lieu lors du mélange des solutions mère et fille. Cette réaction est très importante dans cette formulation, les liaisons C=O du BzAc réagissant avec le TIPT pour former un « anneau chélaté » (figure 2.9). Le complexe TIPT/BzAc résultant donne la propriété photosensible du sol-gel et il permet aussi d'obtenir un sol très stable au cours du temps car la réactivité du précurseur TIPT est fortement réduite.

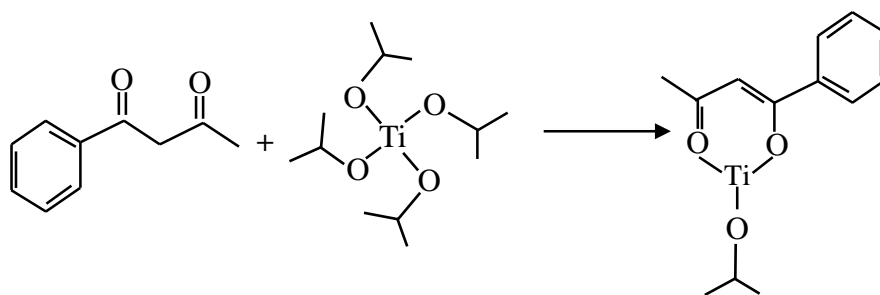


Figure 2.9 : Réaction de complexation TIPT/BzAc

La formation du complexe peut être observée par spectroscopie d'absorption dans la région UV-Visible (figure 2.10a). Le complexe TIPT/BzAc absorbe la lumière UV à une

longueur d'onde de 365 nm. Lorsque la couche est illuminée à cette longueur d'onde, l'absorbance du complexe diminue au cours du temps, ce qui indique sa dégradation partielle.

S. Briche et al. [12] ont caractérisé par spectroscopie infrarouge un film xérogel issu de cette formulation (figure 2.10b). Avant l'illumination UV, nous pouvons observer que la plupart des bandes mesurées sur les films apparaissent entre 2000  $\text{cm}^{-1}$  et 275  $\text{cm}^{-1}$ . Trois régions spectrales sont particulièrement intéressantes pour notre sujet. Les bandes qui apparaissent entre 900  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  décrivent les vibrations caractéristiques des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti de l'oxo-polymère de titane formé par voie sol-gel (figure 2.2 et figure 2.3). La seconde région intéressante, est celle comprise entre 1150  $\text{cm}^{-1}$  et 1050  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes étant attribuées au butanol utilisé dans la solution mère. Le butanol a une faible volatilité et donc il reste prisonnier dans le film après le dépôt à température ambiante en l'absence d'un traitement thermique à haute température. La troisième région est comprise entre 1600  $\text{cm}^{-1}$  et 1480  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont caractéristiques du complexe TIPT/BzAc [14], la bande située à 1595  $\text{cm}^{-1}$  étant attribuée aux vibrations C=O, la bande située à 1560  $\text{cm}^{-1}$  étant caractéristique des vibrations du groupe phényle du complexe TIPT/BzAc, la bande située à 1520  $\text{cm}^{-1}$  étant attribuée aux vibrations C=C et la bande située à 1485  $\text{cm}^{-1}$  étant caractéristique des vibrations C-H et C=O (figure 2.10b).

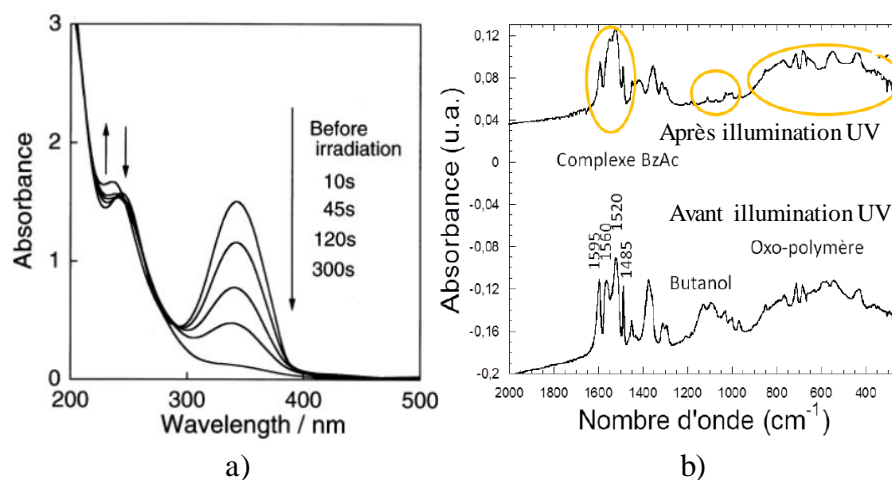


Figure 2.10 : a) Spectre d'absorption UV/visible du BzAc [13] et b) spectre infrarouge d'une couche sol-gel complexée avec du BzAc [12]

Après l'insolation UV, le spectre infrarouge de la couche change, comme nous pouvons l'observer dans la figure 2.10b. Les bandes situées à  $1595\text{ cm}^{-1}$ ,  $1560\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520\text{ cm}^{-1}$  et  $1485\text{ cm}^{-1}$  disparaissent après insolation : le complexe TIPT/BzAc a été partiellement décomposé et transformé en carbonates et carboxylates, lesquels sont insolubles dans l'éthanol, en créant ainsi un contraste de solubilité entre les zones illuminées (zones d'intérêts) et non illuminées.

### 1.3. Méthodes de dépôt

Dans cette thèse nous allons utiliser deux techniques de dépôt, décrites ci-après.

#### - Dip-coating (ou trempage-retrait) :

La méthode de « *dip-coating* » consiste à immerger un substrat à une vitesse constante dans un réservoir rempli avec la solution à déposer. Le substrat reste immergé dans la solution pendant un temps déterminé pour garantir un mouillage complet dans la solution. Finalement le substrat est tiré vers le haut : l'excès de solution est alors évacué de la surface et évaporé, ce qui conduit ainsi à la formation d'un film mince (figure 2.11).

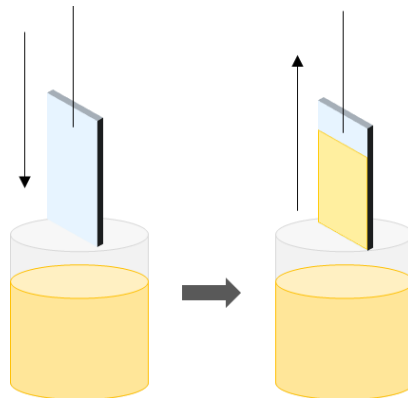


Figure 2.11 : Méthode de *dip-coating* ou trempage-retrait

Cette méthode nécessite un contrôle minutieux des différents paramètres afin d'obtenir une couche homogène avec une épaisseur constante sur le substrat. Ces paramètres sont la vitesse de dépôt, la viscosité et la tension superficielle de la solution ainsi que des paramètres tels que l'humidité de l'air et la température ambiante [15].

L'épaisseur ( $h$ ) des couches obtenues par *dip-coating* peut être estimée par l'équation proposée par Landau-Levich (eq. 2.1).

$$h = \frac{c(\eta u_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6}(\rho g)^{1/2}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

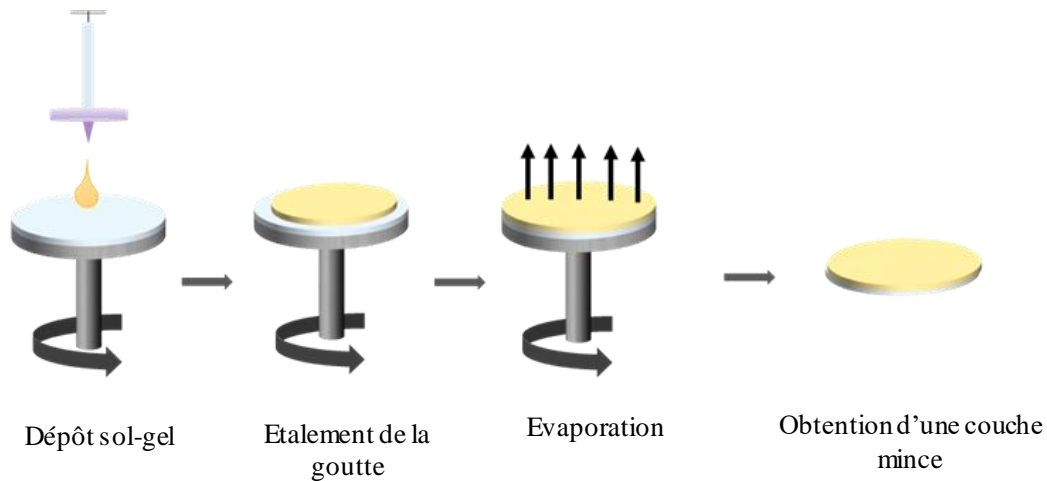
Dans cette équation :  $h$  est l'épaisseur de la couche,  $c$  est le rayon de courbure du ménisque qui se forme entre le substrat et la solution,  $u_0$  est la vitesse de retrait du substrat de la solution,  $\eta$  est la viscosité de la solution,  $g$  est la constante gravitationnelle,  $\rho$  est la densité de la solution et  $\gamma_{LV}$  est le facteur de Landau-Levich.

Un des avantages de cette méthode est la possibilité de déposer des couches sur des substrats plans et non-conventionnels comme la surface d'un cylindre ou l'intérieur d'un tube. Il est aussi possible de déposer sur des substrats de taille variable allant de quelques centimètres carrés à quelques mètres carrés.

Au cours de cette thèse, la méthode de *dip-coating* sera utilisée sur des substrats cylindriques, permettant d'obtenir une épaisseur du film d'environ 250 nm lorsqu'une vitesse de tirage de 7 cm/mn est utilisée.

#### **- Spin-coating (ou enduction centrifuge) :**

La méthode de « *spin-coating* » consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur un substrat. La couche mince s'obtient lors de la rotation du spin-coater à une vitesse constante, la goutte s'étalant grâce à la force centrifuge en donnant ainsi une couche mince (figure 2.12).



*Figure 2.12 : Etapes de la méthode de spin-coating pour l'obtention d'une couche mince*

L'épaisseur de la couche déposée par *spin-coating* peut être contrôlée via l'utilisation d'une solution avec une viscosité connue et une vitesse de rotation fixée. Meyerhofer et al. [16] ont proposé un modèle permettant d'estimer l'épaisseur  $h$  d'une couche déposée par *spin-coating* (Eq. 2.2).

$$h = \left( \frac{3\eta e}{2(1-c)\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Où  $h$  est l'épaisseur de la couche,  $c$  est la concentration initiale du soluté,  $\eta$  la viscosité de la solution,  $e$  la vitesse d'évaporation du solvant,  $\rho$  la densité de la solution et  $\omega$  la vitesse de rotation.

#### 1.4. Micro-nanostructuration par insolation sélective

La photolithographie est une technique permettant à travers plusieurs opérations d'insolation de transférer une image (généralement présente sur un masque) vers une couche mince déposée par *spin-coating* ou dip-coating. Cette technique est très utilisée dans la fabrication des composants micro-électroniques. Elle consiste à déposer une fine couche de résine photosensible sur un substrat. Cette couche est ensuite exposée à une source lumineuse (rayonnement ultraviolet, UV) à travers un masque optique présentant des zones opaques et

transparentes et reproduisant ainsi les motifs à graver. Les motifs sont ensuite révélés dans une solution chimique ou développeur, ce qui permet une reproduction des motifs du masque en négatif ou en positif selon le type de résine utilisée. Dans une résine à tonalité positive, les zones insolées subissent des modifications chimiques avec la lumière UV : les zones insolées vont être dissoutes dans le développeur (figure 2.13a). La résine à tonalité négative fonctionne de façon opposée : lorsque la résine négative est exposée à la lumière le matériau polymérise et devient insoluble dans le développeur (figure 2.13b).

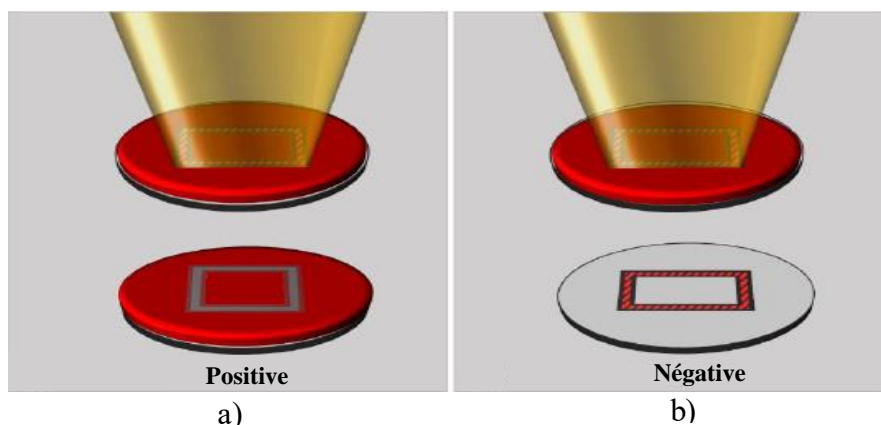


Figure 2.13 : a) Résine à tonalité positive et b) résine à tonalité négative utilisées pour la micro et nanostructuration [17]

Plusieurs techniques de lithographie optique utilisent ce principe pour la réalisation des motifs. Ces techniques peuvent être classées en mode contact, mode proximité et en mode projection (figure 2.14).

Dans la **lithographie par contact**, le masque est placé contre la résine à insoler. Cette méthode présente quelques désavantages comme l'usure du masque.

Dans la **lithographie en mode proximité**, le masque dit, d'amplitude présentant des zones opaques aux UV (généralement du chrome) est positionné au-dessus de la résine sans nécessairement entrer en contact avec elle. La résine est alors insolée par des rayons UV, en révélant un contraste de polymérisation entre zones insolées et non-insolées.

Cette technique de lithographie optique est aussi utilisée en intercalant une lentille entre le masque et la résine. La lentille permet de réduire la taille des motifs du masque projeté sur la résine. La technique est alors appelée lithographie optique par projection.

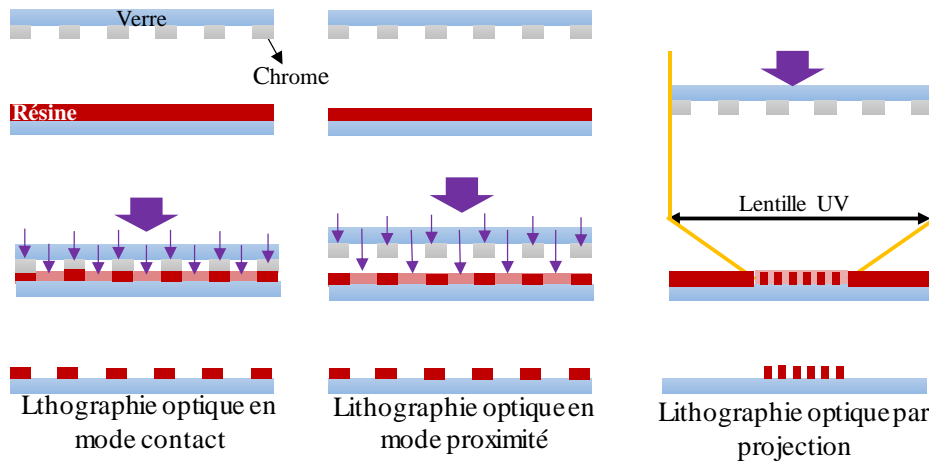


Figure 2.14 : Principe de la lithographie en mode contact, proximité et par projection [18]

Il existe aussi la **lithographie sans masque**. Dans cette méthode, appelée écriture directe (laser beam lithography), les motifs sont dessinés directement par le faisceau balayant la résine déposée sur le substrat (figure 2.15).

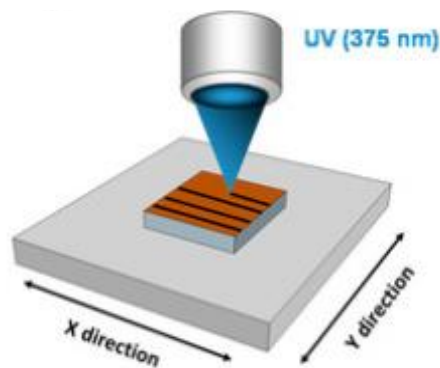


Figure 2.15 : Principe de la photolithographie par écriture directe [19]

L'avantage de cette technologie est de pouvoir écrire des réseaux sur de grandes dimensions ( $\sim m^2$ ). En revanche, les définitions (résolution spatiale) qu'il est possible d'atteindre descendent difficilement en dessous de  $0,6 \mu m$  car elles sont limitées par la taille du



faisceau et la diffraction associée à la longueur d'onde utilisée. Selon la dimension du substrat, le temps d'écriture peut varier de quelques minutes jusqu'à quelques heures.

A l'échelle nanométrique la **lithographie colloïdale** est fréquemment utilisée. Cette méthode consiste à déposer sur la couche de résine photosensible une monocouche de microsphères qui agiront comme des micro-lentilles. Après l'insolation et le développement, des motifs variés tels que des triangles, des cylindres, des trèfles ..., peuvent être obtenus selon l'angle d'insolation [20], comme illustré sur la figure 2.16. La figure 2.16a montre des motifs nanométriques triangulaires obtenus par la méthode de lithographie colloïdale avec un angle d'insolation de  $10^\circ$ . Pour un angle d'insolation de  $26^\circ$  (figure 2.16b) les motifs évoluent. De plus, changer l'axe d'insolation de la lampe permet l'obtention de motifs un peu plus complexes comme des trèfles (figure 2.16c). Une insolation à un angle de  $25^\circ$  en faisant tourner l'échantillon autour de l'axe vertical à une vitesse constante permet l'obtention de petits cylindres (figure 2.16d).

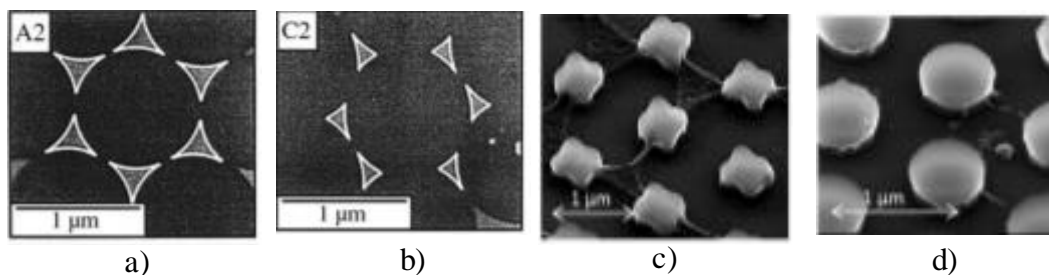


Figure 2.16 : Motifs nanométriques obtenus par la méthode de lithographie colloïdale à différents angles d'insolation a)  $10^\circ$ , b)  $26^\circ$ , c)  $20^\circ$  avec insolation à 4 axes et d)  $25^\circ$  en rotation continue [20, 21]

Il est possible de réduire la taille des motifs en diminuant le diamètre des microsphères. Cette technique présente quelques avantages comme un faible coût, une micro-nanostructuration sur des substrats plans et non plans, ainsi que sur des grandes surfaces.

Les techniques détaillées précédemment sont compatibles avec le sol-gel photosensible décrit dans ce chapitre et seront utilisées par la suite dans cette thèse.

Il existe d'autres techniques de micro-nanostructuration par insolation sélective telles que la lithographie interférométrique, mais cette technique n'a pas été utilisée dans cette thèse bien qu'elle soit aussi compatible avec la formulation sol-gel décrite dans ce chapitre.

## **2. Contrôle et maîtrise de l'épaisseur des couches**

Dans cette section de chapitre, nous allons étudier le contrôle et la maîtrise de l'épaisseur des couches minces obtenues avec le sol-gel décrit dans § 1.2. L'épaisseur des couches minces de  $\text{TiO}_2$  est liée à la température de traitement thermique des couches. Selon la température de traitement thermique de la couche, il est possible d'obtenir des phases cristallines différentes.

Nous allons d'abord introduire les différentes phases cristallines du  $\text{TiO}_2$  et leur influence avec la température de traitement thermique. Après nous allons étudier l'influence de la température de traitement thermique sur l'épaisseur et les différentes propriétés optiques des couches minces obtenues avec le sol-gel décrit dans § 1.2.

### **2.1. Phases cristallines du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )**

Chaque phase présente une structure cristalline différente avec des propriétés particulières.

La brookite est une phase cristalline du  $\text{TiO}_2$  assez rare en raison de sa faible stabilité thermodynamique. La figure 2.17a illustre sa structure cristalline orthorhombique. La phase brookite du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a dernièrement été utilisée avec des nanotubes de carbone à parois multiples (comme électrode) pour améliorer la capacité des batteries au lithium [22].

La phase anatase est une phase cristalline métastable généralement obtenue à une température de  $500^\circ\text{C}$  ou plus (sous 1 atm) [23] et présentant une structure tétraédrique (figure

2.17b) [24]. Le  $\text{TiO}_2$  anatase est couramment utilisé pour des applications en photocatalyse sous lumière ultraviolette (UV) [25].

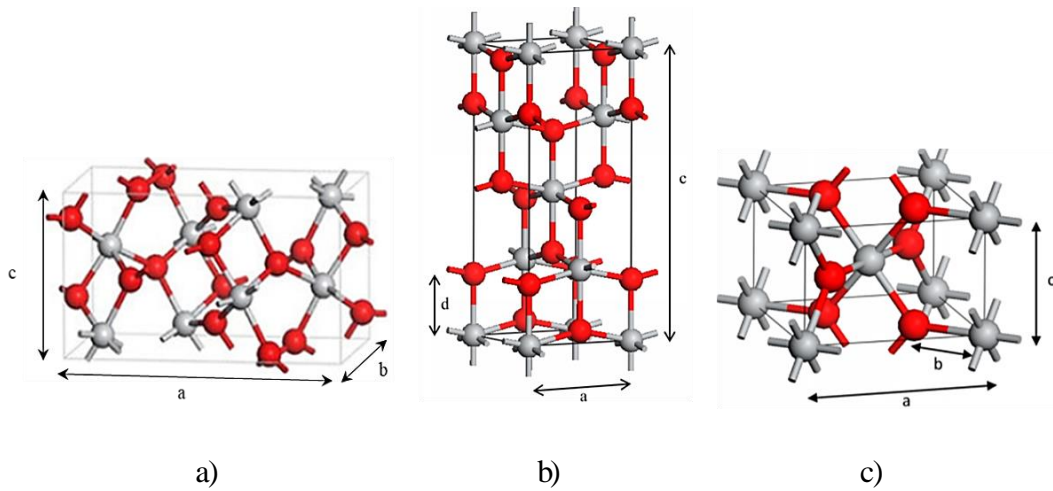


Figure 2.17 : Mailles élémentaire des phases cristallines du  $\text{TiO}_2$  a) brookite, b) anatase et c) rutile [26]

Le rutile est la phase thermodynamiquement la plus stable du  $\text{TiO}_2$ . Cette phase s'obtient à haute température (au-delà de  $800^\circ\text{C}$ , 1 atm) [27] et forme une structure cristalline tétragonale compacte (figure 2.17c). Le tableau 2.1 résume les principales caractéristiques des phases cristallines du dioxyde de titane.

|                                       | <b>Brookite</b>             | <b>Anatase</b>        | <b>Rutile</b>        |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| Structure cristalline                 | Orthorhombique              | Tétraédrique allongée | Tétragonale compacte |
| Paramètres de maille ( $\text{\AA}$ ) | a=9,166<br>b=5,14 et c=5,54 | a=b=3,782 et c=9,502  | a=b=4,593 et c=2,958 |
| Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )   | 4,17                        | 3,894                 | 4,250                |
| Bande interdite (eV)                  | 3,3                         | 3,21                  | 3,00                 |

Tableau 2.1 : Caractéristiques des phases cristallines du  $\text{TiO}_2$

Il existe plusieurs techniques de caractérisation (nous pouvons citer par exemple la diffraction à rayons X et la spectroscopie Raman) permettant de différencier les phases cristallines du dioxyde de titane. La technique la plus utilisée au cours de cette thèse sera la spectroscopie Raman. Le principe de cette technique a été expliqué dans le chapitre 1. Les

spectres Raman caractéristiques des différentes phases cristallines du  $\text{TiO}_2$  sont donnés dans la figure 2.18a pour la brookite et la figure 2.18b pour l'anatase (en rouge) et le rutile (en noir).

Le tableau 2.2 résume les vibrations et les décalages Raman obtenus pour les trois phases.

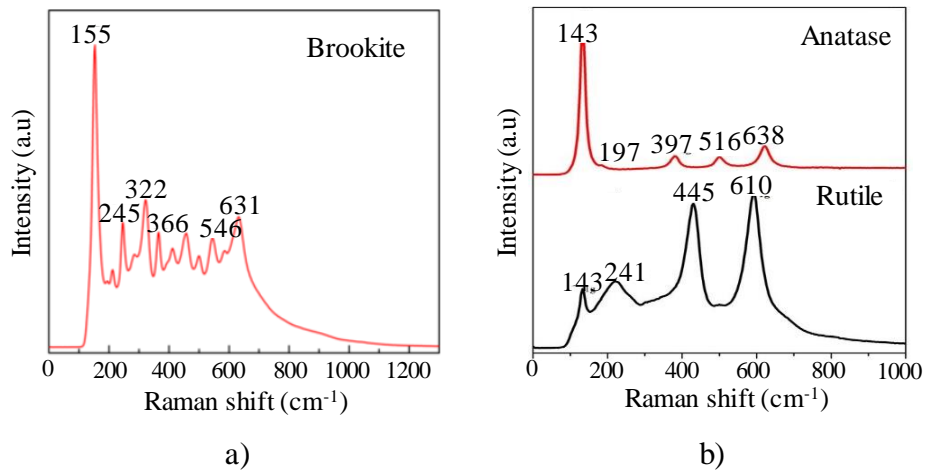


Figure 2.18 : Spectres Raman a) de la phases brookite [28] et b) des phases anatase et rutile  $\text{TiO}_2$  [29]

| Brookite                            |                        | Anatase                             |                        | Rutile                              |                        |
|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Décalage Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la vibration | Décalage Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la vibration | Décalage Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Nature de la vibration |
| 155                                 | $A_{1g}$               | 143                                 | $E_g$                  | 143                                 | $B_{1g}$               |
| 245                                 | $A_{1g}$               | 197                                 | $E_g$                  | 241                                 | $E_g$                  |
| 322                                 | $B_{1g}$               | 397                                 | $B_{1g}$               | 445                                 | $E_g$                  |
| 366                                 | $B_{2g}$               | 516                                 | $A_{1g}$               | 610                                 | $A_{1g}$               |
| 546                                 | $B_{3g}$               | 638                                 | $E_g$                  |                                     |                        |
| 631                                 | $A_{1g}$               |                                     |                        |                                     |                        |

Tableau 2.2 : Vibrations caractéristiques des phases brookite, anatase et rutile

## 2.2. Propriétés des couches photosensibles

Les substrats ont été nettoyés et les couches minces ont été élaborées dans la salle blanche du laboratoire Hubert Curien sur la plateforme « Nano Saint-Etienne » à une température et une humidité contrôlée respectivement de 25°C et 50%.

Le substrat utilisé pour le dépôt des couches photosensibles est du verre sodocalcique de dimension 1,5x1,5 cm<sup>2</sup>. Avant dépôt, le substrat a été nettoyé dans la « wet bench », une station de nettoyage à ultrasons composée de trois bacs respectivement d'acétone, d'éthanol et d'eau ultrapure. Après immersion successive dans ces trois bacs, le substrat a été séché sous un flux d'azote gazeux.

Le sol utilisé dans cette étude est celui décrit § 1.2. Il a été déposé par spin-coating. Une étude de l'épaisseur de la couche en fonction de la vitesse de rotation a été réalisée. Les vitesses testées ont été de 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 et 6000 tr/min. Cette étude a été aussi réalisée à différentes températures de traitement thermique (avec pas des traitements, de 90°C, de 110°C et de 300°C) pendant 90 minutes.

La figure 2.19 illustre les photos des échantillons obtenus en transmission (T) et en réflexion (R). Nous pouvons observer que, selon la température de traitement thermique et la vitesse de dépôt, les couches changent de couleur.. Ce comportement est attribué à des effets d'interférences optiques conditionnés par l'épaisseur des couches. Ces couleurs d'interférences nous permettent ainsi d'apprécier l'uniformité des couches. D'après leur aspect visuel, les couches ne présentent pas de fissures. En dessous de 250°C, les couches sont sous forme de « xérogel », elles sont non cristallisées et sont photogravables. Au-dessus de 250°C, elles deviennent non-photogravables.

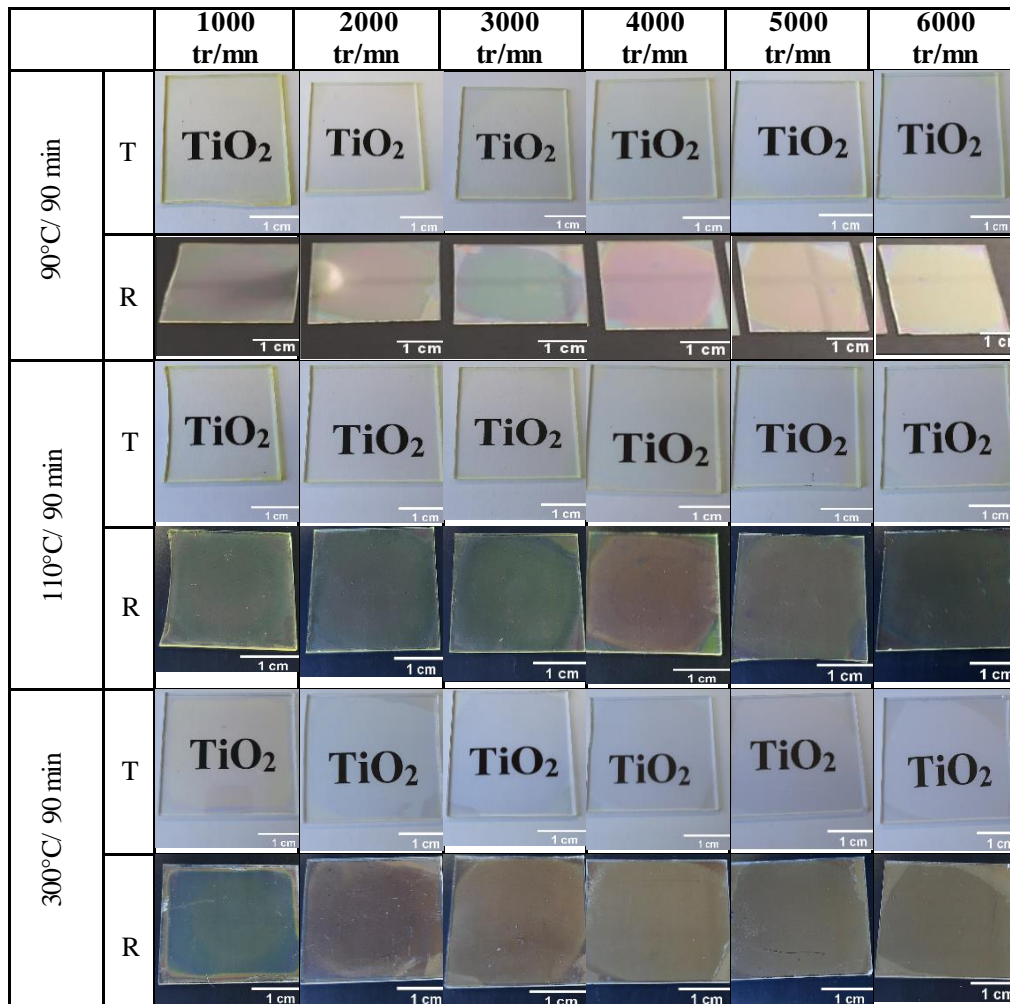


Figure 2.19 : Photo des échantillons déposés à différentes vitesses et recuits à différentes températures

La mesure de l'épaisseur a été réalisée à l'aide d'un profilomètre de contact avec une incertitude de  $\pm 10$  nm. L'appareil utilisé est un profilomètre DekTak XT de la marque Bruker. La figure 2.20 montre les variations d'épaisseur en fonction de la température de traitement thermique et des vitesses de dépôt. L'épaisseur des couches diminue avec l'augmentation de la vitesse de dépôt (environ 750 nm à une vitesse de dépôt de 1000 tr/mn et environ 300 nm à une vitesse de dépôt de 6000 tr/mn pour une couche sans traitement thermique), conformément à l'éq. 2.2 montrant que l'épaisseur et la vitesse de dépôt sont inversement proportionnelles. Par ailleurs, l'épaisseur diminue lorsque la température de traitement thermique augmente. Cette tendance est attribuée à l'évaporation des solvants volatils, comme l'alcool qui entoure le réseau

organique de la couche xérogel, et à la densification progressive de la couche, i.e. une activation thermique du processus de densification.

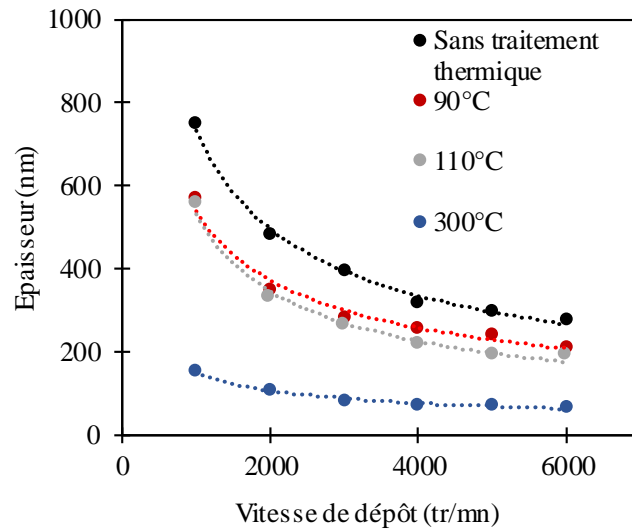


Figure 2.20 : Epaisseur des couches xérogel déposées à différentes vitesses et recuites à différentes températures

Les équations des courbes de tendance ont été obtenues en utilisant le logiciel Microsoft Excel, permettant d'associer l'épaisseur à la vitesse de rotation en fonction de la température de traitement thermique. Ces équations sont données dans le tableau 2.3 avec Y qui correspond à l'épaisseur et x à la vitesse de rotation du spin-coater.

| Condition                 | Equation de la ligne de tendance | Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> ) |
|---------------------------|----------------------------------|--|
| Sans traitement thermique | $Y=35737x^{-0.563}$              | 0.9914                                       |
| 90°C (90 minutes)         | $Y=21062x^{-0.531}$              | 0.9786                                       |
| 110°C (90 minutes)        | $Y=37517x^{-0.616}$              | 0.9822                                       |
| 300°C (90 minutes)        | $Y=4024.1x^{-0.476}$             | 0.9794                                       |

Tableau 2.3 : Equation de la courbe de tendance de l'épaisseur en fonction de la vitesse de dépôt pour différentes températures de traitement thermique

Les coefficients de corrélation sont proches de 1, montrant une évolution convergente des épaisseurs. En utilisant cette méthode, nous pouvons donc estimer l'épaisseur d'une couche en fonction de la vitesse de rotation et de la température de traitement thermique.

L'état amorphe ou cristallin des couches recuites à différentes températures a été analysé par spectroscopie Raman (mesure réalisée avec LabRam ARAMIS, avec une source laser HeNe ( $\lambda=633$  nm) (figure 2.21). La figure 2.21a révèle quelques bandes à faibles décalages Raman qui correspondent au substrat de verre. A hauts décalages Raman, on observe des bandes qui correspondent aux composants organiques, notamment le BzAc (bandes qui traduisent la photosensibilité des films). Ces bandes ont aussi été observées par Oda et al. [30] sur des couches sol-gel à base du précurseur de titane complexé avec le benzoylacetone. Les bandes à  $1601$  et  $1005$   $\text{cm}^{-1}$  ont été attribués par les auteurs aux modes de vibration du groupe phényle du BzAc et les signaux à  $1302$  et  $1315$   $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration symétrique des doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  qui composent le groupe phényle du BzAc.

Ces bandes sont encore observées après traitement à  $110^\circ\text{C}$ . C'est pour cela qu'un traitement thermique de pré-stabilisation à  $110^\circ\text{C}$  sera appliqué sur la couche xérogel avant sa micro-nanostructuration afin d'en conserver la photosensibilité.

Les pics correspondant aux vibrations du BzAc disparaissent après traitement à  $300^\circ\text{C}$  (figure 2.21b) indiquant la décomposition totale du complexe TIPT/BzAc. A cette température, la perte de photosensibilité des couches a lieu. Il est nécessaire de préciser que les bandes de  $\text{TiO}_2$  n'apparaissent pas dans ce spectre car la couche n'est pas cristallisée à cette température de traitement thermique.



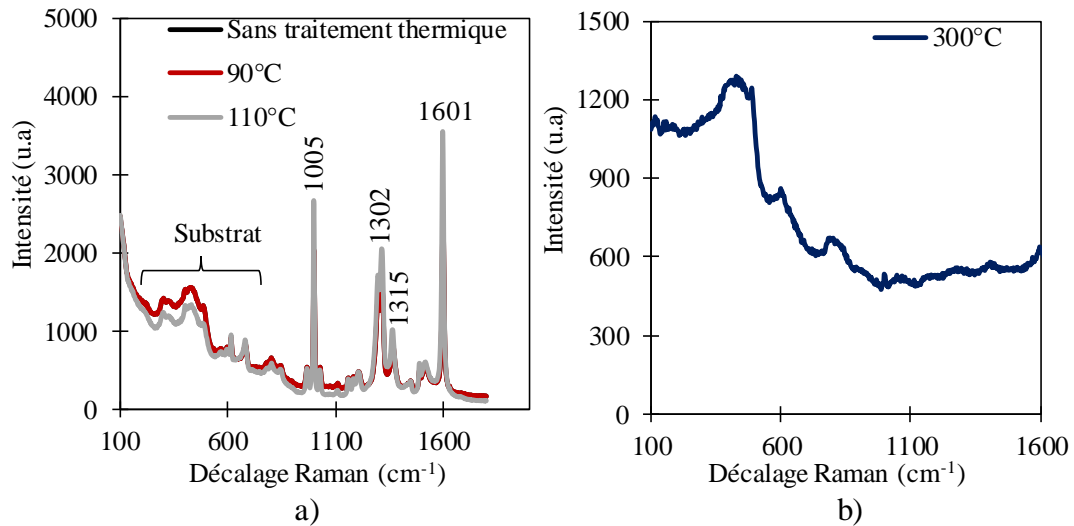


Figure 2.21 : Spectres Raman de couches xérogel sans traitement thermique (spectre noir superposé au spectre rouge) et traitées à 90°C (spectre rouge), à 110°C (spectre gris) et à 300°C (spectre bleu) pendant 90 min

Les propriétés optiques des couches ont aussi été étudiées par spectroscopie UV-visible et proche infrarouge (spectromètre Cary 7000 de la compagnie Agilent Technologies), et notamment leur pourcentage de transmittance. Comme le montre la figure 2.22, les couches xérogel sans traitement thermique et avec traitement thermique à 90°C et 110°C sont hautement transparentes dans la région visible-infrarouge avec un pourcentage de transmittance compris entre 80 et 90%. Nous pouvons aussi observer une petite diminution locale de la transmittance vers 365 nm, due à l'absorption du complexe TIPT/BzAc à cette longueur d'onde. Cette bande d'absorption disparaît pour la couche recuite à une température de 300°C, indiquant la décomposition du complexe TIPT/BzAc. Ces résultats sont donc en concordance avec les spectres Raman.

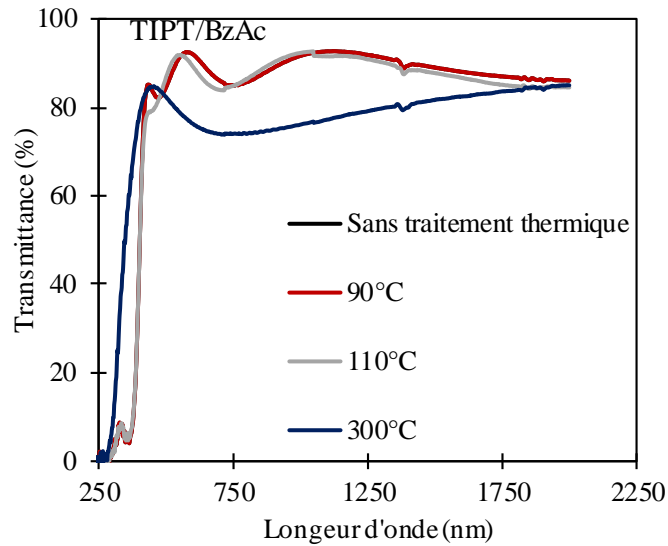


Figure 2.22 : Spectres en transmission des couches xérogel sans traitement thermique et traitées à 90°C, 110°C et 300°C

En complément, l'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) d'une couche traitée thermiquement à 110°C pendant 90 minutes ont été mesurés à l'aide d'un ellipsomètre UVISEL Horiba Jobin Yvon associé au logiciel deltaPsi2. La mesure a été réalisée avec un angle d'incidence de 60° en utilisant le modèle Tauc-Lorentz (figure 2.23). La couche xérogel a un indice de réfraction constant de 1,7 entre 300 nm et 2000 nm. Le coefficient d'extinction présente une valeur nulle dans la région du visible et de l'infrarouge (entre 300 nm et 2000 nm). Cela indique que les couches ne présentent pas de pertes optiques par absorption dans cette gamme spectrale.

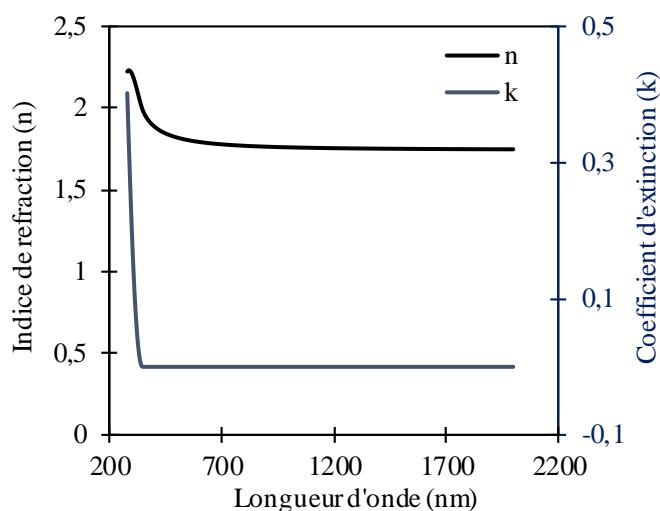


Figure 2.23 : Coefficient d'extinction ( $k$ ) et indice de réfraction ( $n$ ) d'une couche xérogel recuite à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 90 minutes

A partir de cette étude, nous pouvons conclure que i/ les épaisseurs des couches diminuent en fonction de la vitesse de dépôt et de la température de traitement thermique, ii/ les couches sont transparentes dans la région visible-IR (entre 80 et 90% de transmission), et iii/ leur indice de réfraction est relativement haut (1,7 entre 300 et 2000 nm) bien qu'il s'agisse d'un matériau amorphe. Un des désavantages de ce sol-gel est l'obtention de couches avec des faibles épaisseurs (très en dessous du micron). Afin de tenter d'augmenter cette épaisseur, nous avons testé une procédure multicouche décrite par la suite.

#### - Multicouches :

La procédure multicouche consiste à déposer une première couche par la méthode de *spin-coating* à 3000 tr/mn puis de réaliser un traitement thermique à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes. Ce court traitement thermique est réalisé afin d'évaporer légèrement le solvant et de stabiliser temporairement la couche avant de déposer une nouvelle couche par *spin-coating* sans dégrader la première.

Cette procédure a été suivie pour obtenir un empilement de 10 couches (figure 2.24). L'épaisseur de la première couche est de 250 nm environ. Lorsque le nombre de couches

augmente, l'épaisseur augmente tout d'abord graduellement, l'épaisseur pour trois couches étant d'environ 390 nm. Cette épaisseur se stabilise vers 450 nm au-delà de quatre couches.

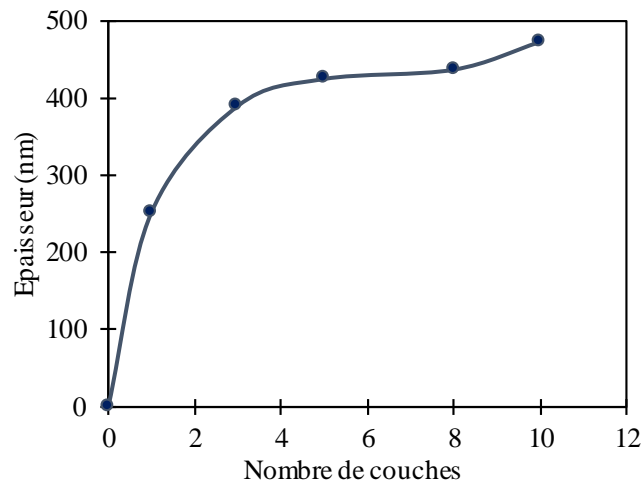


Figure 2.24 : Epaisseur en fonction du nombre de couches

La stabilisation progressive de l'épaisseur avec l'augmentation du nombre de couches peut être attribuée à la dissolution partielle des couches xérogel insuffisamment stabilisées, ceci malgré le traitement à 110°C. En d'autres termes, le solvant contenu dans le sol tend à diluer les couches initiales lors du dépôt d'une nouvelle couche. L'augmentation de la température de traitement thermique à 250°C a été testée afin d'évaporer plus efficacement le solvant et ainsi mieux stabiliser les couches afin d'éviter leur dissolution. Cette augmentation de température a toutefois induit une fissuration des couches lors du dépôt de la deuxième couche. Les fissures diminuent lorsqu'un traitement thermique à 300°C est effectué, mais nous avons vu précédemment que, à partir de cette température, le sol-gel n'est plus photosensible.

Compte tenu de ces résultats, une autre méthode a été utilisée afin d'obtenir des couches plus épaisses tout en conservant la photosensibilité du sol, i.e. avec un traitement thermique à 110°C. Elle consiste en la réalisation d'un sol photosensible plus visqueux.

## - Réalisation d'un sol-gel photosensible visqueux

Cette méthode consiste à modifier légèrement la formulation du sol-gel décrite dans ce chapitre. Ici, la quantité de méthanol dans la solution fille a été diminuée de moitié. Cette formulation avec moins de solvant sera appelée « sol-gel épais » pour ne pas générer de confusion avec le sol-gel photogravable à base du précurseur de titane décrit dans ce chapitre et utilisé jusqu'à présent.

Le sol a été déposé sur des substrats de verre nettoyés préalablement comme expliqué dans § 2.1. Les couches ont été déposées par spin-coating, les vitesses de dépôt utilisées variant entre 1000 tr/mn et 6000 tr/mn. Apparemment, comme illustré dans la figure 2.25, les couches sont homogènes en transmission (T) et en réflexion (R) pour des hautes vitesses de rotation (3000 tr/mn ou plus).

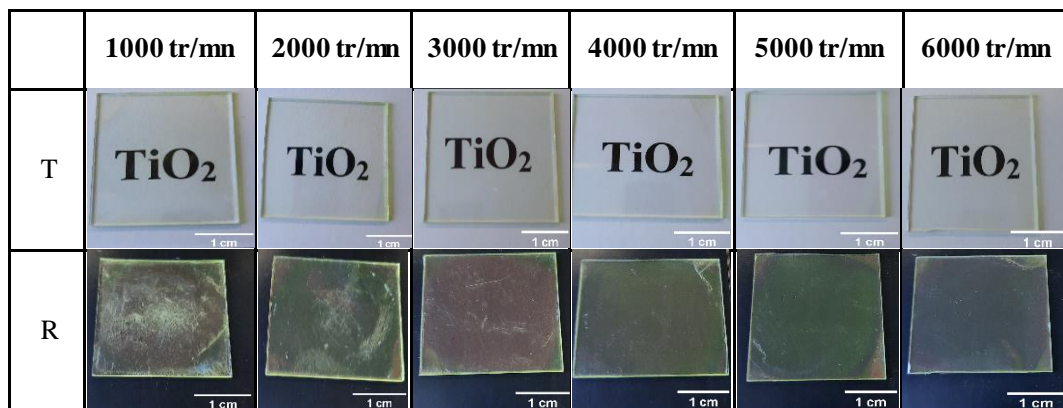


Figure 2.25 : Couches obtenus avec le « sol-gel épais » déposé à différentes vitesses de rotation

L'évolution de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation est illustrée dans la figure 2.26 et les valeurs sont résumées dans le tableau 2.4 avant et après traitement thermique à 110°C pendant 90 minutes. Pour les couches avant traitement thermique, les épaisseurs varient entre 1090 nm et 390 nm pour des vitesses de dépôt allant de 1000 tr/mn à 6000 tr/mn. Après traitement thermique à 110°C, les épaisseurs varient entre 700 nm et 285 nm pour des vitesses de dépôt allant de 1000 tr/mn à 6000 tr/mn. Nous pouvons donc observer une nouvelle fois qu'il

existe une diminution importante de l'épaisseur induite par le traitement thermique quelle que soit la vitesse de rotation.

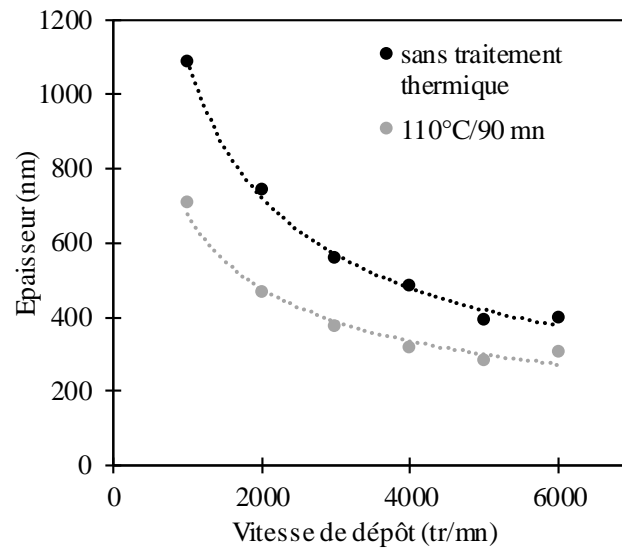


Figure 2.26 : Épaisseur en fonction de la vitesse de rotation avant et après traitement thermique du « sol-gel photogravable épais »

| Vitesse de dépôt (tr/mm) | Épaisseur (nm)             |   |
|--------------------------|----------------------------|---|
|                          | Avant traitement thermique | Après traitement thermique à 110°C/90 minutes |
| 1000                     | 1090                       | 700   |
| 2000                     | 740                        | 470   |
| 3000                     | 550                        | 375   |
| 4000                     | 485                        | 320   |
| 5000                     | 395                        | 305   |
| 6000                     | 390                        | 285   |

Tableau 2.4 : Épaisseur avant et après traitement thermique obtenues avec le « sol-gel photogravable épais »

Le « sol-gel épais » paraît donc prometteur en vue d'accroître l'épaisseur des couches, mais il est important de s'assurer de leur uniformité et de l'absence de craquelures. Pour cela, la microscopie optique avec un grossissement de x20 a été utilisée (figure 2.27).

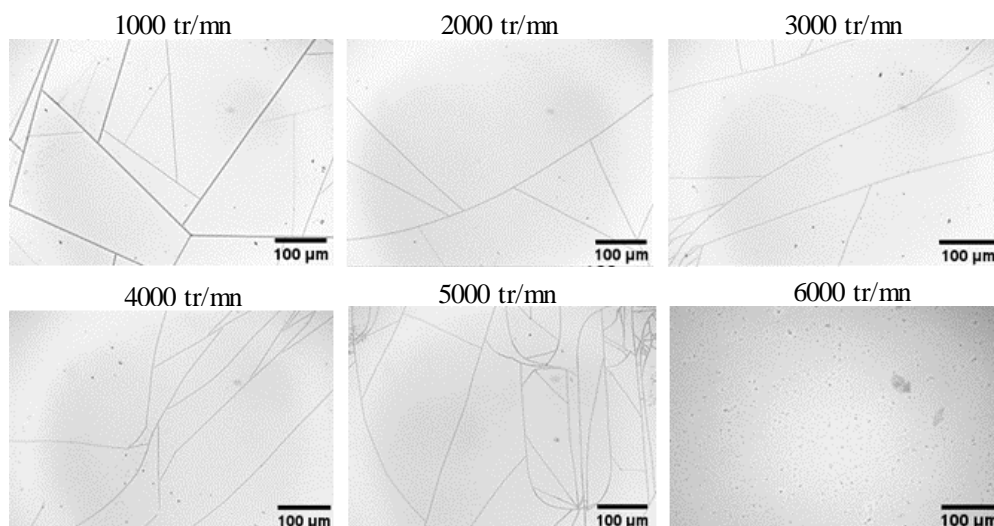


Figure 2.27 : Images de microscopie optique avant traitement thermique des couches de « sol-gel épais » déposées à différentes vitesses

Nous observons que les couches sont en partie craquelées avant traitement thermique. Ce comportement peut être attribué au volume de méthanol qui a été diminué de moitié. La couche plus épaisse est alors beaucoup plus sensible au changement d'environnement lors de l'évaporation des solvants au cours du dépôt. Ce comportement a été confirmé après traitement thermique à 110°C (figure 2.28). Ce traitement entraîne une augmentation des craquelures dans les couches.

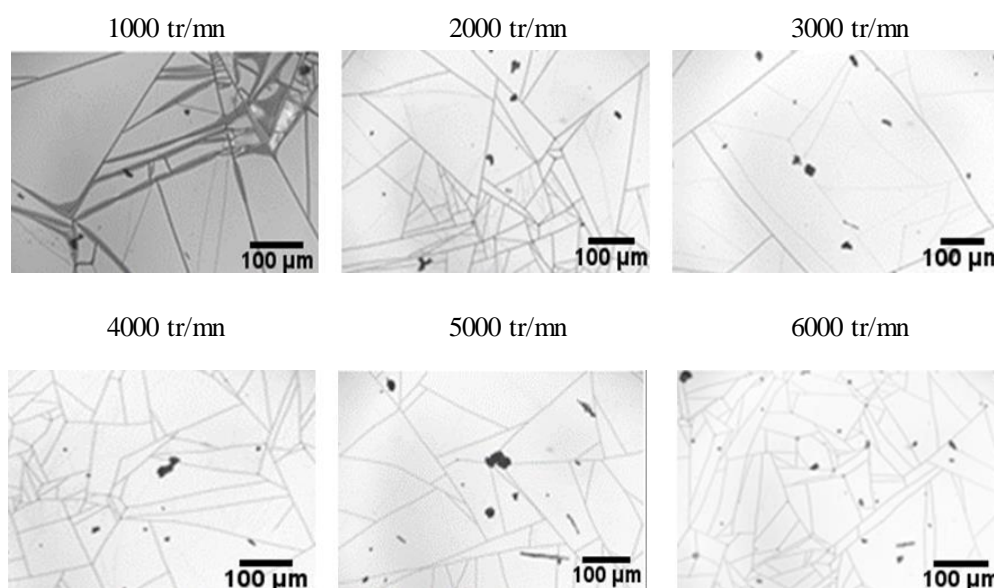


Figure 2.28 : Images de microscopie optique après traitement thermique des couches de « sol-gel épais » déposées à différentes vitesses

Nous pouvons donc conclure que la fissuration des couches est un phénomène purement lié à l'évaporation des solvants. La couche plus épaisse présente une quantité moindre de méthanol entourant les espèces inorganiques. Son évaporation engendre alors une polymérisation inorganique trop rapide qui favorise la fissuration des couches.

Cette méthode pourrait donc être une bonne solution à notre problématique de couches très minces, mais les craquelures dans les couches sont une contrainte pour nous. Cette contrainte pourra éventuellement être résolue en réalisant le dépôt de la couche dans un environnement beaucoup mieux contrôlé, c'est-à-dire sous une atmosphère saturée d'éthanol (ou de butanol) ou dans un environnement avec une humidité relative plus haute, mais ces options n'ont pas été étudiées au cours de cette thèse.

### **2.3. Propriétés des couches non-photosensibles**

Comme nous l'avons observé dans la section précédente, les couches sol-gel ne sont plus photosensibles lorsqu'un traitement thermique à 300°C ou plus est réalisé, ceci en raison de la calcination des espèces organiques présentes dans la couche xérogel qui provoque la décomposition du complexe TIPT/BzAc. Mais ces couches peuvent être utilisées pour d'autres applications.

Tout d'abord, nous allons étudier les épaisseurs des couches non-photosensibles. Pour cela, les couches ont été déposées par *spin-coating* avec différentes vitesses de rotation allant de 1000 tr/mn jusqu'à 6000 tr/mn puis elles ont été traitées thermiquement à différentes températures (500°C, 800 °C et 1000°C) pendant 90 minutes (figure 2.29).



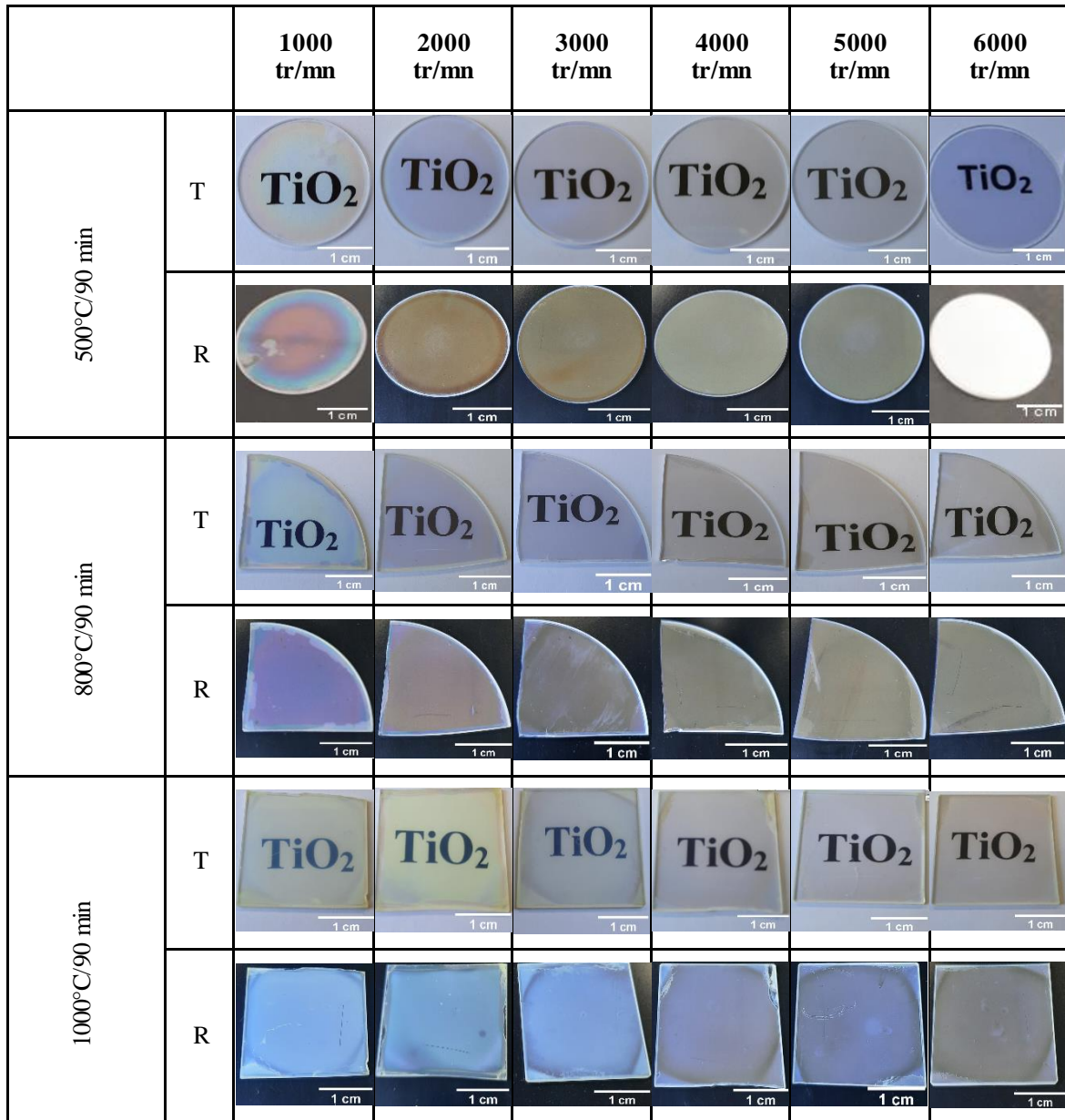


Figure 2.29 : Couches recuites à 500°C, 800°C et 1000°C pendant 90 minutes

Comme illustré sur la figure 2.29 les couches sont homogènes et apparemment sans fissures. La figure 2.30 montre l'évolution de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation pour les différentes températures de traitement thermique.

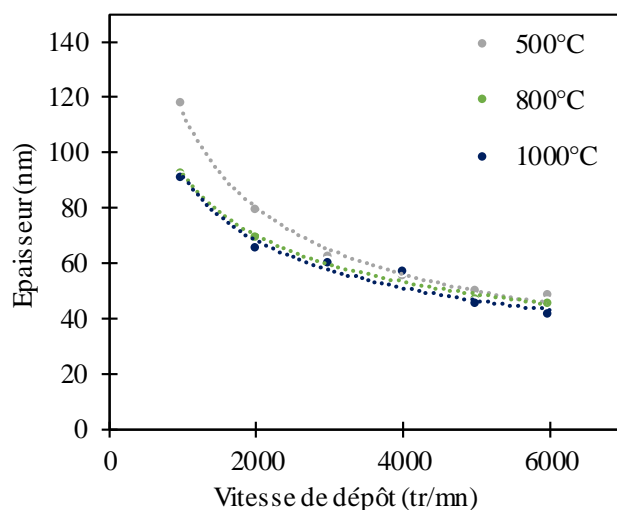


Figure 2.30 : Épaisseur des couches de TiO<sub>2</sub> en fonction de la vitesse de rotation et de la température de traitement thermique

Pour les trois températures étudiées, nous observons que l'épaisseur de la couche diminue lorsque la vitesse de rotation augmente, ce qui confirme le comportement déjà observé précédemment avec les couches photosensibles.

D'un autre côté, la température de traitement thermique joue un rôle aussi important que la vitesse de dépôt, comme illustré dans le tableau 2.5. Lorsque la température augmente, les épaisseurs des couches diminuent, ce qui illustre une nouvelle fois une activation thermique du processus de densification. L'épaisseur minimale des couches est ainsi de 40 nm à 6000 tr/mn après un traitement thermique à 1000°C.

| Vitesse de dépôt (tr/mm)   | Epaisseur (nm)       |                      |                        |
|----------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
|                            | 500°C                | 800°C                | 1000°C                 |
| 1000                       | 120                  | 90                   | 90                     |
| 2000                       | 80                   | 70                   | 65                     |
| 3000                       | 60                   | 60                   | 60                     |
| 4000                       | 55                   | 55                   | 55                     |
| 5000                       | 50                   | 50                   | 45                     |
| 6000                       | 45                   | 45                   | 40                     |
| Equation ligne de tendance | $Y=3955.8x^{-0.513}$ | $Y=1402.5x^{-0.394}$ | $Y=1631.5X10^{-0.417}$ |

Tableau 2.5 : Epaisseur en fonction de la vitesse de dépôt pour les différentes températures de traitement thermique

En faisant une comparaison avec l'épaisseur des couches avant traitement thermique (figure 2.20), on constate que l'épaisseur après le traitement thermique à haute température est réduite par un facteur 6 à 8 selon la vitesse de rotation et la température de traitement.

Le spectre Raman a été collecté sur des couches minces déposées à une vitesse de 3000 tr/mn et ayant subi un traitement thermique à 500°C, 800°C et 1000°C pendant 90 minutes (figure 2.31).

Lorsqu'un traitement thermique à 500°C est réalisé, le matériau cristallise dans la phase anatase (figure 2.31a), en accord avec les vibrations caractéristiques reportées dans le tableau 2.2. Lorsque la température de traitement thermique est de 800°C, la couche présente un mélange de la phase anatase et de rutile comme illustré dans la figure 2.31b, également en accord avec les données du tableau 2.2. Et finalement, lorsque le traitement thermique à 1000°C est effectué sur une couche TiO<sub>2</sub> sol-gel, seule la phase rutile est présente (figure 2.31Figurec). J. Ben Naceur et al. [31] décrivent le même résultat sur des couches TiO<sub>2</sub> sol-gel élaborées avec une formulation différente de la nôtre.

Notons que la température de transformation de la phase anatase en phase rutile peut changer selon la méthode de dépôt et les précurseurs utilisés. Dans le cas du TiO<sub>2</sub> obtenu par

voie sol-gel, cette température peut également être modifiée en fonction de l'agent complexant utilisé [32].

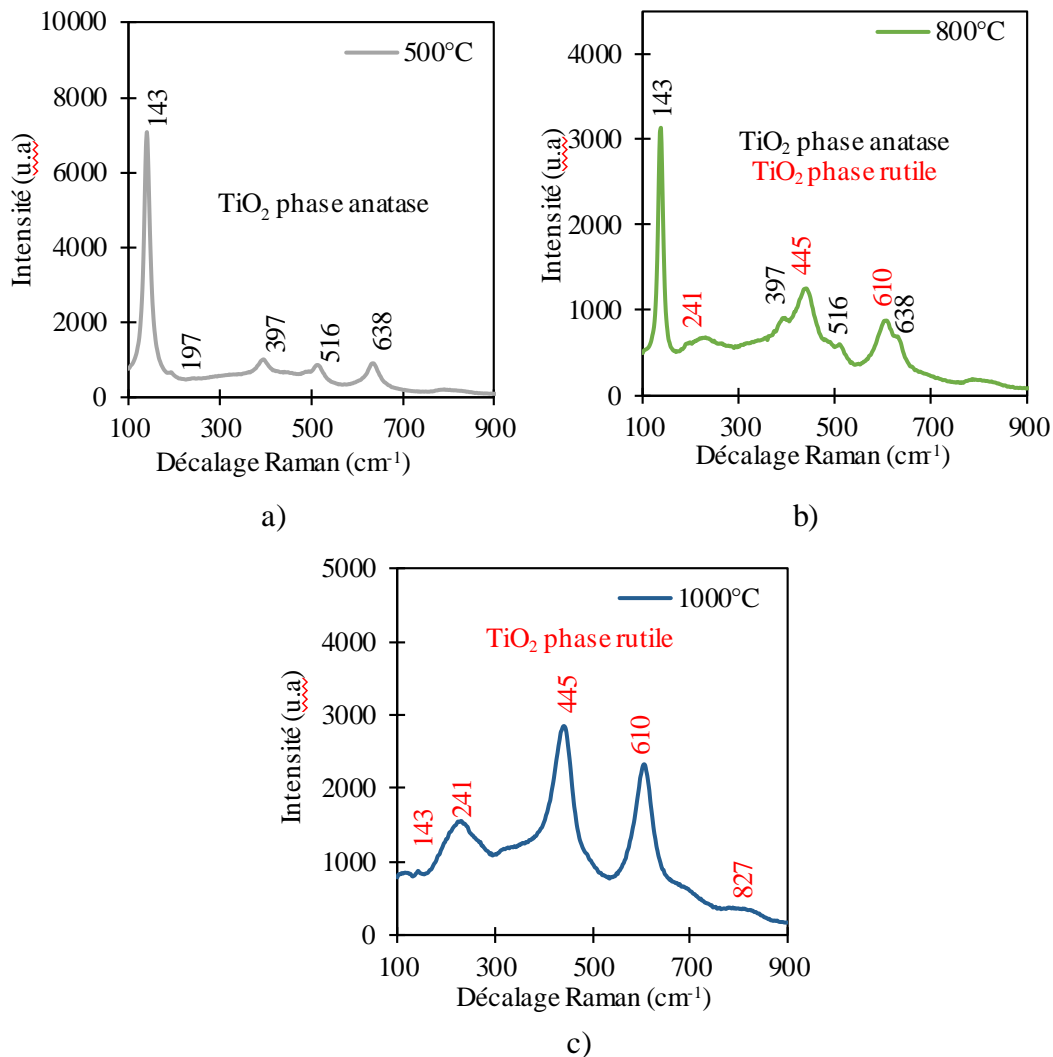


Figure 2.31 : Spectres Raman des couches TiO<sub>2</sub> recuites à a) 500°C, b) 800°C et c) 1000°C

Les spectres de transmission UV-Visible-proche infrarouge des couches TiO<sub>2</sub> déposées à 3000 tr/mn et recuites à 500°C, 800°C et 1000°C pendant 90 minutes ont été mesurés (figure 2.32). Ces spectres montrent que la couche recuite à 500°C est transparente avec une transmission comprise entre 70 et 90% dans la région visible-infrarouge. Lorsque la température de traitement thermique augmente, le pourcentage de transmittance diminue dans la gamme des faibles longueurs d'onde. J. Ben Naceur et al. [31] et Mathews et al. [33] ont obtenu le même comportement sur des couches TiO<sub>2</sub> sol-gel recuites entre 500°C et 1000°C.

Selon les auteurs, ce comportement est dû à la diffusion de la lumière générée par l'augmentation de la rugosité de la surface.

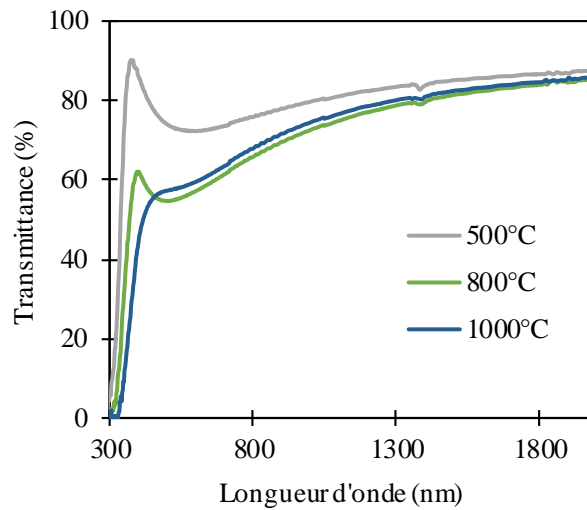


Figure 2.32 : Spectre en transmission des couches  $TiO_2$  recuites à haute température

L'étude de l'état de surface a été effectuée par AFM (Microscopie à Force Atomique) à l'aide d'un microscope Dimension Icon de la marque Bruker opéré en mode tapping. La figure 2.33 illustre la topographie de surface des couches recuites à 500°C, 800°C et 1000°C.

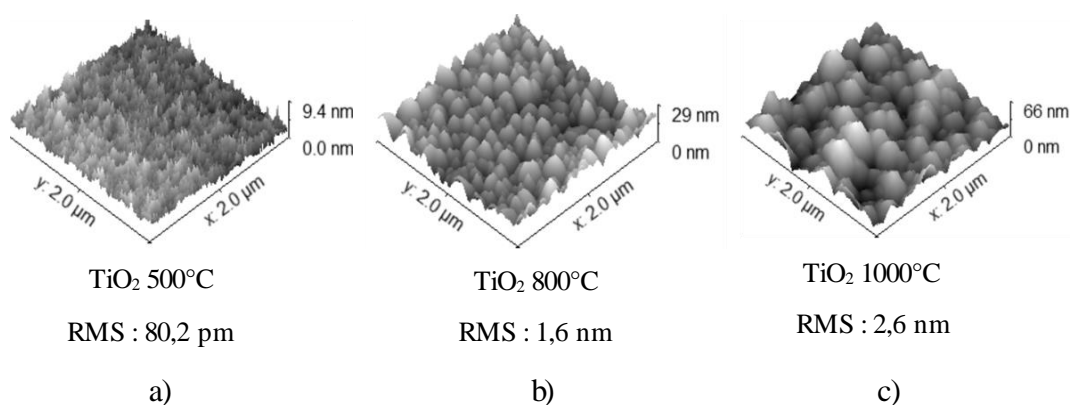


Figure 2.33 : Topographie de la surface des couches  $TiO_2$  recuites à haute température

Nous observons clairement un changement de la rugosité illustrant une augmentation de la taille des grains lorsque la température de recuit augmente. Les mesures AFM montrent que la taille des grains des couches augmente sensiblement avec la température, en accord avec la

diminution du pourcentage de transmittance des couches. En ce qui concerne les indices de refraction des couches recuites à haute température, ils augmentent graduellement avec la température, comme illustré dans la figure 2.34. Cette étude avait été réalisée par V. Gaté [18] avec la même formulation sol-gel que celle utilisée dans cette thèse. Cette augmentation est corrélée avec la réduction d'épaisseur confirmant que la densification des couches est activée thermiquement et est en lien avec la cristallisation du film du TiO<sub>2</sub>. Nous pouvons ainsi retenir que l'indice de réfraction effectif d'une couche recuite à 500°C à une longueur d'onde 633 nm est de 2,25, tandis que pour une couche recuite à une plus basse température, par exemple 400°C, l'indice de réfraction est d'environ 2.

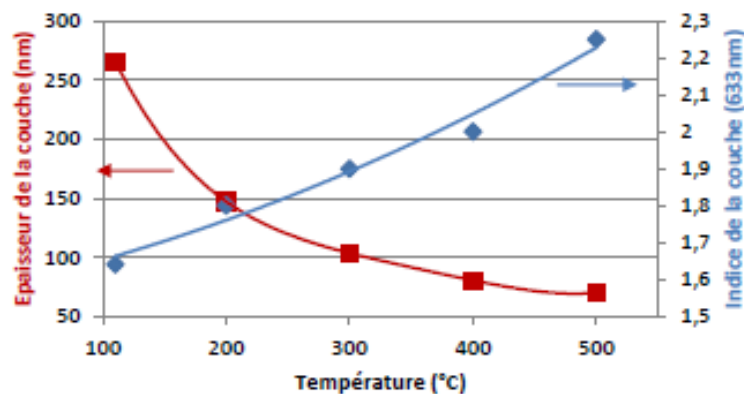


Figure 2.34 : Épaisseur et indice de réfraction à 633 nm en fonction de la température de traitement thermique des couches TiO<sub>2</sub> sol-gel [18]

Cette variation de l'indice de réfraction en fonction de la température de traitement thermique est intéressante car les couches obtenues avec ce sol-gel pourront être utilisées dans différentes applications telles que des guides d'onde planaires [19] ou des fibres optiques [34] qui requièrent des indices de réfraction élevés. La cristallisation des couches à partir de 500°C est également intéressante pour des applications en photocatalyse [33].

Par contre, les couches recuites à hautes températures sont fortement densifiées et présentent donc une faible épaisseur, inférieure à 100 nm, limitant ainsi les applications potentielles où une épaisseur supérieure est nécessaire.

Afin d'augmenter l'épaisseur des couches denses possédant un haut indice de réfraction, la méthode des multicouches a été utilisée. Pour cela nous avons appliqué un protocole consistant à déposer une couche sol-gel à une vitesse de 3000 tr/mn et à effectuer un traitement thermique à 500°C pendant 90 minutes, cette double opération étant répétée une ou deux fois pour aboutir à des dépôts monocouche, bicouche ou tricouche. La figure 2.35, illustrant des images en transmission et en réflexion des échantillons, montrent que ceux-ci sont visuellement uniformes et sans fissures (microscopie optique, MO).

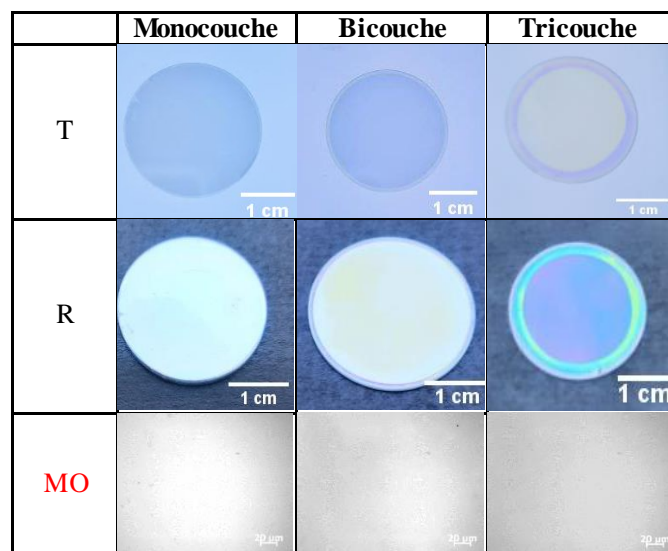


Figure 2.35 : Images en transmission (T) en réflexion (R) et au microscope optique (MO) des dépôts de  $TiO_2$  monocouche, bicouche et tricouche recuits à 500°C

Pour la couche issue d'un seul dépôt, l'épaisseur obtenue est de 60 nm. L'épaisseur augmente à 92 nm pour un dépôt bicouche et à 155 nm pour un dépôt tricouche (tableau 2.6).

| Dépôt      | Epaisseur (nm) |
|------------|----------------|
| Monocouche | 60             |
| Bicouche   | 95             |
| Tricouche  | 155            |

Tableau 2.6 : Epaisseur des couches  $TiO_2$  recuite à 500°C obtenues par la méthode multicouches

Cette augmentation n'est donc pas directement proportionnelle (de manière linéaire) au nombre de couches empilées. En effet, la (les) première(s) couche(s) déposée(s) continuent à se densifier lors du recuit appliqué après dépôt d'une nouvelle monocouche. Ainsi, le sol-gel utilisé dans cette thèse ne permet pas l'obtention de couches non-photosensibles épaisses ; seule une couche ayant comme épaisseur quelques centaines de nanomètres est envisageable à ce stade. Toutefois, ces couches pourraient être utilisées comme guide d'onde planaire en raison de leur indice de réfraction élevé.

En résumé, l'étude des couches non-photogravables nous permet de conclure que i) les épaisseurs des couches diminuent avec l'augmentation de la vitesse de rotation et la température de traitement thermique, ii) les couches recuites à haute température présentent une haute transparence dans la région visible-IR et un haut indice de réfraction à 633 nm ( $n = 1,7$ ), et iii) l'augmentation de la température de recuit augmente la rugosité dans les couches. Ainsi, l'obtention de couches  $\text{TiO}_2$  épaisses et denses demeure un challenge. La réalisation de dépôts multicouches nous a conduits à des épaisseurs d'une centaine de nanomètres, et l'obtention de couches très épaisses nécessiterait un nombre important de dépôts imposant une procédure consommatrice de temps.

### **3. Micro-nanostructuration des couches photosensibles $\text{TiO}_2$**

Dans la partie précédente de ce chapitre, nous avons étudié les différentes propriétés des couches photosensibles et non-photosensibles obtenues par la voie sol-gel. Dans cette partie, nous allons observer le comportement des couches sol-gel photosensibles sous la lumière UV et utiliser les différentes méthodes lithographiques décrites au § 1.4 pour les micro-nanostructurer. Ces méthodes lithographiques seront appliquées pour différents types et tailles



de substrats. Cette procédure permettra de mettre en évidence la polyvalence de ce sol-gel et son adaptation aux différentes techniques et substrats.

L'insolation des couches sol-gel est réalisée à l'aide d'un dispositif UV Chamber, de la marque UV WAVE, muni d'une lampe LED émettant à 365 nm. Cette lampe, à puissance et durée d'illumination modulables permet un éclairage homogène sur des petits et grands substrats (jusqu'au 30x30 cm<sup>2</sup>) avec une puissance comprise entre 300 et 800 mW (figure 2.36)

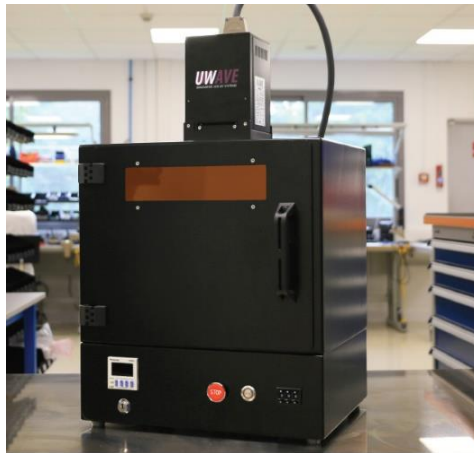


Figure 2.36 : Dispositif à LED UV chamber utilisé pour l'insolation des couches xérogel

### 3.1. Réalisation des motifs à l'échelle macroscopique

Nous nous intéresserons tout d'abord à l'inscription de motifs à l'échelle macroscopique sur des couches photosensibles. Il s'agit d'une technique facile et rapide à mettre en œuvre se basant tout simplement sur une impression au pochoir qui empêche la lumière UV d'insoler la couche photosensible : les zones opaques bloquent le rayonnement UV alors que les zones transparentes le laissent passer.

Ce pochoir ou masque est fabriqué au laboratoire. Un motif de préférence en noir et blanc est imprimé plusieurs fois sur une feuille transparente pour rétroprojecteur afin qu'il soit suffisamment opaque sur les zones sombres (figure 2.37).



Figure 2.37 : Différents types de pochoirs réalisés sur film pour rétroprojecteur

Cette méthode permet de réaliser des motifs de différentes tailles adaptés à celle du substrat et à sa géométrie (circulaire, carrée, rectangulaire, entre autres). Une fois le masque élaboré, le transfert est réalisé sur une couche, les étapes consécutives étant représentées sur la figure 2.38.

Le masque est posé sur la couche et l'ensemble est placé sous la lampe : l'insolation de la couche se réalise à une puissance de 400 mW pendant 10 minutes. Les zones transparentes permettant de décomposer le complexe TIPT/BzAc du sol-gel, ce qui stabilise ainsi les zones éclairées. La couche est ensuite immergée dans l'éthanol puis rincée dans l'eau. Les zones insolées par la lumière ultraviolette restent tandis que les zones non-insolées sont dissoutes par l'éthanol.

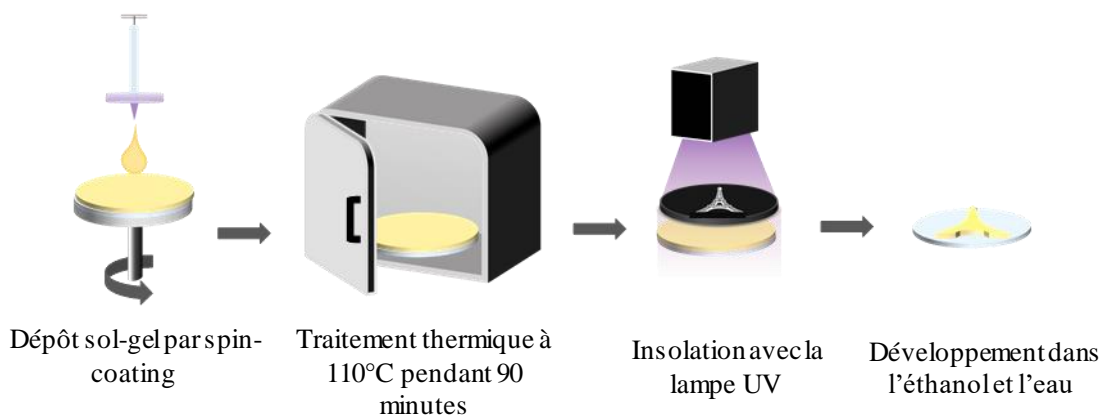


Figure 2.38 : Méthode de réalisation de motifs macroscopiques par la technique du pochoir sur une couche sol-gel photosensible

En utilisant cette technique, nous avons notamment réalisé plusieurs motifs sur des substrats de silicium et de silice avec un diamètre de 2 pouces, sur une lentille avec un diamètre de 2,4 pouces et sur un substrat de verre rectangulaire de dimension 2,5x5,5 cm<sup>2</sup> (figure 2.39).

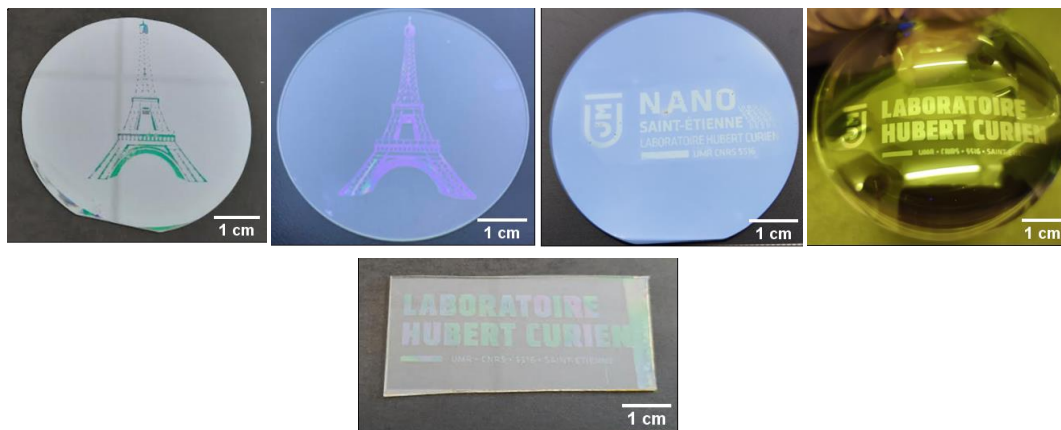
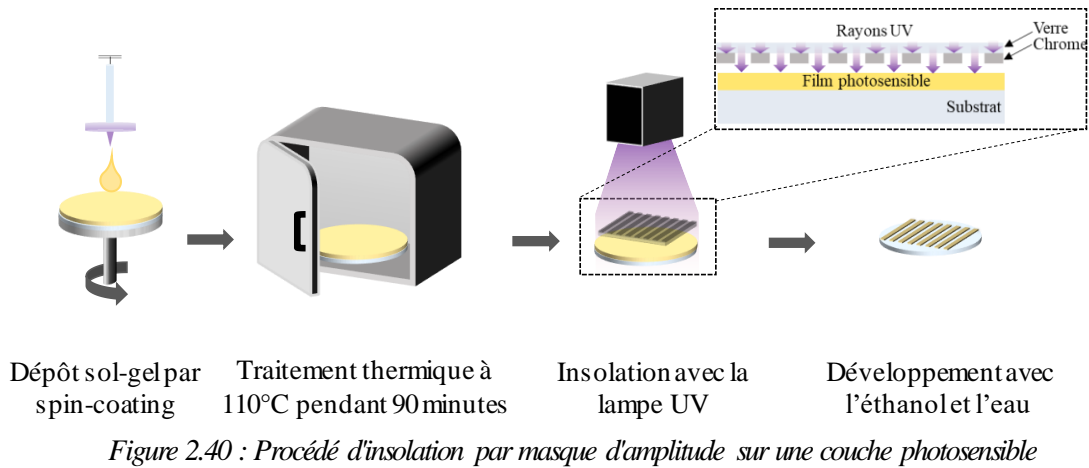


Figure 2.39 : Motifs macroscopiques sur différents types de substrats

### 3.2. Fabrication d'un réseau de diffraction par masque d'amplitude

Un réseau de diffraction est un composant défini par une variation périodique de l'indice de réfraction et/ou de la topographie, cette variation périodique étant appelée « pas » ou « période » et notée  $\Lambda$ . La fabrication d'un réseau de diffraction avec le sol-gel photosensible a été réalisée avec un masque d'amplitude. Celui-ci est composé de motifs périodiques en chrome gravés sur une plaque de verre transparent à la longueur d'onde de travail (365 nm dans notre cas). Ces motifs périodiques empêchent la lumière de traverser le film photosensible et, pour les zones sans motif, la lumière traverse le masque en créant ainsi un contraste d'insolation sur le film photosensible, à l'image de réseau inscrit sur le masque.

Afin de réaliser un motif à l'échelle micrométrique, ou un réseau de diffraction sur une couche photosensible, un masque contenant des motifs avec une période de 4  $\mu\text{m}$  sera employé. L'insolation avec la lampe UV est réalisée en utilisant une puissance de 400 mW pendant 10 minutes. Dans cette étape, il est nécessaire d'imposer un « hard contact » entre l'échantillon et le masque par le biais d'un vide créé entre les deux éléments (figure 2.40).



Finalement, le développement dans l'éthanol et le rinçage dans l'eau sont effectués, conduisant ainsi à un réseau de diffraction avec une période de  $4 \mu\text{m}$  et un rapport ligne espace de 1 (figure 2.41a et figure 2.41b). La figure 2.41c montre la topographie du réseau obtenu analysée par microscopie à force atomique. L'image AFM illustre un réseau homogène avec une profondeur de  $285 \text{ nm}$ . La taille du réseau dépend de celle du masque utilisé. Dans notre cas cette taille est de  $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ .

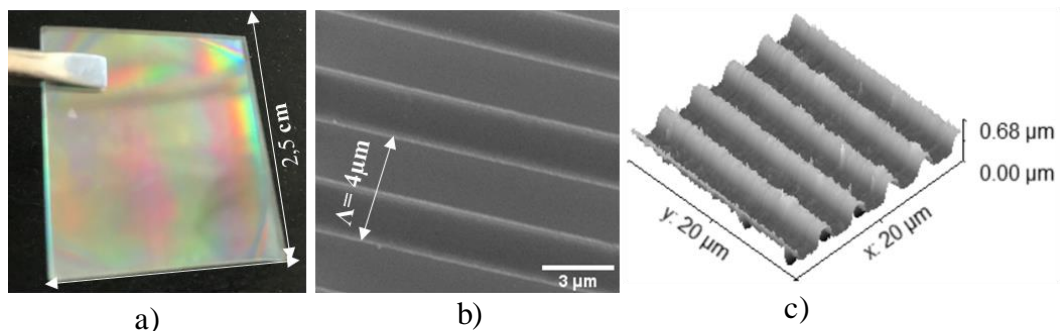


Figure 2.41 : a) Photo, b) image MEB et c) profil AFM 3D du réseau de diffraction de période  $4 \mu\text{m}$  élaboré par la méthode de lithographie par masque d'amplitude.

### 3.3. Écriture directe par laser

La réalisation de motifs complexes micrométriques sur la couche xérogel a aussi été étudiée en utilisant la méthode d'écriture directe par laser [35], comme illustré dans la figure 2.42. Pour cela, une exposition aux UV a été réalisée à l'aide d'une machine KLOE Dilase 750,

un équipement industriel d'écriture par faisceau laser direct de la société KLOE. La machine KLOE émet des photons UV à une longueur d'onde de 375 nm, la puissance utilisée étant de 26 mW. Le faisceau est focalisé sur les couches de TiO<sub>2</sub> à travers un objectif de microscope 10x à longue distance de travail avec une ouverture numérique nominale (NA) de 0,3.

En tradant le substrat revêtu de la couche photosensible par rapport au point focal, grâce à une platine pilotée par ordinateur permettant des mouvements sur une plage de 400 mm sur les axes X et Y, il est possible de créer de nouvelles architectures originales par rapport à celles obtenues avec des masques d'amplitude ou de phase. De plus, les dimensions latérales des motifs photo-induits peuvent être contrôlées en ajustant à la fois l'énergie laser et la vitesse de balayage. A titre d'exemple, un réseau de période 4 μm a ainsi été de nouveau obtenu.

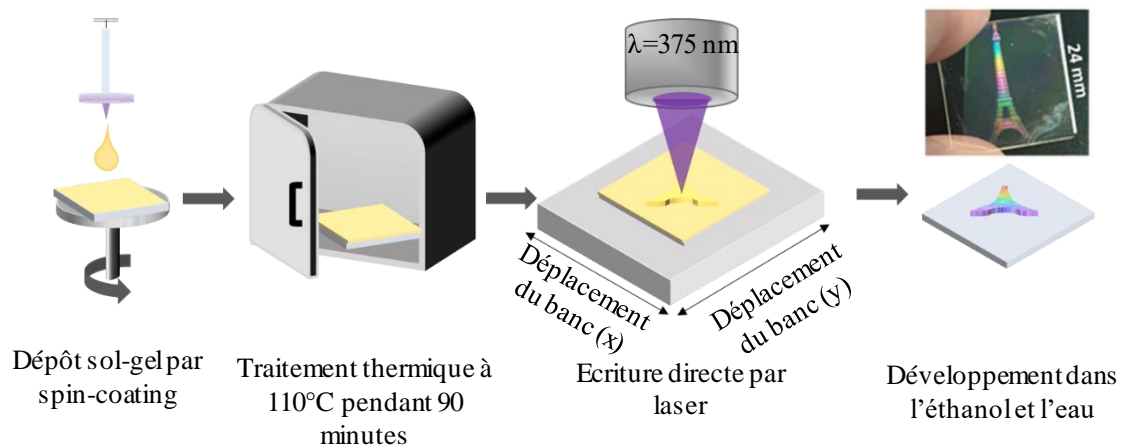


Figure 2.42 : Etapes de fabrication d'un motif sur une couche photosensibles par écriture directe

### 3.4. Lithographie colloïdale

L'obtention de nanostructures est aussi possible avec ce sol-gel par la méthode de lithographie colloïdale. La couche sol-gel est déposée à 6000 tr/mn et stabilisée à 110°C. Une couche de polyméthylméthacrylate (PMMA de Sigma Aldrich) d'un poids moléculaire 350,000 kg/mol a ensuite été déposée en utilisant une vitesse de dépôt de 5000 tr/mn, ceci afin de protéger la couche sol-gel de l'eau pour la suite du protocole.

L'étape suivante est le dépôt d'une couche de billes de silice par la méthode de Langmuir-Blodgett. Cette méthode consiste à transférer une monocouche flottante de billes de silice de diamètre 1  $\mu\text{m}$  dispersées à la surface d'un bain d'eau. La couche de billes de silice est ensuite déposée sur l'échantillon par trempage-retrait (dip-coating).

Après le dépôt des billes, l'insolation a été réalisée à une puissance de 300 mW pendant 5 minutes. Les billes agissent comme des microlentilles qui focalisent la lumière en créant ce que nous appelons un « nanojet » ou un « jet photonique » de lumière très intense (figure 2.43). La longueur du nanojet dans la direction Z est d'environ 500 nm [36]. Ces dimensions dépendent essentiellement de la taille des billes, de la longueur d'onde d'insolation et de l'indice de la couche.

Finalement le développement de la couche sol-gel insolée est réalisé dans l'eau ultrapure à l'aide des ultrasons pour retirer les billes de silice, suite à quoi l'échantillon est placé dans le chloroforme afin d'enlever la couche du PMMA. Il est ensuite immergé dans l'éthanol qui développera les zones non-insolées de la couche sol-gel puis dans l'eau ultrapure pour le rinçage (figure 2.43).

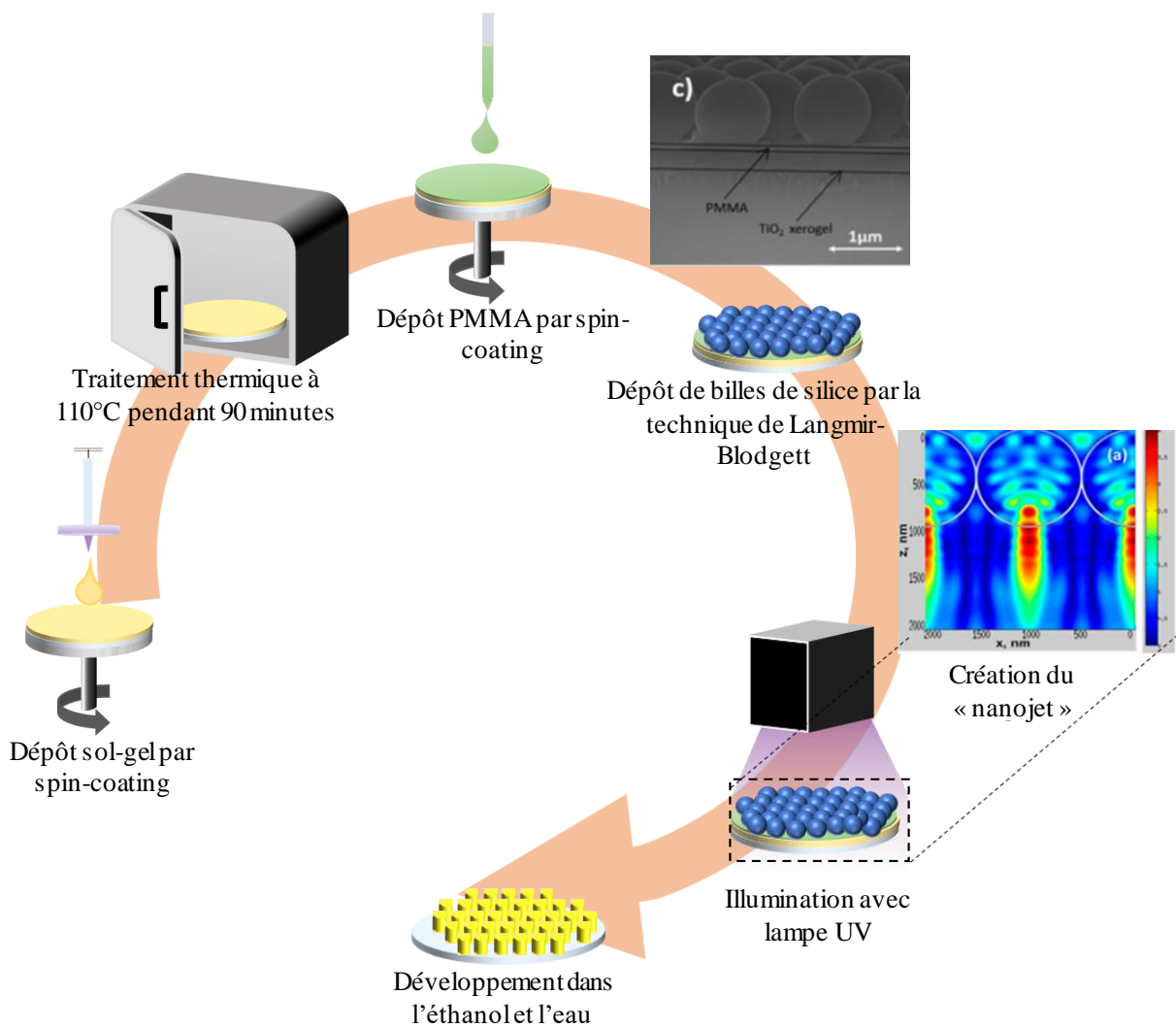


Figure 2.43 : Lithographie colloïdale sur une couche photosensible [37]

Il est nécessaire pour cette méthode de réaliser tout le procédé dans une salle blanche car le PMMA et le sol-gel sont hautement sensibles au changement d'humidité et de température. Les vitesses de dépôt, les temps de recuits et de refroidissement ainsi que la puissance et la durée d'insolation doivent être respectés pour la formation du nanojet (figure 2.44a et figure 2.44b).

Les nanoplots finalement obtenus présentent une hauteur d'environ 280 nm, une période de 1  $\mu\text{m}$  et un diamètre d'environ 700 nm (figure 2.44c et figure 2.44d).

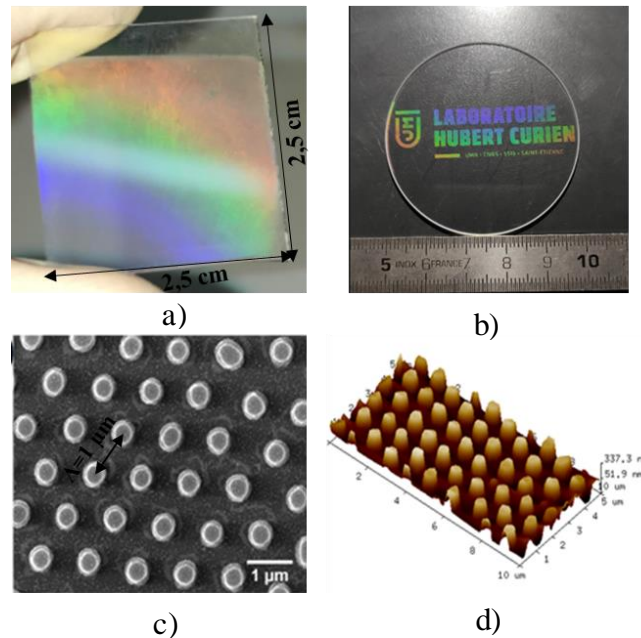


Figure 2.44 : a) Lithographie colloïdale réalisée sur un substrat de verre de dimension de 2,5 cm x 2,5 cm, b) sur un substrat de silice de diamètre 2 pouces, c) image MEB des plots obtenus et d) topographie des plots par microscopie à force atomique

La méthode de lithographie colloïdale utilisée au cours de cette thèse est très polyvalente et elle permet une nanostructuration sur des grandes surfaces comme l'ont démontré O. Shavdina et al. [37]. Elle permet également de réaliser des motifs plus complexes à l'échelle nanométrique en utilisant différents angles d'insolation, et également de structurer des substrats non-conventionnels comme des cylindres et des substrats souples. Ceci démontre que la méthode est facilement adaptable à des tailles et géométries variables de substrats, ainsi que sa compatibilité avec des substrats thermosensibles puisque la procédure se déroule entièrement à basse température.

### 3.5. Lithographie cylindrique

La microstructuration de surfaces à l'intérieur d'un tube demeure un challenge jusqu'à aujourd'hui, bien que quelques travaux soient décrits dans la littérature.

Cette méthode a été grandement optimisée par L. Berthod [38] pendant sa thèse au sein du Laboratoire Hubert Curien en collaboration avec l'université Finlandaise (Joensuu



University). Un masque de phase radial et réversible a été conçu permettant la réalisation de réseaux de diffraction cylindriques aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur d'un tube [39]. Ce masque sera utilisé dans cette thèse pour l'inscription d'un réseau à l'intérieure d'un tube. L'objectif a été de reproduire des travaux de Loïc Berthod mais avec un approche tout sol-gel, c'est-à-dire, la réalisation du guide d'onde suivi de l'écriture du réseau de diffraction par lithographie cylindrique. Préalablement nous allons expliquer le principe optique de ce masque de phase radial réversible.

Le masque possède un réseau de diffraction radial en forme d'anneau qui converge en un point central avec un rayon égal à  $R$ , allant de  $R_i$  (intérieur) à  $R_e$  (extérieur). Le rayon  $R_i$  est de 1 mm et le rayon  $R_e$  est de 1,5 mm.

Le réseau possède une période angulaire constante ( $\Lambda_{\phi - pm}$ ) de 480  $\mu\text{rad}$  qui crée une période spatiale variable en fonction de la position radiale  $R$ . Le réseau cylindrique génère une période spatiale en fonction du rayon du substrat utilisé. Par exemple dans notre cas, le rayon du substrat cylindrique est de 4 mm, donc la période finale du réseau cylindrique à l'intérieur du tube sera de  $\Lambda = R \cdot (\Lambda_{\phi - pm} / 2) = 960 \text{ nm}$ . La figure 2.45 montre la configuration du réseau.

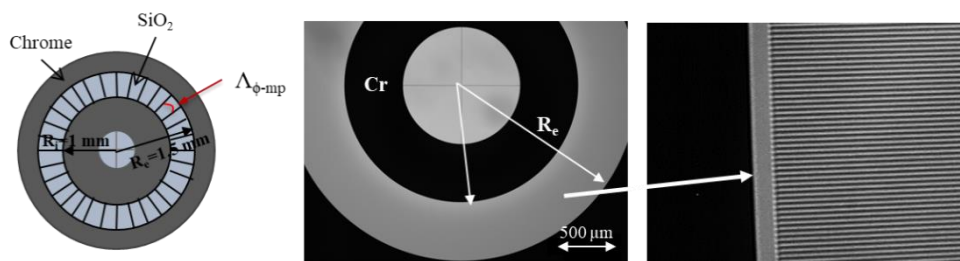


Figure 2.45 : Schéma du masque de phase radial [38]

Ce masque de phase est centré et appliqué contre un cylindre ou tube de rayon  $R$ . Lorsque le masque est illuminé par une source laser cohérente élargie, l'ensemble du réseau s'illumine et les ordres de diffraction transmis  $+1$  et  $-1$  sont générés. Ces ordres forment un interférogramme, en créant ainsi un réseau cylindrique à l'intérieur d'un tube ou à l'extérieur

d'un cylindre, ceci en une seule étape lithographique et avec un montage simple (qui nécessite cependant un alignement très précis des différents composants)

Pour l'obtention d'un réseau cylindrique sol-gel réalisé à l'intérieur d'un tube (de 15 mm de longueur et 8 mm de diamètre interne), le dépôt du sol-gel a été effectué par *dip-coating* à une vitesse de 7 cm/mn, puis un traitement thermique à 110°C pendant 90 minutes a été appliqué.

Avant toute insolation, l'alignement des éléments qui composent le banc optique est nécessaire (figure 2.46). Dans notre cas, la source laser (UV à  $\lambda=355$  nm), l'élargisseur de faisceau et le masque de phase ont été préalablement alignés lors du montage du banc optique. Par contre, le porte échantillon et l'échantillon nécessitent un alignement systématique par rapport aux autres éléments et une vérification régulière. Cette étape est réalisée avec une source laser He-Ne ( $\lambda=633$  nm) permettant l'alignement du masque et de l'échantillon cylindrique sans insoler la couche photosensible car, comme expliqué dans § 1.2, cette couche est photosensible à 365 nm et pas à 633 nm.

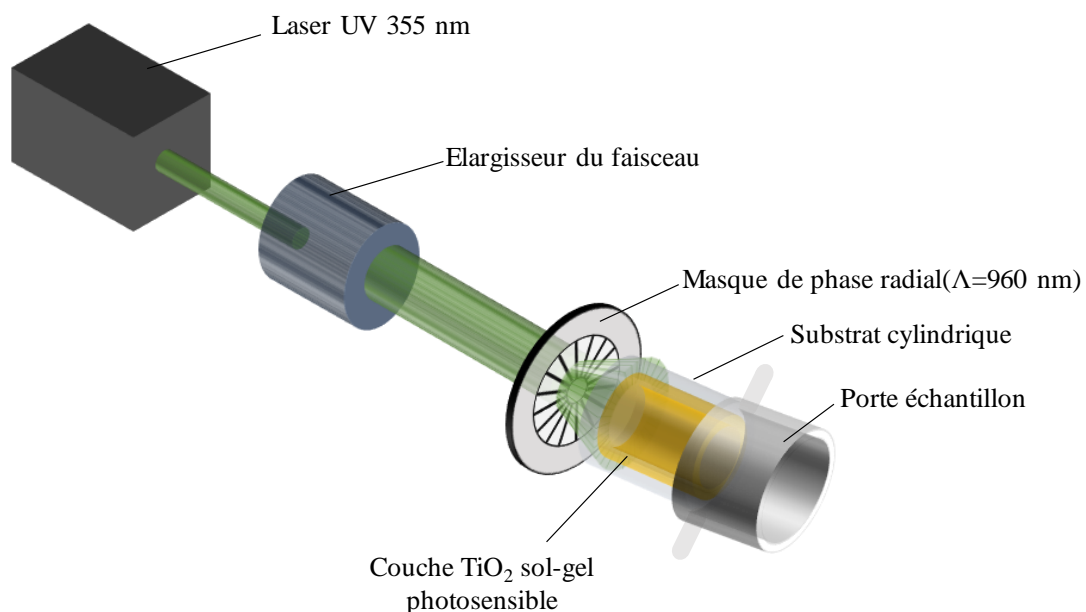


Figure 2.46 : Banc optique utilisé pour l'obtention d'un réseau cylindrique à l'intérieur d'un tube [38]

Une fois l'alignement réalisé, la couche à l'intérieur du tube est insolée avec le laser à  $\lambda=355$  nm avec une puissance de 100 mW pendant 10 minutes. Après insolation, le réseau a été développé dans l'éthanol puis rincé dans l'eau ultrapure. La figure 2.47a montre le réseau cylindrique obtenu à l'intérieur du tube, la figure 2.47b illustre le profil AFM du réseau qui présente une profondeur d'environ 170 nm, et la figure 2.47c montre l'image MEB du réseau cylindrique qui présente une période de 960 nm.

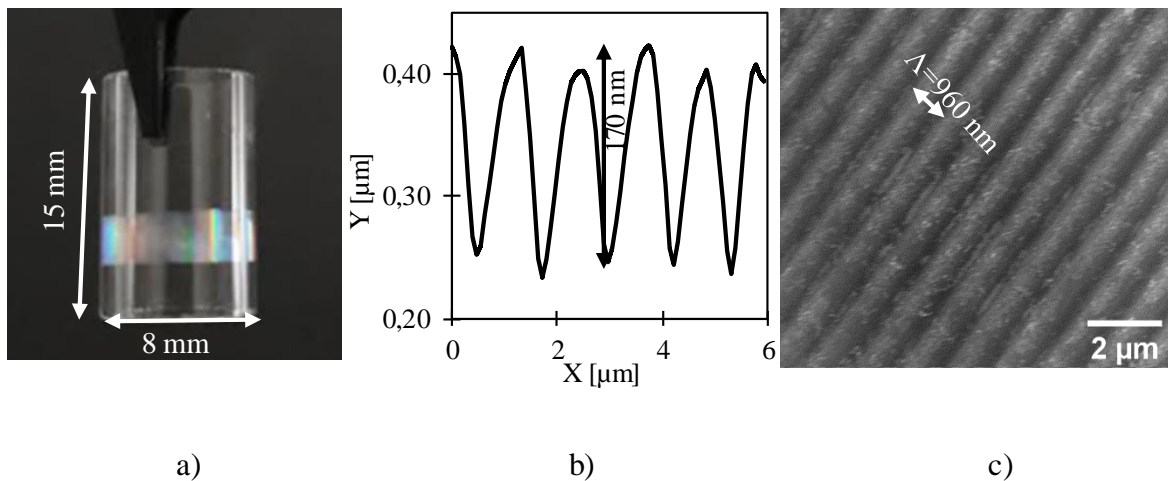


Figure 2.47 : a) Réseau cylindrique à l'intérieur d'un tube, b) profil AFM du réseau et c) image MEB du réseau

En résumé, nous avons montré qu'il est possible de micro-nanostructurer des couches photosensibles sol-gel par plusieurs techniques de lithographie sur des substrats plans et non plans, et il est aussi possible d'appliquer ces techniques sur des grandes surfaces. Les avantages de ce sol-gel sont entre autres, l'inscription en une seule étape sans étapes de gravure (ou lift-off) et le déroulement du procédé à basse température.

# 4. Réalisation d'un dispositif optique diélectrique (réseau résonant) de $\text{TiO}_2$ sur des substrats plans et cylindriques

## 4.1. Introduction aux réseaux résonants diélectriques

Un réseau résonant est un dispositif optique composé par un substrat d'indice de réfraction ( $n_s$ ), une couche guide d'onde d'indice ( $n_w$ ) plus élevé que celui du milieu qui l'entoure et d'un réseau de diffraction d'indice ( $n_g$ ) gravé à la surface de la couche guidante.

La figure 2.48 illustre la structure d'un réseau résonant.

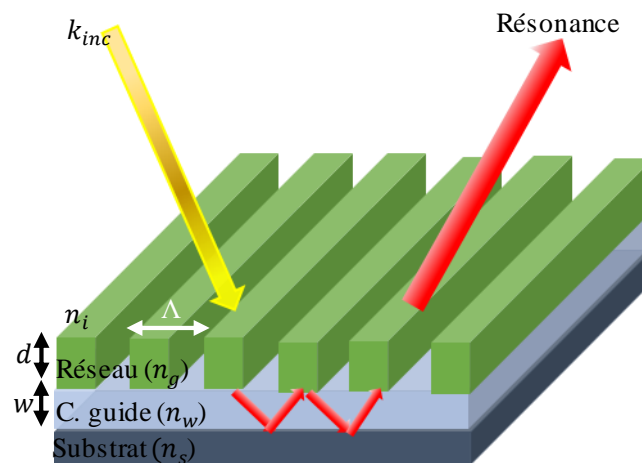


Figure 2.48 : Structure d'un dispositif optique diélectrique (réseau résonant)

Le phénomène de résonance dans un tel réseau s'effectue en 2 étapes. La première est le couplage de la lumière par le réseau de diffraction dans la couche guide d'onde, et la deuxième étape est le guidage par réflexion totale interne de l'onde couplée à travers la couche guide d'onde (ou mode guidé).

Après injection de la lumière par la face avant, la propagation d'un mode dans la couche guide d'onde prend place par réflexions internes si  $n_s < n_{eff} < n_w$ , où  $n_{eff}$  est l'indice effectif rendant compte de la vitesse de propagation du mode dans la couche guide d'onde, défini par :

$$n_{eff} = m \frac{\lambda_0}{\Lambda} + n_i \sin \theta_i \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Avec  $\lambda_0$  longueur d'onde du faisceau incidente,  $\Lambda$  période du réseau,  $\theta_i$  angle d'incidence du faisceau,  $n_i$  l'indice de réfraction du milieu incident et  $m$  l'ordre de diffraction du réseau.

La propagation du mode  $m$  repose sur des interférences constructives dans la couche guide d'onde en suivant les équations de dispersion. Ces équations définissent les conditions aux limites découlant de l'accord de phase entre les différentes ondes réfléchies dans le guide (qui dépendent de la polarisation de la lumière).

- Pour la polarisation transverse électrique (TE ou s) où le champ électrique est parallèle aux lignes du réseau :

$$k_0 = \frac{1}{w \sqrt{n_g^2 - n_s^2}} \left[ m\pi + \arctan \sqrt{\frac{n_s^2 - n_i^2}{n_g^2 - n_s^2}} \right] \quad (\text{Eq. 2.4})$$

- Pour la polarisation transverse magnétique (TM ou p) où le champ électrique est perpendiculaire aux lignes du réseau :

$$k_0 = \frac{1}{w \sqrt{n_g^2 - n_s^2}} \left[ m\pi + \arctan \left( \frac{n_g^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_i^2}{n_g^2 - n_s^2}} \right) \right] \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Avec  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $w$  l'épaisseur de la couche guide d'onde,  $n_s$  l'indice de réfraction du substrat,  $n_i$  l'indice de réfraction du milieu incident,  $n_g$  l'indice de réfraction du réseau.

La figure 2.49a montre un réseau résonant illuminé par une source polychromatique polarisée (faisceau gris) ; une partie du faisceau est directement transmise (faisceau bleu) et une partie est diffractée (faisceau vert) puis couplée dans la couche guide d'onde [38, 39]. Pendant la propagation, la lumière guidée se dirige vers l'extérieur de la couche guide d'onde (faisceau rose) en créant des interférences constructives en réflexion. En fonction de la longueur d'onde,

de l'angle d'incidence et des paramètres du réseau, une réflexion très élevée se produit : elle est appelée résonance en réflexion (figure 2.49b).

Lorsque la résonance est mesurée en transmission pour les mêmes longueurs d'onde et angle d'incidence lumineuse, une transmission nulle se produit qui est appelée résonance en transmission (figure 2.49c).

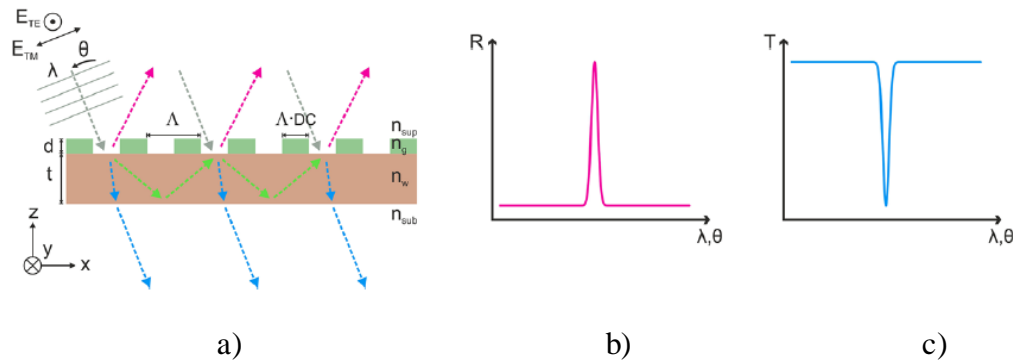


Figure 2.49 : a) Schéma d'un réseau résonant et sa résonance en b) réflexion et c) en transmission [42]

En incidence normale et pour un guide d'onde monomode, la structure résonne avec une seule et unique longueur d'onde tandis qu'en incidence oblique deux longueurs d'onde de résonance apparaissent. L'incidence oblique provoque un clivage (séparation) de la résonance [43].

Dans les deux cas TE ou TM, la polarisation peut influencer la résonance en décalant la position de la longueur d'onde ou encore en élargissant les pics de résonance. Cette différence de largeur peut être attribuée au coefficient de rayonnement qui est plus élevé pour la polarisation TE, alors qu'il est très faible pour TM. En d'autres termes, la polarisation TE présente une courte longueur de propagation dans le guide d'onde, donc un coefficient de rayonnement élevé, ce qui se traduit par une largeur spectrale importante [44].

Afin d'obtenir une résonance en réflexion la plus élevée possible (efficacité maximale), voire totale, plusieurs méthodes numériques sont utilisées. La conception structurale des

réseaux résonants a largement préoccupé les scientifiques pendant des années afin de déterminer le modèle numérique le plus approprié et ainsi optimiser les tolérances de fabrication et améliorer les efficacités de diffraction. Un ensemble d'algorithmes permet de gérer des structures typiques ou complexes avec le minimum de temps de calcul possible.

Les méthodes numériques les plus répandues sont les méthodes modales comprenant le RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) [45] et la méthode Chandezon (C-Method) [46]. Toutes les deux combinent précision et haute efficacité dans la modélisation de réseaux optiques, en particulier des réseaux résonants [17].

Les applications des réseaux résonants sont nombreuses et les plus répandues se trouvent dans les composants optiques et les produits industriels [47], utilisés dans le domaine des capteurs [48], des cellules solaires [48, 49] des filtres [47, 50], de l'éclairage [52], de la sécurité [53] et des polariseurs [54]. Ces applications sont exploitées dans une large plage de longueurs d'onde allant de l'UV jusqu'aux micro-ondes [54, 55].

Les réseaux résonants peuvent être élaborés par divers procédés de fabrication. Tout d'abord, la fabrication de la couche guide d'onde diélectrique peut s'obtenir en utilisant des techniques mettant en œuvre par exemple des procédés physiques [57], chimique [57, 58] ou sol-gel [19].

Concernant la fabrication des réseaux de diffraction, des techniques d'insolation sélective sont utilisées (voir § 3), mais également la lithographie interférentielle [60] et la lithographie par nano-impression, qui permettent la réalisation de réseaux sur des grands surfaces en 1D et 2D [61]. Ces méthodes sont compatibles avec l'approche sol-gel que nous souhaitons exploiter pour la réalisation d'un réseau résonant sur substrat plan ou cylindrique.

Huang et al. [62] ont développé un procédé pour la fabrication de réseaux résonants planaires sur des couches sol-gel par la méthode de nano-impression (ou embossage). Cette

approche constitue une méthode prometteuse compatible avec une approche sol-gel, mais la lithographie par nano-impession n'est pas adaptée à un substrat cylindrique. La méthode la plus adaptée pour la réalisation de réseaux de diffraction à l'intérieur d'un tube est la lithographie cylindrique en utilisant un masque de phase cylindrique comme décrit dans § 3.5.

La fabrication d'un réseau résonant cylindrique a été réalisée pour la première fois par E. Koussi et al. [63]. La couche guide d'onde est une couche de  $\text{TiO}_2$  issue de la voie sol-gel et déposée par dip-coating. Le réseau de diffraction cylindrique à l'intérieur du tube a été élaboré en utilisant une résine positive (S1805) insolée avec le banc optique représenté sur la figure 2.46. Les auteurs ont mesuré une résonance de faible efficacité dans la région de l'infrarouge en polarisation TE ( $\lambda_{\text{res}}=1371$  nm).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons modéliser et réaliser un dispositif optique (réseau résonant) élaboré uniquement par voie sol-gel. Cette approche innovante et unique sera adaptée à des substrats plans et cylindriques. La voie sol-gel nous semble bien adaptée à la réalisation de réseaux résonants puisque cette approche permet à la fois de contrôler les indices (pour la couche guidante) et la réalisation du réseau (soit par insolation UV, soit par embossage) évitant les étapes de gravure et réduisant le nombre d'étapes technologiques).

## **4.2. Conception et modélisation d'un réseau résonant**

Comme expliqué précédemment, le réseau résonant doit être modélisé afin d'optimiser l'efficacité de résonance. La structure sera simulée avec le software commercial MC-GRATINGS en utilisant la méthode Chandezon. Le profil des structures expérimentales n'est pas exactement carré, comme illustré dans la figure 2.41. Ceci explique notre préférence pour cette méthode comparée à la méthode RCWA. Cette dernière est en effet bien adaptée aux profils binaires ou en escalier alors que la méthode Chandezon, qui est basée sur la résolution des équations de Maxwell en coordonnées curvilignes, permet la modélisation de profils de



réseaux sinusoidaux. L'espace direct est transformé en fonction du profil du réseau pour simplifier les conditions aux limites aux interfaces. La logique de cette méthode est d'effectuer une transformation de variable curvilinéaire dans les équations de Maxwell afin de transposer une surface ondulée en un système de coordonnées planaires dans l'espace de Fourier.

La modélisation sur un substrat cylindrique est assez complexe. Othera et al. [64] ont démontré que les conditions de réflexion résonnante sont similaires pour un substrat plan et courbe quand le rayon de courbure est supérieur à environ 10 fois la période du réseau. Cette condition est satisfaite dans notre cas, puisque le rayon du tube est de 4 mm et la période du réseau est proche de 1  $\mu\text{m}$ . La modélisation a donc été réalisée en considérant uniquement des substrats plans, le but étant de déterminer les paramètres du réseau optimisés qui permettent l'obtention d'une réflexion résonnante dans la région du proche infrarouge (environ 1500 nm et 1600 nm pour la polarisation TM et TE, respectivement). Cette gamme de longueur d'onde a été choisie en fonction de la sensibilité à un mode de plasmon pouvant se propager avec le moins de pertes possibles.

Pour cela nous avons considéré une couche guide d'onde avec un haut indice de réfraction, c'est-à-dire une couche  $\text{TiO}_2$  recuite à 500°C, et une couche photosensible dans laquelle sera gravée le réseau, couche qui sera traitée préalablement à 110°C. Les deux couches sont déposées avec le même sol-gel photosensible à base du précurseur de titane utilisé au cours de cette thèse. Pour la modélisation, nous avons pris en compte les indices de réfraction des deux couches et leur coefficient d'extinction comme le montre la figure 2.50.

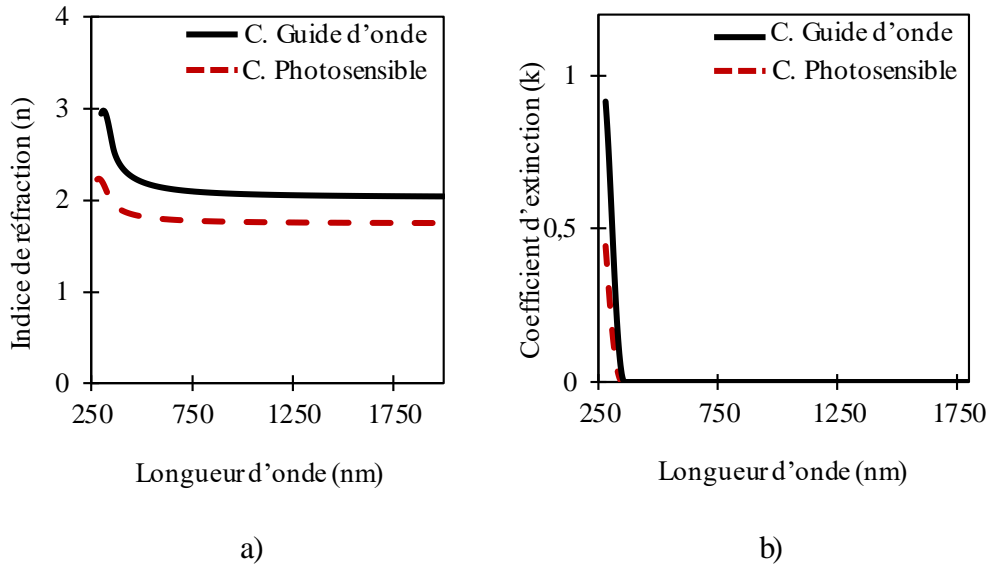


Figure 2.50 : a) Indice de réfraction et b) coefficient d'extinction de la couche guide d'onde et de la couche photosensible

La structure considérée est une structure planeaire avec un profil sinusoidal (voir figure 2.51a), en utilisant les paramètres suivants : profil sinusoidal du réseau résonant, période du réseau fixée à 1  $\mu\text{m}$ , indices de réfraction de la couche guide d'onde et de la couche photosensible respectivement fixés à  $n=2,5$  et  $n=1,8$  à la longueur d'onde  $\lambda=1500$  nm. Cette modélisation a permis de déterminer des longueurs d'onde de résonance de 1506 nm et 1582 nm respectivement pour la polarisation TM (courbe pointillée bleu) et pour la polarisation TE (courbe pointillée rouge), comme illustré sur la figure 2.51b.

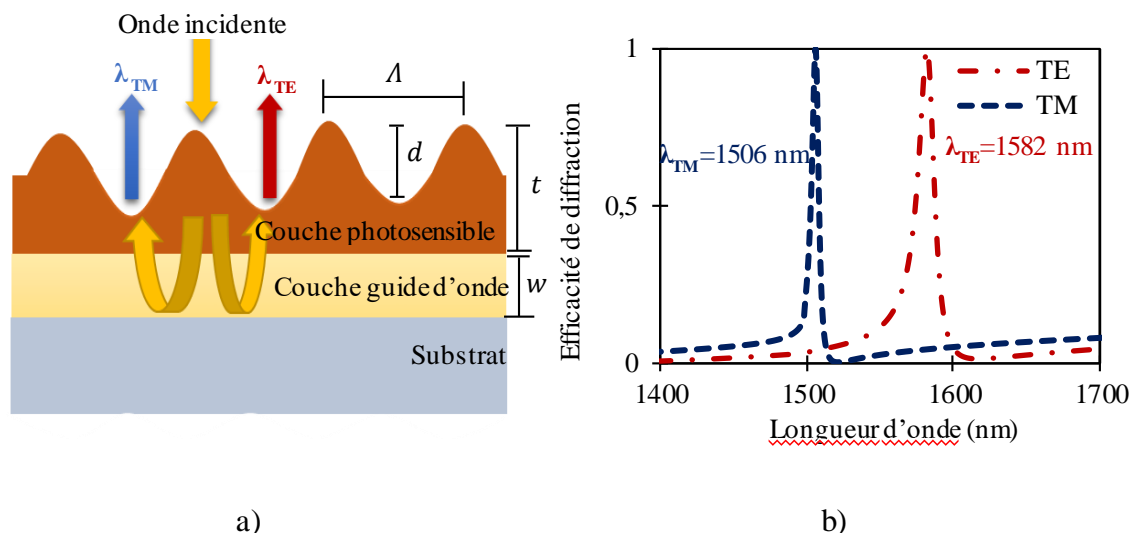


Figure 2.51 : a) Structure du réseau résonant considérée pour la modélisation et b) résonance en réflexion obtenue avec le logiciel « MC GRATINGS »

Au vu de la modélisation, les paramètres optimisés pour le réseau résonant sont les suivants : une profondeur du réseau ( $d$ ) de 233 nm, une épaisseur de la couche photosensible ( $t$ ) de 280 nm et une épaisseur de la couche guide d'onde ( $w$ ) de 155 nm.

### 4.3. Fabrication et caractérisation d'un réseau résonant sur un substrat plan

La fabrication du réseau résonant sur un substrat plan comprend 2 étapes successives : le dépôt de la couche guide d'onde et le dépôt de la couche photosensible. Le dépôt de la couche guide d'onde a été effectué par *spin-coating* à une vitesse de 3000 tr/mn sur un substrat de silice de diamètre 1 pouce préalablement nettoyé dans la « wet bench ». Cette couche a été recuite à 500°C pendant 15 mn et la procédure a été répétée 3 fois. L'épaisseur finale obtenue a été de 155 nm, ce qui correspond bien à l'épaisseur requise par la modélisation (figure 2.52a).

La deuxième étape est la fabrication du réseau (figure 2.52b). Le même sol-gel que précédemment a été déposé par *spin-coating* à 3000 tr/min, suivi d'un traitement thermique à

110°C. L'insolation et le développement ont été réalisés comme expliqué dans le § 3.1. Un masque de phase de période 1  $\mu\text{m}$  a été utilisé.

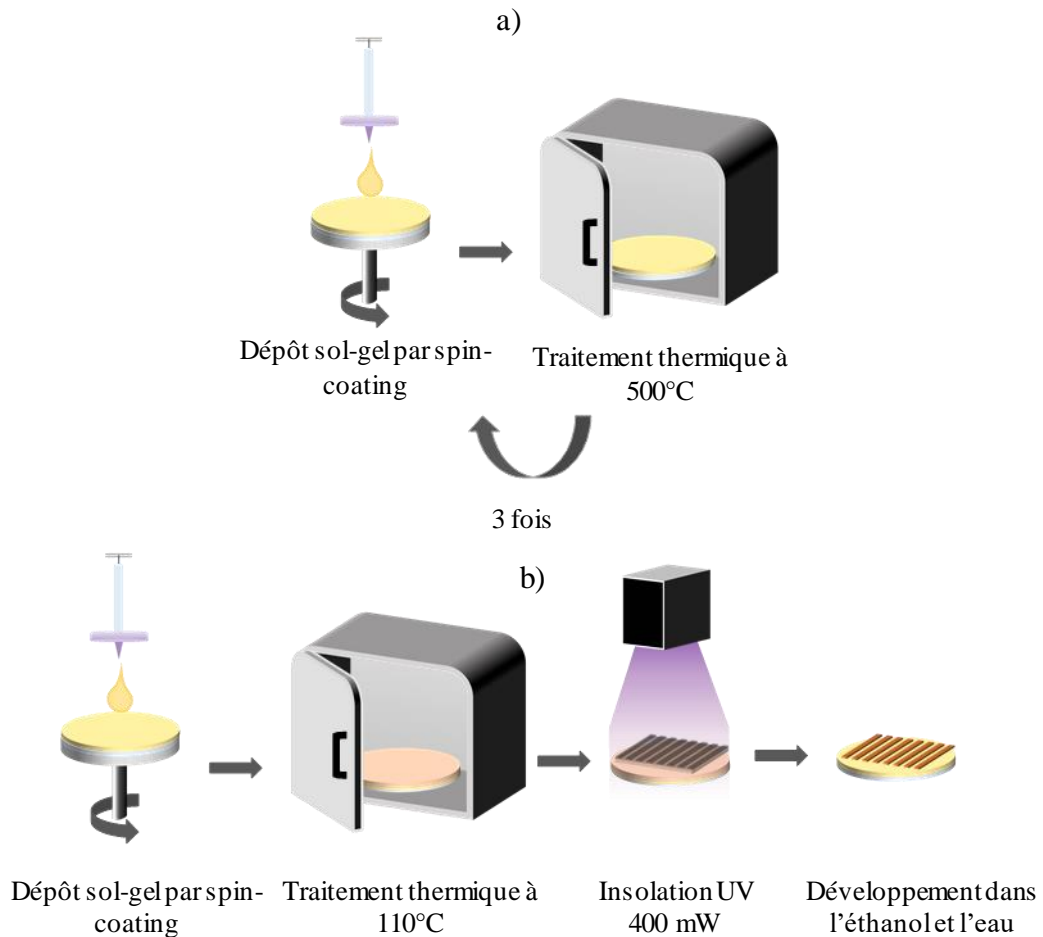


Figure 2.52 : a) Réalisation de la couche guide d'onde et b) réalisation du réseau sur un substrat plan

Le réseau obtenu a pour dimensions  $5 \times 2 \text{ mm}^2$  ; l'image de la photographie du réseau résonant montre une diffraction de la lumière visible par le réseau (figure 2.53a). La figure 2.53b montre une image MEB du réseau périodique réalisé. Les mesures par AFM en mode tapping (figure 2.53c) indique une période du réseau de 1  $\mu\text{m}$  et une profondeur de 230 nm, ce qui correspond bien aux paramètres désirés pour le réseau résonnant.

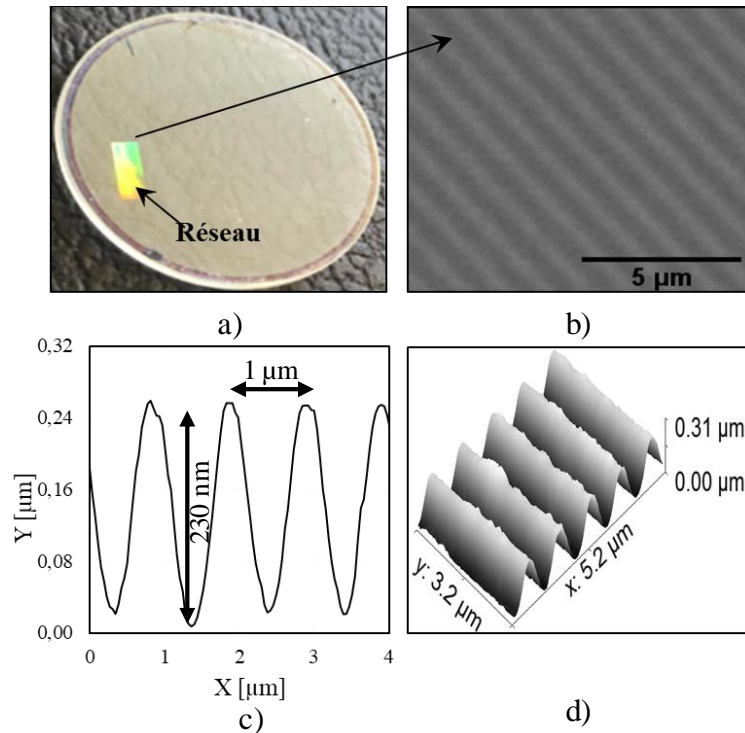
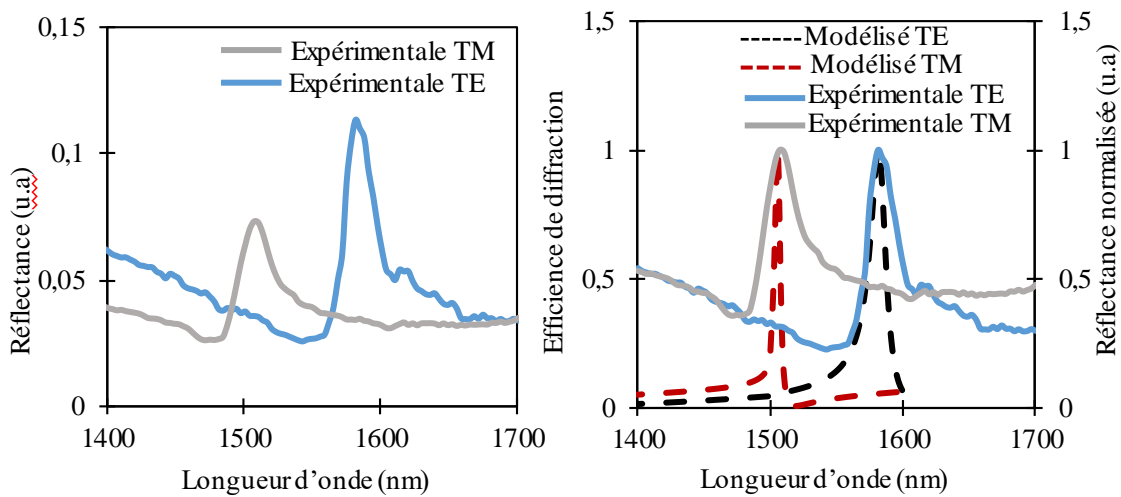


Figure 2.53 : a) Image optique du réseau résonant sur substrat plan, b) image MEB du réseau, c) profil du réseau obtenu par AFM et d) topographie du réseau obtenu par AFM

Les mesures de résonances spectrales sur les substrats plans ont été réalisées en réflexion avec une incidence normale. La source est une source supercontinuum de lumière blanche avec une gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 nm et 2400 nm. Le montage est équipé d'un polariseur linéaire infrarouge (650 nm - 2 μm) de Thorlabs et d'une lame séparatrice qui permet de réfléchir les résonances des polarisations TM et TE et de les diriger vers le spectromètre. Les spectres montrent des résonances expérimentales dans la région du proche infrarouge (figure 2.54a). La résonance à 1506 nm (ligne grise) correspond à la polarisation TM de la lumière et la résonance à 1582 nm (ligne bleu) correspond à la polarisation TE.

La comparaison des résultats expérimentaux normalisés et simulés est donnée dans figure 2.54b. Cette comparaison montre une bonne correspondance entre les longueurs d'onde de résonance expérimentales et simulées, par contre les efficacités expérimentales sont bien inférieures : le pic TE présente une réflectance de 11% et le pic TM une réflectance de 7%. De même, les pics de résonance mesurés sont plus larges que ceux déduits par la modélisation. En

comparant la largeur à mi-hauteur des pics mesurés et simulés, nous trouvons respectivement 26 nm et 5 nm pour le mode TM, et 29 nm et 14 nm pour le mode TE. Ces différences d'efficacité et de largeur s'expliquent principalement par la rugosité du réseau (qui n'a pas été prise en compte dans la simulation), qui entraîne des pertes par diffusion, mais également par une différence du profil du réseau obtenu expérimentalement différent de celui modélisé, notamment la forme et la hauteur du réseau. Néanmoins, les résultats montrent la possibilité de réaliser des réseaux résonants avec un seul sol-gel photogravable, ce qui à notre connaissance



est tout à fait original et unique.

a)

b)

Figure 2.54 : a) Spectres de résonance mesurés et b) comparaison entre les spectres de résonance mesurés et modélisés

#### 4.4. Fabrication et caractérisation d'un réseau résonant sur un substrat cylindrique

Dans cette partie, l'objectif est la réalisation d'un réseau résonant à l'intérieur d'un tube cylindrique de diamètre interne 8 mm et de longueur 15 mm. Le dépôt de la couche guide d'onde a été réalisé par *dip-coating* à une vitesse de 7 cm/min suivi d'un traitement thermique

à 500°C. La procédure a de nouveau été effectuée 3 fois afin d'obtenir une couche guide d'onde présentant une épaisseur de 155 nm.

Le dépôt de la couche photosensible sur la couche guide d'onde a aussi été réalisé par dip-coating, puis la couche photosensible a été stabilisée à 110°C pendant 90 minutes. L'insolation de la couche photosensible a ensuite été réalisée en utilisant la méthode de lithographie cylindrique détaillée dans le § 3.5.

Le réseau résonant résultant à l'intérieur du cylindre est illustré dans figure 2.55a : nous pouvons observer un réseau cylindrique de 3,8 mm de long. Cette caractérisation a nécessité de casser un des cylindres de travail afin d'accéder au réseau situé à l'intérieur. La figure 2.55b montre l'image du réseau en Microscopie Electronique à Balayage et révèle une structure périodique. La mesure du profil du réseau a été réalisée par AFM (figure 2.55c et 2.56d). Cette caractérisation confirme le profil périodique observé sur l'image MEB et elle permet de déterminer une période et une profondeur du réseau de 960 nm et 185 nm respectivement.

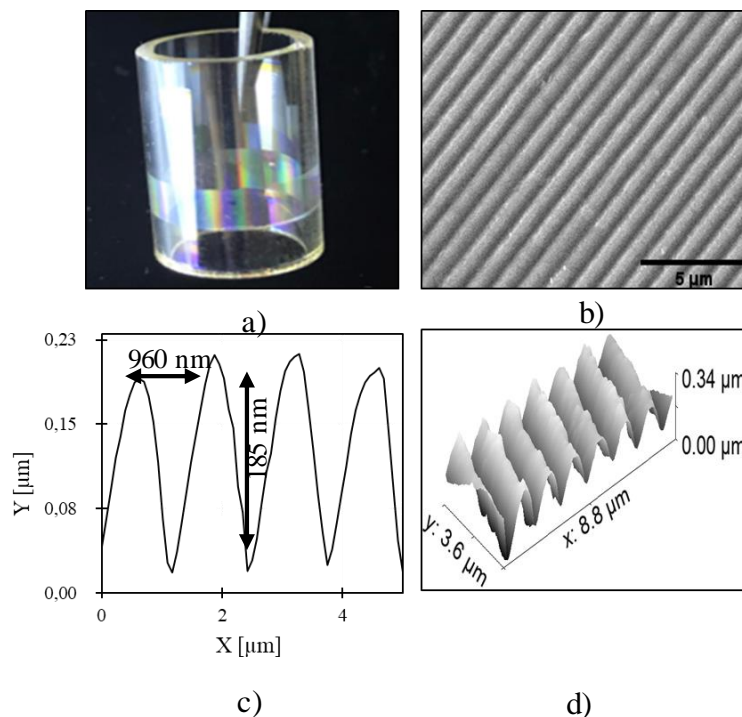


Figure 2.55: a) Photo de l'échantillon cylindrique, b) image MEB du réseau, c) profils AFM 2D et d) 3D du réseau

La caractérisation de la résonance à l'intérieur d'un cylindre a été réalisée en utilisant un banc optique spécialement conçu. Celui-ci est composé d'une source blanche supercontinuum, d'un polariseur linéaire, d'une lame quart d'onde, d'une lame séparatrice placée à 45°, d'un cône réfléchissant métallique et d'un spectromètre (figure 2.56).

La polarisation circulaire a été obtenue par le polariseur linéaire et la lame quart d'onde. L'onde est réfléchi par le cône métallique situé sur l'axe du tube en créant un éclairage de la paroi du tube intérieur de manière holistique (sur la totalité de la périphérie du cylindre).

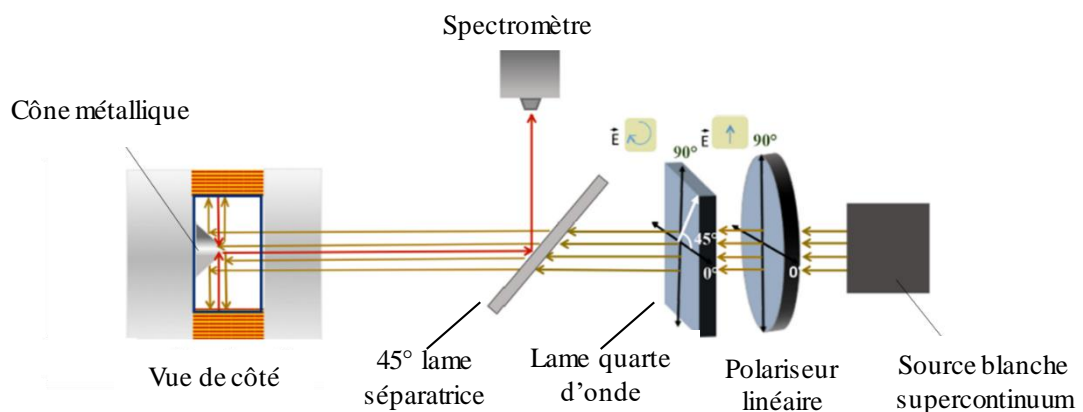


Figure 2.56 : Montage optique pour la mesure de la résonance sur un substrat cylindrique [63]

Les spectres enregistrés illustrés dans la figure 2.57 montrent un pic de résonance à 1445 nm pour le mode TM et un pic à 1507 nm pour le mode TE.

La réflectance pour le mode TM est inférieure à celle du mode TE. Cette différence est probablement due à la lame séparatrice qui a un coefficient de réflexion différent en fonction de la polarisation TE ou TM.

La figure 2.57b présente la résonance réfléchi normalisée expérimentale (ligne noire) pour les modes TE et TM par rapport aux courbes simulées (lignes pointillées). Les résonances théoriques sont situées à 1499 nm pour le mode TE (pointillé rouge) et 1437 nm pour le mode TM (ligne pointillée bleue). Les courbes modélisées et mesurées du réseau résonnant



cylindrique montrent ainsi un bon accord, i.e. un faible écart dans la position spectrale des pics d'environ 8 nm pour les modes TM et TE (courbe noire figure 2.57).

Les valeurs de la largeur à mi-hauteur obtenues pour les pics de résonance expérimentaux et simulés sont quant à elles respectivement de 20 nm et 14 nm pour la polarisation TE et de 22 nm et 5 nm pour la polarisation TM. Cette différence découle probablement des imperfections du réseau et de sa rugosité (ces paramètres ne sont pas pris en compte dans la modélisation).

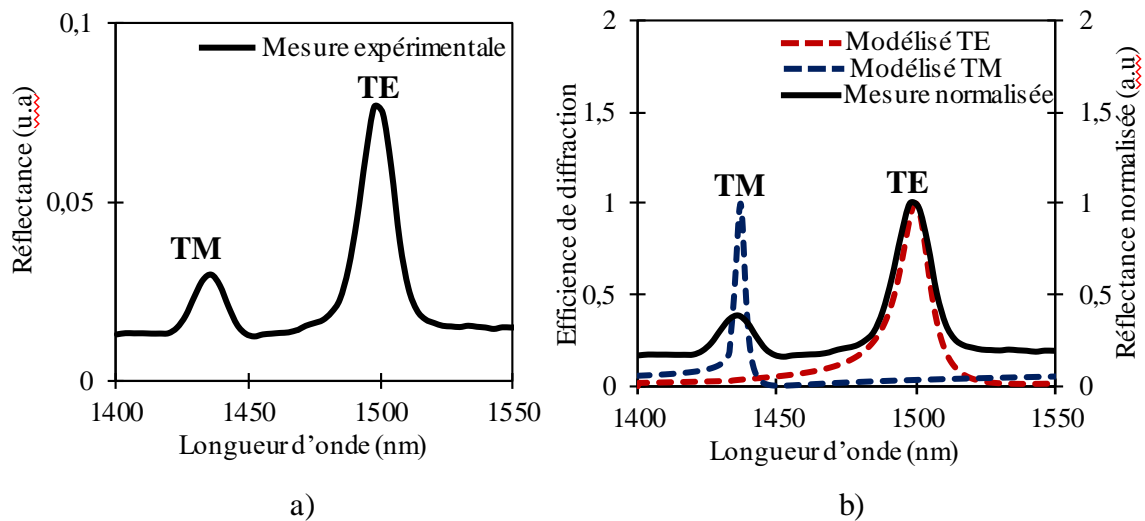


Figure 2.57 : a) Résonance en réflexion mesurée sur le réseau résonant cylindrique et b) comparaison entre les résonances réfléchies mesurées et modélisées

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit un travail approfondi réalisé sur un sol-gel photosensible à base d'un précurseur de titane. Une première étude a porté sur les propriétés des couches photosensibles. La photosensibilité du sol-gel est conservée pour un traitement thermique à une température inférieure à 300°C. Ces conditions conduisent à des couches, hautement transparentes, avec un indice de réfraction élevé de  $n=1,7$  et un coefficient d'extinction nul dans la région Vis-proche IR. Les épaisseurs de ces couches photosensibles dépendent de la vitesse de dépôt et de la température de traitement thermique : lorsque ces deux paramètres augmentent, l'épaisseur diminue.

Cette formulation sol-gel ne permettant pas l'obtention de couches épaisses, une méthode d'empilement multicouches et la formulation d'un « sol-gel épais » ont été étudiées afin de remédier à cette limitation tout en conservant la photosensibilité. Les résultats ont toutefois été limités, des craquelures apparaissant dans les couches épaisses ainsi obtenues.

La photosensibilité du sol-gel a par ailleurs été mise à profit pour la fabrication de motifs à échelles variées en utilisant différentes méthodes de micro-nanostructuration par insolation sélective. Des motifs ont ainsi été obtenus à l'échelle macro, micro et nanométrique par plusieurs méthodes lithographiques. Il a en particulier été démontré que ce sol-gel est adapté à la méthode d'écriture directe par laser ainsi qu'à la fabrication d'un réseau cylindrique à l'intérieur d'un tube en utilisant un banc optique dédié et un masque de phase radial.

L'étude des propriétés des couches non-photosensibles (traitées à 300°C ou plus) a également été réalisée. Ainsi, une couche traitée à 500°C présente une haute transparence et un indice de réfraction élevé dans la région proche IR ( $n=2,2$  à  $\lambda=1500$  nm). Toutefois, la transparence diminue légèrement avec l'augmentation de la température de traitement thermique, ceci en raison d'une rugosité accrue qui génère des pertes par diffusion lumineuse.

Par ailleurs, conformément à ce qui précède, les couches obtenues sont très minces, les épaisseurs étant inférieures à la centaine de nanomètres. La méthode d'empilement multicouche a été aussi étudiée pour ces couches, en obtenant des couches denses, exemptes de fissures avec des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres.

En appliquant les propriétés des couches photosensibles et non-photosensibles, un dispositif optique diélectrique (réseau résonant) sur un substrat plan ou cylindrique a ensuite été élaboré en utilisant uniquement le sol-gel étudié dans ce chapitre. La fabrication du réseau résonant plan ou cylindrique comprend la réalisation d'une couche guide d'onde avec un haut indice de réfraction, donc une couche non-photosensible traitée à 500°C, et un réseau qui a été fabriqué à partir d'une couche photosensible traitée à 110°C, ce qui démontre l'adaptabilité de cette approche tout sol-gel appliqué à la réalisation de réseaux résonants.

Les méthodes de lithographie par masque de phase et de lithographie cylindrique ont été utilisées respectivement pour la fabrication d'un réseau plan et cylindrique. La mesure de la résonance en polarisation TE et TM a ensuite été réalisée en utilisant des montages optiques adaptés à chaque substrat. Pour les deux géométries étudiées, les résonances mesurées montrent une bonne correspondance avec les résonances modélisées par la méthode Chandezon (position des résonances). Toutefois, les valeurs de la largeur à mi-hauteur des pics et leurs intensités sont plus faibles que celles des résonances simulées, probablement à cause des imperfections du réseau et de sa rugosité (ces paramètres n'étant pas pris en compte dans la modélisation).

En résumé, nous avons démontré la polyvalence du sol-gel à base de titane, qui conduit à l'obtention de couches photosensibles et non-photosensibles (suivant les conditions de traitement) adaptées à différents types de substrats, géométries et techniques de lithographie, et qui permet d'envisager son application à des dispositifs optiques.

## Références

- [1] M. S. M. Saifullah, K. R. V. Subramanian, E. Tapley, D.-J. Kang, M. E. Welland et M. Butler, « Sub-10 nm electron beam nanolithography using spin-coatable TiO<sub>2</sub> resists », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 11, p. 1587-1591, 2003.
- [2] Z. Duan, D. Luo, Z. Lui, Z. Zhao, M. Zhao, J. Zhang et G. Zhao, « Patterning ZrO<sub>2</sub> films surface: Superhydrophilic and superhydrophobic properties », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 6, p. 5089-5094, 2017.
- [3] S. K. Mishra, S. Bayan, R. Shankar, P. Chakraborty et R. K. Srivastava, « Efficient UV photosensitive and photoluminescence properties of sol-gel derived Sn doped ZnO nanostructures », *Sens. and Actuators A: Phys.*, vol. 211, p. 8-14, 2014.
- [4] S. P. Faure, O. Chaux et P. Gaucher, « Photosensitive sol-gel precursors for direct ultra-violet patterning of SiO<sub>2</sub> and PZT materials », *J. Phys. IV France*, vol. 08, n° PR9, p. 69-72, 1998.
- [5] Y. Xie, F. Zhao, W. Wei, X. Zhao et W. Zhao, « Fabrication of diffractive grating using HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gel film », *Acta Photonica Sin.*, vol. 37, n° 1, p. 133-135, 2008.
- [6] J. D. Wright et N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. CRC Press, 2000.
- [7] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 2013.
- [8] M. Galceran, thèse « Synthesis and characterization of optical nanocrystals and nanostructures. An approach to transparent laser nanoceramics », 2010, Universitat Rovira I Virgili,.
- [9] G. Zhao, N. Tohge et J. Nishii, « Fabrication and characterization of diffraction gratings using photosensitive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 4R, p. 1842-1846, 1998.
- [10] H. Shigemura, Y. Kawamoto, J. Nishii et M. Takahashi, « Ultraviolet-photosensitive effect of sol-gel-derived GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 7, p. 3413-3418, 1999.
- [11] G. Zhao, Y. Li, W. Zhang et W. Zhao, « Fabrication of gratings using photosensitive gel films by sol-gel process », *Photorefract. Eff. Mat. Dev.*, vol. 1, n°281, p. 281-287, 2005.
- [12] S. Briche, Z. Tebby, D. Riassetto, M. Messaoud, E. Gamet, E. Pernot, H. Roussel, O. Dellea, Y. Jourlin et M. Langlet, « New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> films », *J. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 5, p. 1474-1486, 2011.
- [13] N. Tohge, G. Zhao et F. Chiba, « Photosensitive gel films prepared by the chemical modification and their application to surface-relief gratings », *Thin Solid Films*, vol. 351, n° 1, p. 85-90, 1999.
- [14] M. S. M. Saifullah, K. R. V. Subramanian, E. Tapley, D.-J. Kang, M. E. Welland et M. Butler, « Sub-10 nm electron beam nanolithography using spin-coatable TiO<sub>2</sub> resists », *Nano Lett.*, vol. 3, n° 11, p. 1587-1591, 2003.

- [15] E. Bindini, G. Naudin, M. Faustini, D. Grosso et C. Boissière, « Critical role of the atmosphere in dip-coating process », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 27, p. 14572-14580, 2017.
- [16] D. Meyerhofer, « Characteristics of resist films produced by spinning », *J. Appl. Phys.*, vol. 49, n° 7, p. 3993-3997, 1978.
- [17] E.-K. Koussi, thèse « Micro patterning of complex Waveguide Resonant Grating (WRG) », 2020, université Jean Monnet de Saint Etienne.
- [18] V. Gaté, thèse, « Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur films TiO<sub>2</sub> sol-gel par lithographie interférométrique dynamique sur des grandes surfaces », 2013, université Jean Monnet, thèse, université Jean Monnet de Saint Etienne.
- [19] M. Royon, D. Jamon, T. Blanchet, F. Royer, F. Vocanson, E. Marin, A. Morana, A. Boukenter, Y. Ouerdane, Y. Jourlin, R. Evenblij, T. Van Leest, M. A de Smet et S. Girard, « Sol-gel waveguide-based sensor for structural health monitoring on large surfaces in aerospace domain », *Aerospace*, vol. 8, n° 4, p. 1-20, 2021.
- [20] G. Zhang et D. Wang, « Colloidal lithography: the art of nanochemical patterning », *Chem. Asian J.*, vol. 4, n° 2, p. 236-245, 2009.
- [21] L. Berthod, O. Shavdina, I. Verrier, T. Kämpfe, O. Della, F. Vocanson, M. Bichotte, D. Jamon et Y. Jourlin, « Periodic TiO<sub>2</sub> nanostructures with improved aspect and line/space ratio realized by colloidal photolithography technique », *Nanomaterials*, vol. 7, n° 10, p. 1-7, 2017,
- [22] D.-H. Lee, J.-G. Park, K. J. Choi, H.-J. Choi et D.-W. Kim, « Preparation of brookite-type TiO<sub>2</sub>/Carbon nanocomposite electrodes for application to Li ion batteries », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2008, n° 6, p. 878-882, 2008.
- [23] Y. Djaoued, R. Brüning, D. Bersani, P. P. Lottici et S. Badilescu, « Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films », *Mat. Letters*, vol. 58, n° 21, p. 2618-2622, 2004.
- [24] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson et J. V. Smith, « Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, n° 12, p. 3639-3646, 1987.
- [25] A. Fujishima et X. Zhang, « Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches », *C.R. Chim.*, vol. 9, n° 5, p. 750-760, 2006.
- [26] E. Baranowska-Wójcik, D. Sz wajgier, P. Oleszczuk et A. Winiarska-Mieczan, « Effects of titanium dioxide nanoparticles exposure on human health-a review ». *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 193, p.118–129, 2020
- [27] D. A. H. Hanaor et C. C. Sorrell, « Review of the anatase to rutile phase transformation », *J. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 4, p. 855-874, 2011.
- [28] T. T. H. Tran, T. T. H. Bui, T. L. Nguyen, H. N. Man et T. K. C. Tran, « Phase-pure brookite TiO<sub>2</sub> as a highly active photocatalyst for the degradation of pharmaceutical pollutants », *J. Elec. Mat.*, vol. 48, n° 12, p. 7846-7861, 2019.
- [29] W. Ma, Z. Lu et M. Zhang, « Investigation of the structural transformation in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy », *Appl. Phys. A*, vol.66, n°6, p.621-627, 1998.

- [30] S. Oda, H. Uchiyama et H. Kozuka, « Thermoplasticity of sol-gel-derived titanoxanes chemically modified with benzoylacetone », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 70, n° 3, p. 441-450, 2014.
- [31] J. Ben Naceur, M. Gaidi, F. Bousbih, R. Mechiakh et R. Chtourou, « Annealing effects on microstructural and optical properties of nanostructured-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel technique », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, n° 2, p. 422-428, 2012.
- [32] K. Farhadian Azizi et M.-M. Bagheri-Mohagheghi, « Transition from anatase to rutile phase in titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles synthesized by complexing sol-gel process: effect of kind of complexing agent and calcinating temperature », *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, vol. 65, n° 3, p. 329-335, 2013.
- [33] N. R. Mathews, E. R. Morales, M. A. Cortés-Jacome et J. A. Toledo Antonio, « TiO<sub>2</sub> thin films Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties », *Solar Energy*, vol. 83, n° 9, p. 1499-1508, 2009.
- [34] S. A. Grant et R. S. Glass, « A sol-gel based fiber optic sensor for local blood pH measurements », *Sens. Actuators B: Chem.*, vol. 45, n° 1, p. 35-42, 1997.
- [35] V. Gâté, G. Bernaud, C. Veillas, A. Cazier, F. Vocanson, Y. Jourlin et Michel Langlet, « Fast dynamic interferometric lithography for large submicrometric period diffraction gratings production », *Opt. Eng.*, vol. 52, n° 9, p. 091712 (1-7), 2013.
- [36] L. Berthod, O. Shavdina, F. Vocanson, M. Langlet, O. Dellea, C. Veillas, S. Reynaud, I. Verrier et Y. Joulin, « Colloidal photolithography applied to functional microstructure on cylinder based on photopatternable TiO<sub>2</sub> sol-gel », *Microelectron. Eng.*, vol. 177, p. 46-51, 2017.
- [37] O. Shavdina, L. Berthod, T. Kämpfe, S. Reynaud, C. Veillas, I. Verrier, M. Langlet, F. Vocanson, P. Fugier, Y. Jourlin et O. Dellea, « Large area fabrication of periodic TiO<sub>2</sub> nanopillars using microsphere photolithography on a photopatternable sol-gel film », *Langmuir*, vol. 31, n° 28, p. 7877-7884, 2015.
- [38] L. Berthod, thèse « La photolithographie cylindrique sur revêtement sol-gel photogravable », 2017, université Jean Monnet Saint Etienne.
- [39] L. Berthod, M. Bichotte, I. Verrier, C. Veillas, T. Kämpfe, F. Vocanson, M. Langlet, J. Laukkanen, O. Parriaux et Y. Jourlin « Efficient reversible phase mask for TiO<sub>2</sub> submicron gratings directly printed on cylindrical surfaces », *Opt. Express*, vol. 25, n° 8, p. 9003-9009, 2017.
- [40] L. Mashev et E. Popov, « Zero order anomaly of dielectric coated gratings », *Opt. Commun.*, vol. 55, n° 6, p. 377-380, 1985.
- [41] M. Nevriere, R. Petit et M. Cadilhac, « About the theory of optical grating coupler-waveguide systems », *Opt. Commun.*, vol. 8, n° 2, p. 113-117, 1973.
- [42] G. Quaranta, G. Basset, O. J. F. Martin et B. Gallinet, « Recent advances in resonant waveguide gratings », *Laser Photonics Rev.*, vol. 12, n° 9, p. 1800017 (1-31), 2018.
- [43] G. A. Golubenko, A. S. Svakhin, V. A. Sychugov et A. V. Tishchenko, « Total reflection of light from a corrugated surface of a dielectric waveguide », *Sov. J. Quantum Electron.*, vol. 15, n° 7, p. 886, 1985.

- [44] Y. Jourlin, S. Tonchev, A. V. Tishchenko, F. Lacour et O. Parriaux, « Resonant-grating reflection extended to wide-band, large-aperture beams by waveguide-mode coalescence », *Opt. Express*, vol. 20, n° 28, p. 29155-29163, 2012.
- [45] M. G. Moharam et T. K. Gaylord, « Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 71, n° 7, pp. 811-818, 1981.
- [46] J. Chandezon, D. Maystre et G. Raoult, « A new theoretical method for diffraction gratings and its numerical application », *J. Opt.*, vol. 11, n° 4, p. 235-241, 1980.
- [47] G. Quaranta, G. Basset, O. J. F. Martin et B. Gallinet, « Color-selective and versatile light steering with up-scalable subwavelength planar optics », *Am. Chem. Soc. photonics.*, vol. 4, n°5, p. 1060-1066, 2017.
- [48] S. Isaacs, A. Hajoj, M. Abutoama, A. Kozlovsky, E. Golan et I. Abdulhalim, « Resonant grating without a planar waveguide layer as a refractive index sensor », *Sens.*, vol. 19, n° 13, p. 3003 (1-13) , 2019.
- [49] F.-J. Haug, K. Söderström, A. Naqavi et C. Ballif, « Excitation of guided-mode resonances in thin film silicon solar cells », *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1321, n° 1, p. 123-128, 2011.
- [50] J. Barbé, A. F. Thomson, E-C. Wang, K. McIntosh et K. Catchpole, « Nanoimprinted TiO<sub>2</sub> sol-gel passivating diffraction gratings for solar cell applications », *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 20, p. 143-148, 2012.
- [51] A. S. P. Chang, K. J. Morton, H. Tan, P. F. Murphy, W. Wu et S. Y. Chou, « Tunable liquid crystal-resonant grating filter fabricated by nanoimprint lithography », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 19, n° 19, pp. 1457-1459, 2007.
- [52] J. M. Ziebarth, A. K. Saafir, S. Fan et M. D. McGehee, « Extracting light from polymer light-emitting diodes using stamped Bragg gratings », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, n° 5, pp 451-456, 2004.
- [53] T. J. Trout, J. J. Schmieg, W. J. Gambogi et A. M. Weber, « Optical photopolymers: design and applications », *Adv. Mater.*, vol. 10, n° 15, p. 1219-1224, 1998.
- [54] K. J. Lee, R. LaComb, B. Britton, M. Shokooh-Saremi, H. Silva, E. Donkor, Y. Ding et R. Magnusson, « Silicon-layer guided-mode resonance polarizer with 40-nm bandwidth », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 20, n° 22, p. 1857-1859, 2008.
- [55] D. Rosenblatt, A. Sharon et A. A. Friesem, « Resonant grating waveguide structures », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 33, n° 11, p. 2038-2059, 1997.
- [56] K. Bougot-Robin, J.-L. Reverchon, M. Fromant, L. Mugherli, P. Plateau et H. Benisty, « 2D label-free imaging of resonant grating biochips in ultraviolet », *Opt. express*, vol. 18, n° 11, p. 11472-11482, 2010.
- [57] C.-L. Jia, K.-M. Wang, X.-L. Wang, X.-J. Zhang et F. Lu, « Formation of c-axis oriented ZnO optical waveguides by radio-frequency magnetron sputtering », *Opt. Express*, vol. 13, n° 13, p. 5093-5099, 2005.
- [58] K.-S. Kim et S. E. Pratsinis, « Manufacture of optical waveguide preforms by modified chemical vapor deposition », *AIChE J.*, vol. 34, n° 6, p. 912-921, 1988.

- [59] R. Asquini, A. Buzzin, D. Caputo et G. de Cesare, « Integrated evanescent waveguide detector for optical sensing », *IEEE Trans. Compon. Packaging Manuf. Tech.*, vol. 8, n° 7, p. 1180-1186, 2018.
- [60] Q. Xie, M. H. Hong, H. L. Tan, G. X. Chen, L. P. Shi et T. C. Chong, « Fabrication of nanostructures with laser interference lithography », *J. Alloys Compd.*, vol. 449, n° 1, p. 261-264, 2008.
- [61] C. Lu et R. H. Lipson, « Interference lithography: a powerful tool for fabricating periodic structures », *Laser Photon. Rev.*, vol. 4, n° 4, p. 568-580, 2009.
- [62] Y. Huang, L. Liu, M. Johnson, A. C Hillier et M. Lu, « One-step sol-gel imprint lithography for guided-mode resonance structures », *Nanotechnology*, vol. 27, n° 9, p. 095302 (1-8), 2016.
- [63] E-K. Koussi, H. Bruhier, M. A. U. Higueta, I. Verrier, C. Veillas, T. Kampfe, S. Reynaud, N. Crespo-Monteiro, O. Parriaux et Y. Jourlin, « Resonant reflection from cylindrical grating-waveguide under holistic excitation », *IEEE Photonics J.*, vol. 12, n° 2, p. 1-11, 2020.
- [64] Y. Ohtera, S. Iijima et H. Yamada « Guided-mode resonance in curved grating », *Opt. Lett.*, vol. 36, n° 9, p. 1689-1691, 2011.





# Chapitre 3

## Procédé de nitruration des films de $\text{TiO}_2$ sol-gel par un traitement à recuit thermique rapide

### Introduction

Les méta-matériaux (matériaux plasmoniques) sont apparus dans les années 2000 et des sujets de recherche très actifs depuis ces dix dernières années y ont été consacrés [1, 2, 3]. On entend par méta-matériaux des matériaux « artificiels » qui présentent des propriétés électromagnétiques qu'on ne retrouve pas dans un matériau sous forme de couches minces ou massifs [4]. Dans la plupart des cas, il s'agit de matériaux (diélectriques ou métalliques) qui n'existent pas à l'état naturel et qui, avec une micro-nanostructuration de surface, voient leurs propriétés (optiques, électriques...) modifiées. Il peut s'agir de modifications d'indices optiques, d'absorption et/ou de résonances optiques (diélectriques ou plasmoniques). Dans le cas où l'on considère des modifications de surfaces (par micro-nanostructuration à l'échelle et en dessous de la longueur d'onde), on parle également de metasurface. La structure interne ou les modifications de surface ou de volume interagissent avec une onde incidente (à l'échelle micro ou nanométrique), permettant le contrôle et la manipulation de la lumière, tels que le filtrage, des résonances plasmoniques, entre autres [5, 6, 7]. Parmi ces méta-matériaux on trouve le nitrure de titane ( $\text{TiN}$ ), le nitrure de zirconium ( $\text{ZrN}$ ), le nitrure de hafnium ( $\text{HfN}$ ) [8]. Les propriétés métalliques de ces matériaux leur permettent d'exploiter des fonctions plasmoniques dans le domaine du visible et de l'infrarouge, avec par exemple la possibilité

d'obtenir des effets colorés, ou encore de développer des capteurs basés sur des résonances plasmoniques (Surface Plasmon Resonance) localisées (LSPR) ou non localisées (NLSPR ou SPP : Surface Plasmon Polaritons).

Le nitrure de titane (TiN) présente des propriétés très intéressantes, comme une haute stabilité thermique et chimique. Ainsi, un simple réseau de diffraction réalisé en TiN peut être considéré comme un méta-matériau car il permet l'interaction et la décomposition de la lumière inobservable dans un matériau massif.

Ce chapitre décrira comment obtenir simplement et rapidement une couche de nitrure de titane micro-nanostructurée. La méthode que nous utiliserons sera la nitruration d'une couche micro-nanostructurée de TiO<sub>2</sub> obtenue par voie sol-gel (cf chapitre 1 § 4.2). La méthode sol-gel permet une facilité et une adaptabilité à des substrats de grandes dimensions et à géométries complexes. En ce qui concerne la micro-nanostructuration du revêtement sol-gel, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, il existe des formulations photogravables qui se comportent comme des résines photosensibles négatives. Ces formulations sont adaptées à la lithographie optique et permettent la micro-nanostructuration en une seule étape, c'est-à-dire sans étapes de gravure et/ou dépôt de couches sacrificielles.

A la différence des autres travaux reportés dans la littérature (cf. chapitre 1 § 4.2) la nitruration ne sera pas effectuée avec un chauffage classique (à induction ou par résistance...) [9, 10], mais nous utiliserons un procédé développé dans le cadre de cette thèse utilisant un four à recuit thermique rapide (*Rapid Thermal Annealing*, RTA). Dans ce chapitre, le procédé de nitruration sera présenté sur des substrats plans mais cette méthode peut aussi être transférée à des substrats avec des géométries complexes telles que cylindriques.

La première partie de ce chapitre présente le principe du four à recuit thermique rapide (RTA) et ses spécificités par rapport aux fours classiques.

La deuxième partie est dédiée à la nitruration par RTA de couches minces de  $\text{TiO}_2$  obtenues à partir de la méthode sol-gel (en utilisant la solution sol-gel présentée dans le chapitre 2 : TIPT/BzAc) et à leurs caractérisations. La troisième partie traitera de la nitruration par RTA de revêtements sol-gel de  $\text{TiO}_2$  micro-nanostructurés obtenus par lithographie optique sur des couches sol-gel photogravables de type TIPT/BzAc.

La dernière partie de ce chapitre présentera la réalisation de revêtements micro-nanostructurés de TiN en combinant la nitruration avec un four RTA et la nano-impression d'une couche sol-gel  $\text{TiO}_2$ . Une preuve de concept des propriétés plasmoniques sera également décrite à travers la réalisation d'une couche microstructurée de TiN présentant une excitation d'un mode de plasmons (SPR).

# 1. Principe du four à recuit thermique rapide

Le recuit thermique rapide est un processus de chauffage rapide utilisant des lampes infrarouges à haute puissance dans une chambre hermétiquement fermée et à température contrôlée. Ce four permet d'atteindre des températures élevées ( $T_{\max} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ ) en quelques secondes.

Le four RTA utilisé au cours de cette thèse est un AS-one 100 de la société Annealsys, (figure 3.1).



Figure 3.1 : Four RTA AS-one 100 de la société Annealsys

Ce four est équipé d'une pompe primaire permettant d'atteindre un vide de  $10^{-2}$  mbar. Une ligne de gaz neutre ( $\text{N}_2$ ) est connectée au four permettant la purge et le nettoyage de la chambre. Dans le modèle que nous utilisons, de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) peut être introduit à l'intérieur de la chambre de recuit mais il est aussi possible d'introduire d'autres gaz si on le désire comme de l'oxygène par exemple. L'élévation de température est réalisée par irradiation avec des lampes halogènes de forte puissance ( $\sim 30\text{kW}$ ), ce qui permet un chauffage rapide à une vitesse d'environ  $20^{\circ}\text{C/s}$  [11].

Le logiciel développé par Annealsys permet de contrôler plusieurs paramètres comme le débit du gaz, la puissance des lampes, le nombre de cycles, le temps de cycle, le temps de purge

et le temps de refroidissement. Il est aussi possible d'enregistrer les données et d'avoir un historique du processus.

Ce type de four est très utilisé dans le domaine de la microélectronique pour la fabrication des films minces d'oxydes métalliques [12], et quelques travaux reportent son utilisation pour l'obtention de nitrures et d'oxynitrures métalliques sous forme de couches minces traitées sous gaz d'azote ou d'ammoniac [13, 14]. Ces travaux relatent la possibilité d'obtenir des nitrures de niobium (NbN), des oxynitrures de niobium (NbNO) [13], des nitrures de vanadium (VN), ( $V_2N$ ) [15]. A notre connaissance, ce procédé n'a encore jamais été utilisé pour réaliser des couches de nitrure de titane par nitruration gazeuse.

Les différences d'un four à recuit thermique rapide avec un four traditionnel sont reportées dans le tableau ci-dessous (tableau 3.1).

| <b>Four traditionnel</b>    | <b>Four RTA</b>  |
|-----------------------------|--|
| Four à parois chaudes       | Four à parois froides                                  |
| Longs temps de nitruration  | Courts temps de nitruration                            |
| Montée lente en température | Montée rapide en température                           |
| Chauffe par résistance      | Chauffe par lampe halogène IR                          |
| Un seul long cycle          | Plusieurs cycles courts ou longs à puissance modulable |

*Tableau 3.1 : Comparaison four traditionnel et four RTA*

A la lecture de ce tableau comparatif, il apparaît clairement que les grands avantages du recuit par RTA sont la diminution du temps de traitement thermique et la possibilité de chauffer l'échantillon par le dessus (flash halogène) sans pour autant chauffer fortement le substrat (permettant ainsi d'envisager l'utilisation de substrat résistant à des températures plus faibles que celles utilisées pour la nitruration des films).

Du fait de ces avantages, nous avons décidé d'utiliser ce type de four pour nitrurer des films minces d'oxyde de titane obtenus par la voie sol-gel.

## **2. Nitruration par four à recuit thermique rapide d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> obtenue par voie sol-gel**

### **2.1. Elaboration et caractérisation de la couche avant nitruration**

La solution à base du précurseur de titane décrite dans le chapitre 2 sera utilisée au cours de ce chapitre. Les films minces ont été déposés par *spin-coating* à une vitesse de 3000 tr/mn, et ont ensuite subi un traitement thermique à 110°C pendant 90 minutes dans un four traditionnel pour les stabiliser. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, la couche n'est pas pure et contient encore des fonctions organiques. Néanmoins, pour simplifier la lecture, nous conserverons le nom de TiO<sub>2</sub> pour ce xérogel comprenant des fonctions organiques. Les films minces de TiO<sub>2</sub> ont une épaisseur moyenne d'environ 280 nm.

#### **- Caractérisation optique :**

Après réalisation, les films minces de TiO<sub>2</sub> sont homogènes, transparents et légèrement jaunâtres en transmission comme illustré dans la figure 3.2a. Les mesures de transmittance (courbe noire) corroborent cet effet, dans la région UV-Vis-infrarouge proche de 0,2 à 2 µm, la couche est hautement transparente avec une transmittance comprise entre 80 et 90 % (figure 3.2a). De même, cette courbe montre une absorption en dessous de 0,4 µm, indiquant son opacité dans le domaine de l'ultraviolet (UV). Les oscillations présentes entre 0,5 et 0,9 µm sont attribuées aux interférences provoquées par les différentes réflexions à l'interface entre le substrat et la couche. Ce phénomène dépend de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film [16].

En réflexion, les échantillons présentent une légère coloration bleu-violet (figure 3.2b) et la courbe de réflectance indique une réflectance inférieure à 10% dans la région UV-Vis-IR (figure 3.2b). Les différences entre la réflectance et la transmittance (dont la somme est proche de 1) s'expliquent par les différentes réflexions aux interfaces, avec une faible absorption dans le proche UV.

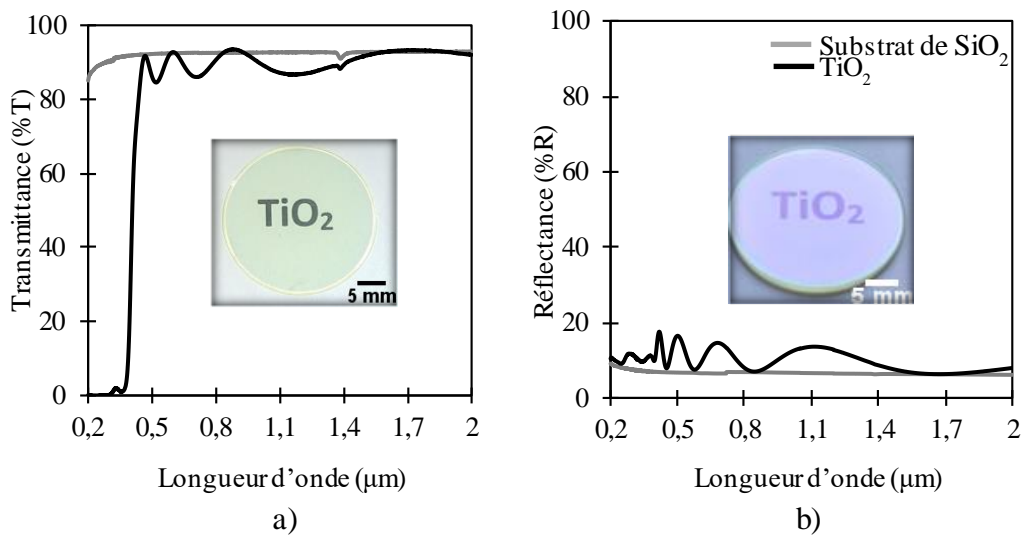


Figure 3.2 : a) Spectres UV-Visible-IR d'une couche de TiO<sub>2</sub> sol-gel en transmission, b) en réflectance et les photographies optiques associées

Des mesures de l'indice de réfraction ( $n$ ) et du coefficient d'extinction ( $k$ ) ont été réalisées par ellipsométrie. La mesure a été réalisée à un angle de 60°, dans le domaine de longueurs d'onde allant de 200 nm jusqu'à 2000 nm. La modélisation est basée sur le modèle de Tauc-Lorentz. L'indice de réfraction ( $n$ ) de la couche sol-gel de TiO<sub>2</sub> varie entre 2,05 et 1,89 dans l'intervalle de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 500 nm. La valeur de l'indice de réfraction devient constante avec une valeur de 1,7 entre 500 nm et 2000 nm (figure 3.3, courbe noire). Concernant le coefficient d'extinction ( $k$ ) (figure 3.3, courbe rouge), la valeur est de 0,35 à 280 nm, ce qui indique une forte absorption de la lumière incidente par le film. La valeur du coefficient d'extinction diminue à zéro à partir de 500 nm jusqu'à 2000 nm. Cela indique que la couche a une faible absorption de la lumière dans cette région spectrale.



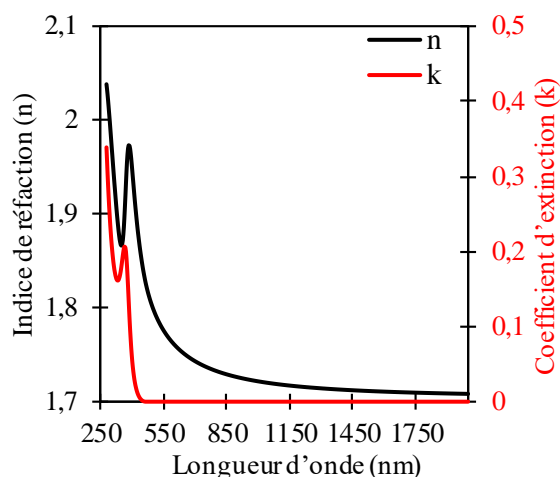


Figure 3.3 : Indice de réfraction ( $n$ ) et coefficient d'extinction ( $k$ ) de la couche  $\text{TiO}_2$  sol-gel

### - Caractérisation structurelle :

La diffraction des rayons X en angle rasant (GIXRD) a été réalisée pour caractériser la phase cristalline des films. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 3.4a. Le diffractogramme montre une absence totale de pics de diffraction, indiquant l'absence d'une phase cristalline du dioxyde de titane. Ces résultats illustrent donc l'obtention d'une couche mince sous forme amorphe.

Pour compléter, la caractérisation par spectroscopie Raman a été réalisée (figure 3.4b, courbe noire). Le spectre montre plusieurs pics mais aucun ne sont caractéristiques du  $\text{TiO}_2$  cristallisé, confirmant ainsi une phase amorphe. Selon Oda et al. [17], les pics les plus forts à 1601 et 1005  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux modes de vibration du groupe phényle de BzAc, et les pics à 1302 et 1315  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux vibrations symétriques C=C=C dans les anneaux de chélation. Les autres pics Raman plus faibles sont supposés être liés au BzAc ou au complexe  $\text{TiO}_2/\text{BzAc}$ .

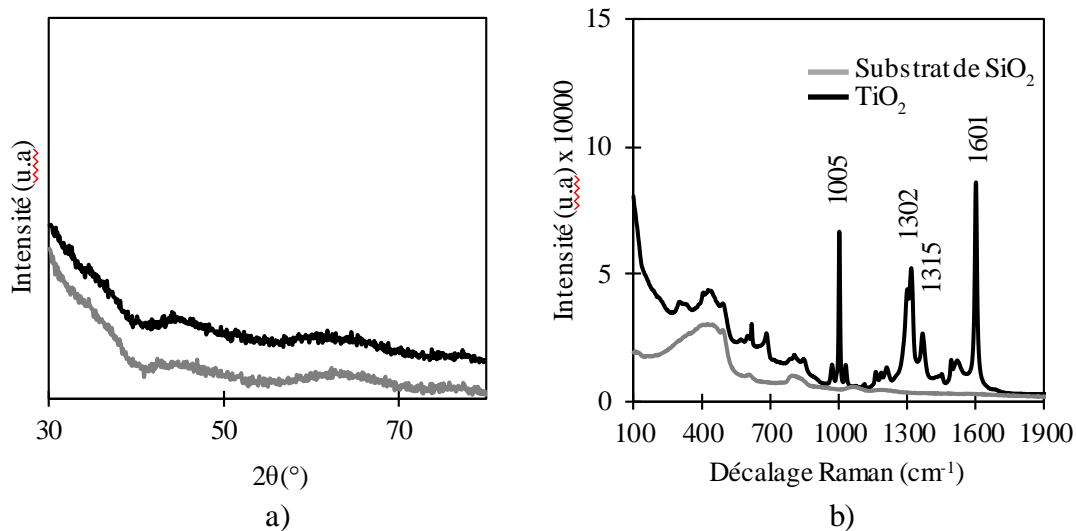


Figure 3.4 : a) Diffractogramme de GIXRD et b) spectre Raman de la couche de dioxyde de titane avant nitruration

## 2.2. Elaboration et caractérisation de la couche nitrurée

La nitruration de la couche sol-gel de  $\text{TiO}_2$  a été réalisée avec le four RTA présenté dans le § 1 de ce chapitre. Pour commencer, une purge a été réalisée avec de l'azote ( $\text{N}_2$ ) et un débit de 1000 sccm. L'échantillon est ensuite mis sous flux d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) avec un débit de 1000 sccm puis illuminé avec les lampes halogènes. Chaque cycle consiste à illuminer l'échantillon pendant 30 secondes avec une puissance de lampe de 30% et 30 secondes de relaxation sans illumination. Le nombre total de cycles a été de 10 et le temps total de nitruration était de 10 minutes. La figure 3.5 illustre le procédé de nitruration par RTA.



Figure 3.5 : Procédure de nitruration par RTA d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  sol-gel

L'obtention du TiN à partir du TiO<sub>2</sub> sous atmosphère d'ammoniac ne se produit pas directement. Il est le résultat d'une succession de réactions décrites par les équations 1.8-1.12 exposés dans le chapitre 1.

#### **- Caractérisation optique de la couche nitrurée :**

En ce qui concerne les propriétés optiques de la couche nitrurée, les spectres en transmission et en réflexion changent par rapport à la couche avant nitruration. En effet, la couche mince de TiO<sub>2</sub>, considérée comme une couche diélectrique (transparente dans le visible-proche infrarouge) se transforme en une couche métallique, conduisant à une réflexion dans le domaine du visible-proche infrarouge due à la présence d'électrons libres et au nuage électronique. De même, l'aspect visuel de l'échantillon change après la nitruration. En transmission, cette couche a une coloration grisâtre due à l'incorporation de l'azote (figure 3.6a) et en réflexion la couche nitrurée a un aspect métallique doré (figure 3.6b), caractéristique des couches de TiN.

D'un point de vue spectral, le pourcentage de transmittance diminue fortement et atteint 1% à 2% dans le domaine du proche infrarouge (de 1 à 2  $\mu\text{m}$  en longueur d'onde) (figure 3.6a). Le pourcentage de transmittance présente un maximum de 20% à une longueur d'onde d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ . La réflectance augmente fortement (80%) après la nitruration dans la région proche infrarouge, ce pourcentage de réflectance étant caractéristique du nitrure de titane (figure 3.6b) et d'un comportement métallique.

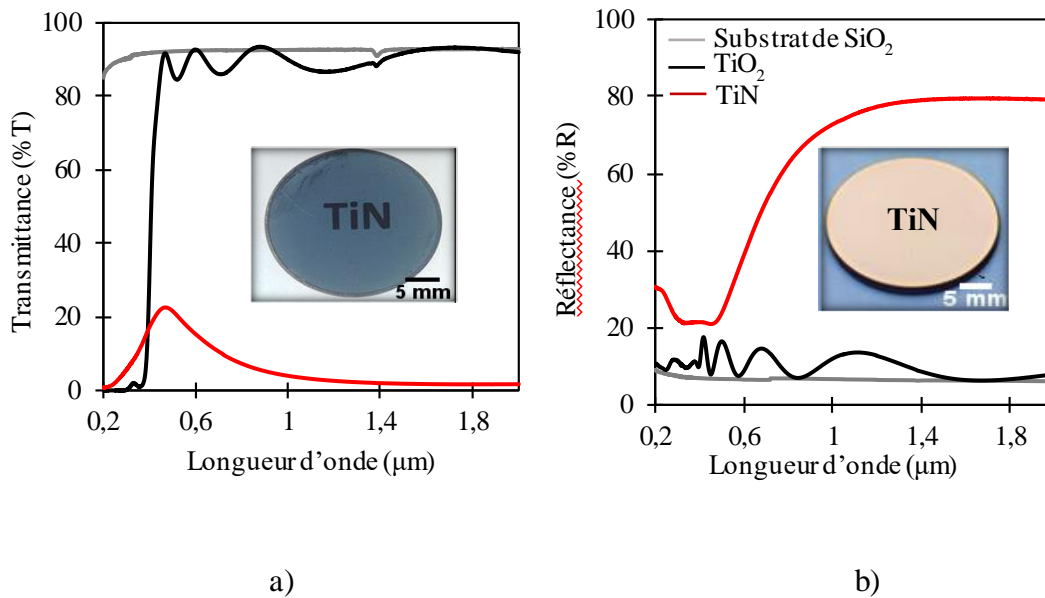


Figure 3.6 : a) Spectre en transmittance et b) spectre en réflectance de la couche nitrurée

Une autre propriété optique caractéristique d'un matériau est l'indice de réfraction complexe ( $\tilde{n}$ ). Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1 (eq. 1.1), cet indice est composé de l'indice de réfraction ( $n$ ) et du coefficient d'extinction ( $k$ ).

L'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est illustré sur la figure 3.7 (courbe noire). On note que cet indice a une valeur de  $n=1,30$  à  $\lambda=400$  nm et il augmente avec la longueur d'onde jusqu'à une valeur de  $n=5$  à  $\lambda=2000$  nm. Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues dans la littérature (Pflüger et al. [18]) avec  $n=1,2$  à  $\lambda=500$  nm et  $n=4,5$  à  $\lambda=2000$  nm, (figure 3.7, courbe noire pointillée) pour le nitrure de titane stœchiométrique. Les valeurs obtenues sur la couche nitrurée avec le four RTA sont plus élevées dans la région de l'infrarouge par rapport à celles trouvées par Pflüger et al. [18].

Concernant le coefficient d'extinction (figure 3.7 courbe rouge), nous pouvons observer une valeur de  $k=6$  à  $\lambda=2000$  nm. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur de Pflüger et al. [18] avec une valeur de  $k=7$  à  $\lambda=2000$  nm (figure 3.7 courbe rouge pointillé).

La différence entre l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche nitrurée avec le four RTA et les valeurs trouvées par les auteurs Pflüger et al. [18] pourrait être attribuée à la porosité de la couche comme nous le verrons par la suite.

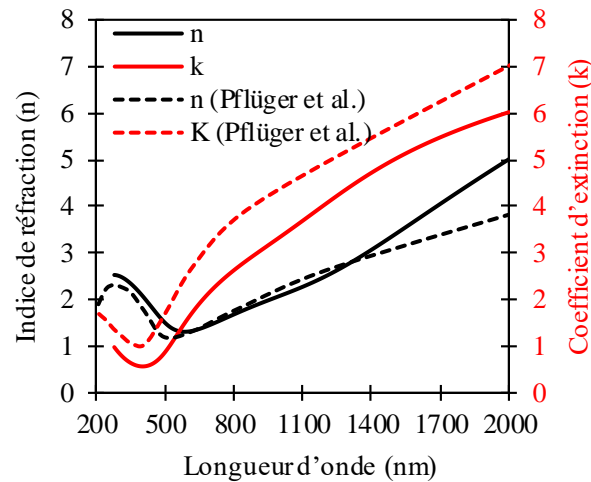


Figure 3.7 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction du TiN

Pour effectuer une analyse plus pertinente lorsque l'on considère des couches métalliques, il est intéressant de fournir les valeurs de la permittivité complexe ( $\epsilon$ ) déduite de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction. Cette permittivité permet de relier les propriétés d'un matériau à une sollicitation électromagnétique (réponse aux champs magnétiques et électriques) [19].

La permittivité complexe d'un matériau est composée d'une partie réelle ( $\epsilon'$ ) et d'une partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) comme définies par l'éq. 1.2 décrite dans le chapitre 1. En première approche, on qualifie généralement des couches métalliques et leur capacité à générer des plasmons de surfaces par le biais de la partie réelle de la permittivité du matériau. En effet, une des conditions pour permettre la présence de plasmons de surface (SPP) à l'interface métal/air est que cette partie réelle soit négative ( $\epsilon' < 0$ ) et  $|\epsilon'| > \epsilon_d$  si l'on considère  $\epsilon_d$  comme étant la permittivité du milieu diélectrique (air par exemple). Cependant cette condition n'est pas

suffisante, puisqu'il faut aussi considérer la partie imaginaire de la permittivité qui doit être suffisamment faible (peu de pertes).

Les courbes de la partie réelle et imaginaire de la permittivité de la couche nitrurée sont données dans la figure 3.8. En valeur absolue, le TiN obtenu dans ce travail présente une partie réelle (négative) de la permittivité plus faible,  $\epsilon' \approx -14$  à  $\lambda = 1600$  nm, par rapport au TiN obtenu par Pflüger et al. [18],  $\epsilon' \approx -25$  à  $\lambda = 1600$  nm, comme illustré sur la figure 3.8a.

Concernant la partie imaginaire de la permittivité, elle évolue presque linéairement en fonction de la longueur d'onde avec une valeur de  $\epsilon'' = 60$  à  $\lambda = 2000$  nm. En comparant avec les valeurs trouvées par Pflüger et al. [18] (couche de TiN obtenue par pulvérisation par radio fréquence) cette valeur reste proche de la littérature  $\epsilon'' = 55$  à  $\lambda = 2000$  nm (figure 3.8b).

Les valeurs de la partie réelle et imaginaire de la permittivité du nitrure de titane obtenu avec le four RTA démontrent donc le caractère métallique de l'échantillon nitruré. Ces résultats indiquent que la couche peut être utilisée pour des applications plasmoniques, notamment grâce à la présence d'électrons libres, même si la permittivité réelle obtenue, inférieure en valeur absolue à celle de la littérature, traduit un aspect « moins métallique » des couches nitrurées

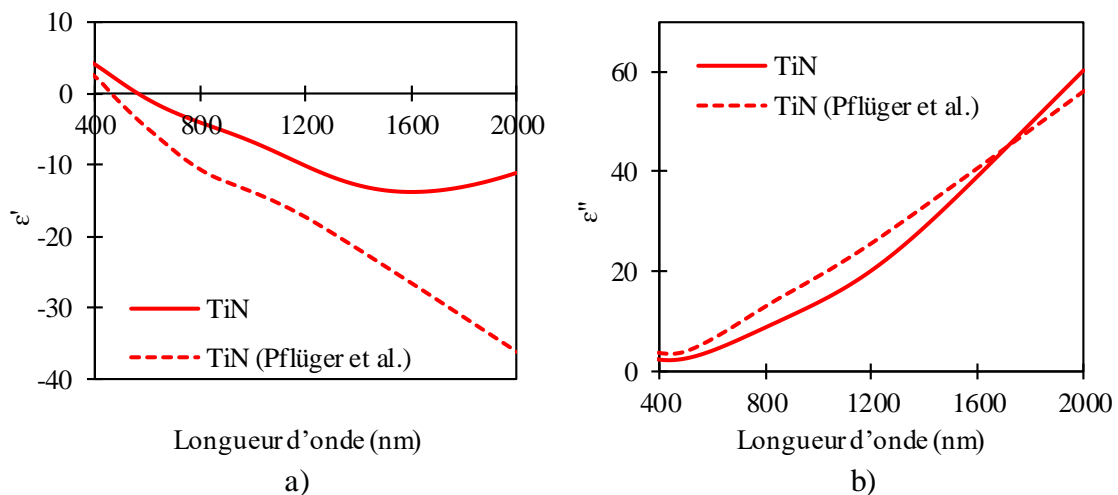


Figure 3.8 : a) Partie réelle ( $\epsilon'$ ) et b) partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité de la couche nitrurée (TiN)

Afin de d'évaluer les performances de la couche nitrurée pour des applications plasmoniques, nous allons déterminer son facteur de mérite (FOM *Figure of Merit*) [20] à partir des grandeurs mesurées (indice de réfraction et permittivité). Ce facteur de mérite est défini comme le rapport entre la partie réelle ( $\epsilon'$ ) au carré et la partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité :

$$FOM = \frac{(\epsilon')^2}{\epsilon''} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Le FOM se calcule selon l'équation 3.1 dans le cas de plasmons de surface non localisés (SPP) [20]. Il traduit la réponse des couches métalliques à propager des plasmons de surfaces, qui seront d'autant plus exploitables (peu de pertes) que ce FOM est grand. Par exemple, il est très grand pour les métaux nobles comme l'or ou l'argent. Dans la région de l'infrarouge à une longueur d'onde de  $\lambda=1500$  nm les valeurs de FOM de l'or et l'argent sont respectivement de l'ordre de  $10^3$  et  $10^4$ .

Le FOM est calculé et tracé pour notre couche de TiN (figure 3.9a). La courbe montre que le facteur de mérite est faible dans le domaine de longueur d'onde compris entre 300 nm et 900 nm. Ceci indique que les performances plasmoniques de la couche sont très faibles dans cette région spectrale, contrairement à la région de l'infrarouge (entre 800 nm et 1800 nm) où le FOM est plus élevé avec des valeurs maximales entre 1 et 10, ce qui indique qu'il est possible d'obtenir des plasmons dans cette région. La figure 3.9b montre la courbe FOM d'une couche de TiN d'épaisseur 80 nm réalisée par Maurya et al. [21] par une méthode d'épitaxie par jets moléculaires (EBM), une variante de la méthode chimique en phase vapeur (CVD). Cette couche de TiN a été déposée sur un substrat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (courbe rouge) et sur un substrat de MgO (courbe bleue). Nous voyons que les valeurs du FOM de la couche TiN sont comprises entre  $10^1$  et  $10^2$  pour des longueurs d'onde allant de 800 nm à 1500 nm. Ces résultats montrent que les couches TiN obtenues par la méthode EBM sont plus performantes pour des applications plasmoniques par rapport à notre couche TiN. Nous voyons également que les courbes FOM

pour les matériaux plasmoniques classiques comme l'or (Au) et l'argent (Ag) sont bien plus élevées ( $FOM_{Au}=10^3$  et  $FOM_{Ag}=10^4$  à  $\lambda=1500$  nm).

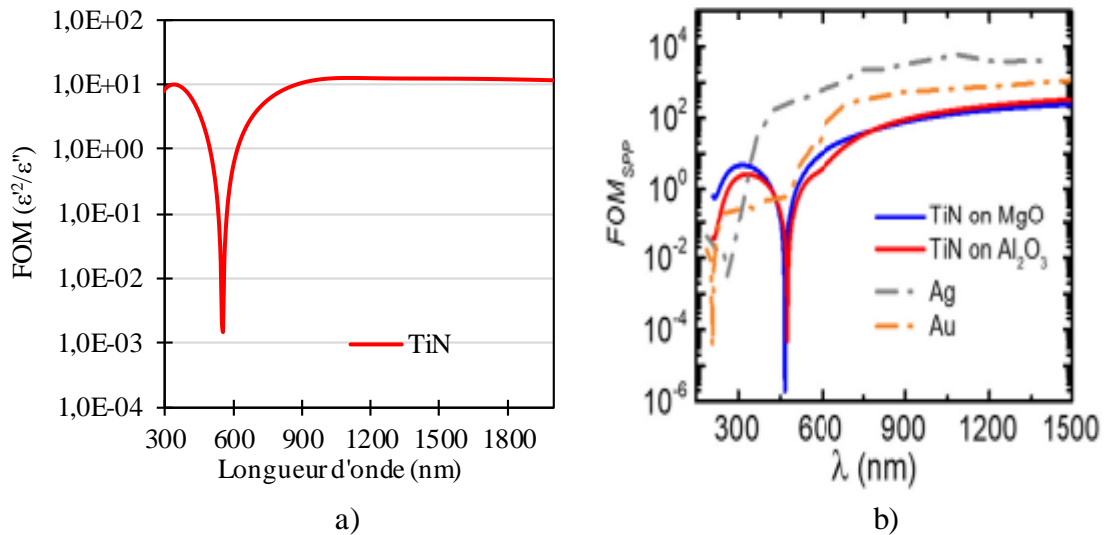


Figure 3.9 : a) Facteur de mérite (FOM) de la couche TiN obtenue par nituration avec le four RTA et b) FOM d'une couche de TiN obtenue par EBM comparé avec celui de l'or (Au) et de l'argent (Ag) [21]

Même si le facteur de mérite des couches de TiN obtenus par RTA est plus faible, il est tout de même possible d'exploiter des plasmons de surface. Mais les réponses plasmoniques seront moins élevées (efficacité moins importante) à cause des longueurs de propagation des modes de plasmons qui seront moins grandes.

#### - Caractérisation structurelle de la couche nitrurée :

Nous avons étudié préalablement le changement visuel et les propriétés optiques de la couche nitrurée. Dans cette partie, nous allons vérifier la transformation du dioxyde titane en nitrure de titane par des techniques de caractérisation structurelles comme la diffraction des rayons X à angle rasant (GIXRD), la spectroscopie Raman et la Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Le diffractogramme obtenu par GIXRD montre 5 pics (figure 3.10a). L'indexation de Bragg de ces pics correspond respectivement aux plans  $36^\circ$  (111),  $43^\circ$  (200),  $63^\circ$  (220),  $74^\circ$  (311)



et  $79^\circ$  (222) de la phase cubique face centrée du TiN, du groupe d'espace  $f\bar{m}3\bar{m}$  (225), ayant un paramètre de maille de  $a=0,4235$  nm. Ceci confirme donc l'obtention de nitrure de titane.

La figure 3.10b donne le spectre Raman obtenu à partir des couches nitrurées. Les pics Raman situés à  $212\text{ cm}^{-1}$ ,  $328\text{ cm}^{-1}$ ,  $462\text{ cm}^{-1}$ ,  $536\text{ cm}^{-1}$ ,  $825\text{ cm}^{-1}$  et  $1085\text{ cm}^{-1}$  sont les pics caractéristiques du nitrure de titane (cf. chapitre 1 § 2.2).

Pour compléter ces caractérisations, des mesures ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (MET, JEOL Neo-ARM 200F). Pour réaliser ces mesures, un échantillon a été aminci par faisceau ionique à balayage (FIB) pour obtenir une coupe du revêtement sur la tranche (figure 3.10c). Un dépôt d'une couche de carbone a été réalisé à la surface du film pour rendre l'échantillon conducteur aux faisceaux d'électrons.

L'image haute résolution (HR-TEM) obtenue sur un cristal montre la présence des plans cristallins (111) et (200) de la structure cubique face centrée du nitrure de titane (figure 3.10c). Le paramètre de maille obtenu par cette méthode est de  $a=0,4235$  nm. Cette information corrobore bien l'obtention de nitrure de titane.

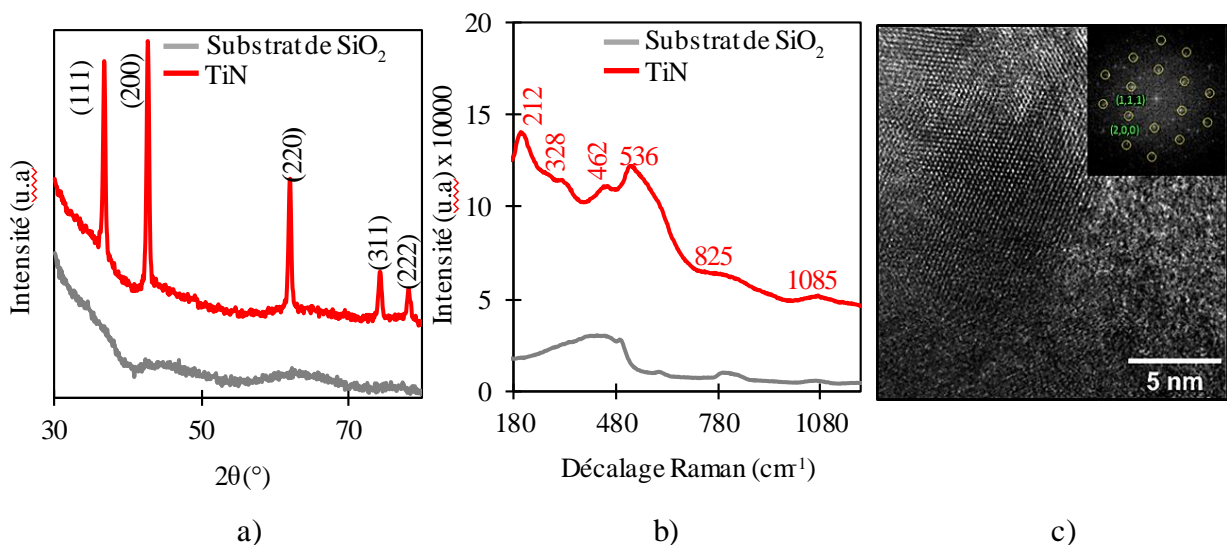


Figure 3.10 : a) Diffractogramme GIXRD, b) spectre Raman et c) image MET à haute résolution de la couche nitrurée (TiN)

Une cartographie élémentaire de la section transverse de la couche avant (figure 3.11a) et après nitruration (figure 3.11b) a aussi été réalisée. La figure 3.11a montre que, avant la nitruration, la couche de TiO<sub>2</sub> contient essentiellement des atomes d'oxygène (en rouge) et de titane (en bleu) comme on pouvait s'y attendre. On ne distingue que quelques faibles traces d'atomes d'azote dans le film qui ne sont pas significatives. Après la nitruration, la concentration d'azote dans le film (en jaune) augmente fortement, la concentration de titane (en bleu) reste constante et on ne constate que des traces d'oxygène (en rouge). Ces résultats confirment donc que la nitruration avec le four RTA a bien permis de substituer les atomes d'oxygène par des atomes d'azote. On constate également, que la concentration d'azote est uniforme sur la section transverse de la couche et qu'aucun gradient de concentration n'est visible.

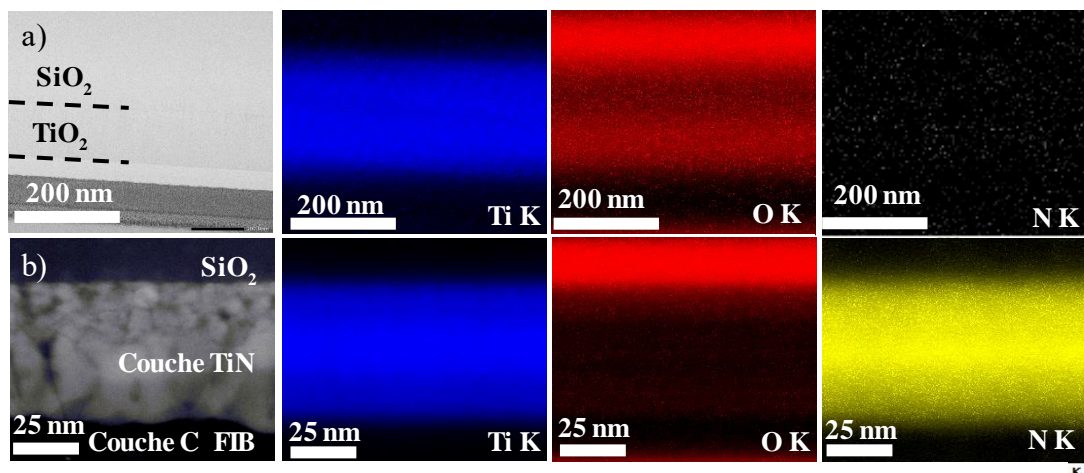


Figure 3.11 : Cartographie élémentaire de Ti (bleu), O (rouge) et N (jaune) obtenu par EDS a) du TiO<sub>2</sub> et b) du TiN

Les résultats précédents ont été corroborés par une technique de caractérisation plus adaptée aux éléments légers comme l'azote (N) et l'oxygène (O) en utilisant la spectroscopie de perte d'énergie (EELS). Ces résultats (figure 3.12a et b) montrent également la présence de titane Ti-L<sub>2,3</sub> (perte d'énergie 456 eV et 462eV, cartographie bleu), d'azote N-K (perte

d'énergie 401 eV, cartographie jaune) et une très faible concentration d'oxygène O-K (perte d'énergie 532 eV, cartographie rouge) dans le film après nitruration.

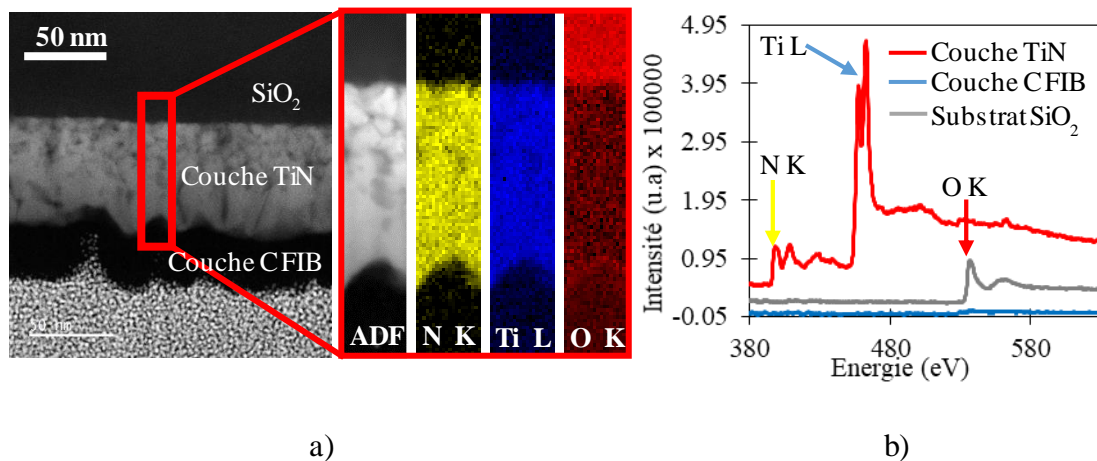


Figure 3.12 : a) Cartographie obtenue par spectroscopie de perte d'énergie (EELS) et b) spectres de perte d'énergie des couches nitrurées avec la méthode RTA

Si on estime par cette méthode le pourcentage atomique d'oxygène dans la couche nitrurée, on trouve moins de 1% d'oxygène. Compte tenu de la faible quantité d'oxygène dans la couche nitrurée, nous pouvons considérer que la présence d'oxygène pourrait être liée à une oxydation à la surface de l'échantillon.

### 2.3. Propriétés électriques de la couche nitrurée

Les études des propriétés électriques et mécaniques ont été réalisées en utilisant un traitement RTA différent de l'étude précédente. Pour ces études, la puissance des lampes a été augmentée à 50% pour pallier la baisse de puissance des lampes au cours du temps. Les autres conditions sont restées les mêmes.

Les propriétés électriques avant et après la nitruration de la couche ont été évaluées par la méthode 4 points. Les valeurs de la résistivité et de la conductivité ainsi que de la dureté et de la rugosité des films avant et après nitruration sont reportés dans le tableau 3.2. Avant nitruration le film de TiO<sub>2</sub> est hautement résistif ( $\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ). La valeur de résistivité ( $\rho$ ) est de

l'ordre de grandeur de celle reportée dans la littérature pour le  $\text{TiO}_2$  ( $2,3 \cdot 10^4$  à  $1 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  [22]). Après nitruration, la résistivité des films est de l'ordre de  $1,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Elle a donc fortement diminué par rapport à la couche avant nitruration et confirme le caractère métallique de la couche.

La dureté de la couche de  $\text{TiO}_2$  avant nitruration a été évaluée par une méthode de nano-indentation. Une valeur moyenne de la dureté de  $0,55 \pm 0,05$  GPa a été obtenue lors de 10 mesures réalisées à une profondeur entre 140 et 160 nm de la couche. Cette méthode a également permis d'évaluer la rugosité du film avec un Ra de 4,9 nm avant nitruration. Après nitruration, la dureté du film a augmenté d'un facteur 20 par rapport à la couche de  $\text{TiO}_2$ . La rugosité a quant à elle diminué (Ra de 3,1 nm).

| Propriétés                | Avant nitruration  | Après nitruration   |
|---------------------------|--|---|
| Résistivité ( $\rho$ )    | $8,45 \cdot 10^4 \pm 3,8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ | $1,51 \cdot 10^{-4} \pm 2,7 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ |
| Conductivité ( $\sigma$ ) | $1,18 \cdot 10^{-15} \text{ S/cm}$                             | $6,64 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$                                    |
| Dureté                    | $0,55 \pm 0,05$ GPa  | $10,5 \pm 0,5$ GPa (1020HV)                                       |
| Rugosité (Ra)             | $4,9 \pm 1$ nm   | $3,1 \pm 1$ nm  |

Tableau 3.2 : Propriétés électriques et mécaniques de la couche avant et après nitruration

Les résultats obtenus sont légèrement différents des valeurs trouvées dans la littérature pour le TiN (dureté entre 20 et 26 GPa et résistivité entre 18 et  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) (cf. Chapitre 1 § 1.2 et § 1.3). Cette différence pourrait être expliquée par la porosité résiduelle des films nitrurés (figure 3.13) qui pourrait avoir pour effet de diminuer la dureté et la conductivité des films.

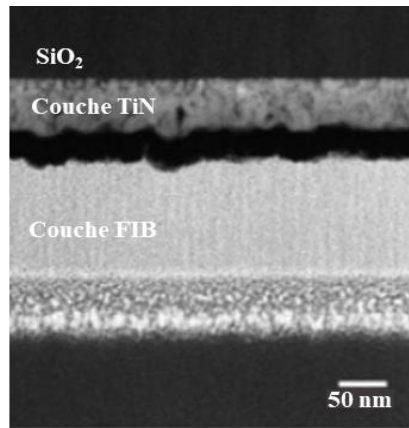


Figure 3.13 : Image STEM-HAADF de la section transverse de la couche de TiN

## 2.4. Stabilité dans le temps de la couche nitrurée

Afin d'évaluer la stabilité des films nitrurés par RTA dans le temps, un échantillon a été caractérisé lors de sa réalisation et deux ans après. Cet échantillon a été conservé à température ambiante sur un bureau sans précaution particulière.

Les spectres en réflectance réalisés après sa confection et deux ans plus tard sont reportés dans la figure 3.14. On peut constater que les deux courbes sont très proches l'une de l'autre. Néanmoins, on constate une légère baisse de la réflectance entre 1100 nm et 1900 nm. Initialement la réflectance était de 73% dans ce domaine et deux ans plus tard celle-ci a diminué à 71% soit un écart relatif de 2,7%. Cette variation est comprise dans l'incertitude de mesure. On peut donc conclure que l'échantillon n'a pas évolué fortement en 2 ans du point de vue de sa réflectance.

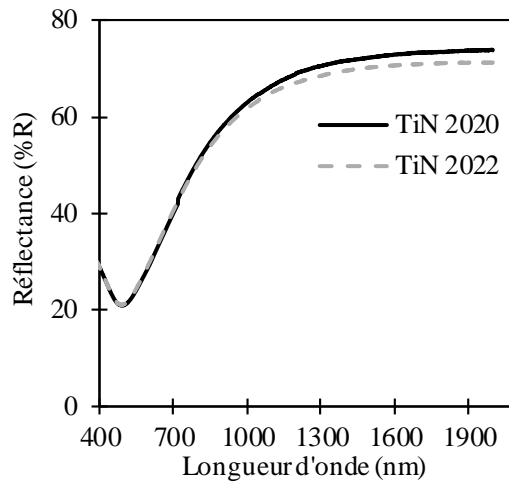


Figure 3.14 : Spectre en réflectance d'une même couche de TiN mesuré en 2020 et en 2022

Des mesures par ellipsométrie ont également été effectuées à deux ans d'intervalle (figure 3.15). La partie imaginaire de la permittivité ( $\epsilon''$ ) reste identique au cours du temps, indiquant que les pertes électriques dans le film sont demeurées constantes. Cependant, on distingue une légère baisse de la partie réelle de la permittivité ( $\epsilon'$ ) qui passe -27 à -24 pour une longueur d'onde de 1700 nm, soit un écart relatif d'environ 11%. La capacité du matériau à se polariser en présence d'un champ électrique a donc légèrement diminué au cours du temps, ce qui pourrait être expliqué par une légère oxydation des films notamment en surface.

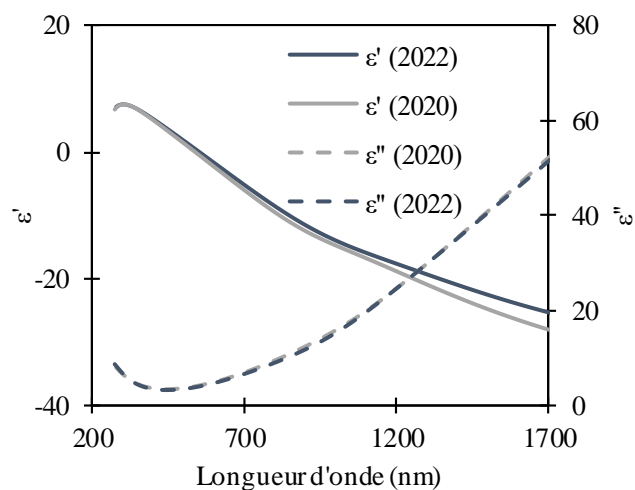


Figure 3.15 : Partie réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité d'une même couche de TiN mesurée en 2020 et en 2022

La figure 3.16 montrent les spectres Raman de l'échantillon après confection et deux ans plus tard. On peut constater que les pics Raman caractéristique du TiN à 212 cm<sup>-1</sup>, 328 cm<sup>-1</sup>, 462 cm<sup>-1</sup>, 536 cm<sup>-1</sup> et 826 cm<sup>-1</sup> sont bien présents dans les deux mesures attestant la présence de TiN lors de sa réalisation et deux ans plus tard. Toutefois, on constate une légère augmentation en intensité du pic à 536 cm<sup>-1</sup> pour la mesure réalisée deux ans plus tard. Ce pic correspond à un mode transverse optique (TO) et son augmentation traduit une augmentation de la quantité d'oxygène dans le film (cf chapitre 1 § 2.2). Ceci vient renforcer la possibilité d'une faible oxydation du film, probablement en surface, au cours du temps.

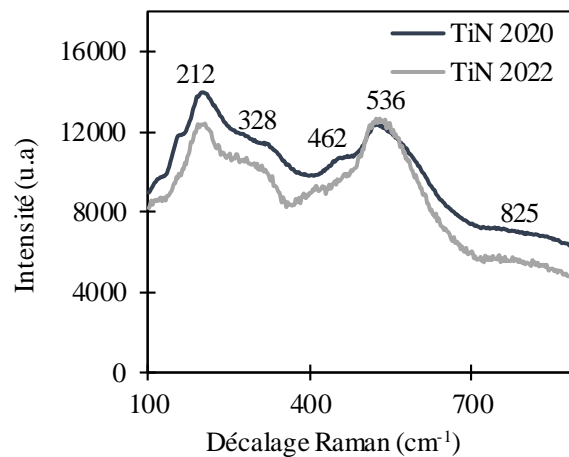


Figure 3.16 : Spectres Raman d'une même couche de TiN mesurés en 2020 et en 2022

Les mesures de résistivité (et de conductance) confirment également cette tendance car la résistivité des films augmente légèrement au cours du temps, en passant de  $1,51 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $1,66 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  deux ans plus tard, soit une augmentation relative d'environ 10%.

| Propriété électrique     | TiN 2020                                    | TiN 2022                                    |
|--------------------------|---|---|
| Résistivité ( $\rho$ )   | $1,51 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ | $1,66 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ |
| Conductance ( $\sigma$ ) | $6,64 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$              | $6,02 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$              |

Tableau 3.3 : Propriétés électriques (résistivité et conductance) d'une même couche de TiN mesurées en 2020 et en 2022

Pour conclure, il apparaît que le procédé de nitruration par RTA d'une couche de  $\text{TiO}_2$  sol-gel résulte en des échantillons stables dans le temps au moins pendant deux ans. Toutefois, il semblerait qu'une légère couche d'oxydation apparaisse à la surface du film, mais celle-ci ne semble influencer que faiblement les propriétés optiques et électriques du revêtement de TiN.

### **3. Nitruration par four à recuit thermique rapide d'une couche de $\text{TiO}_2$ sol-gel structurée**

Dans cette section, nous allons montrer comment obtenir des couches micro-nanostructurées de TiN en combinant le procédé de nitruration par RTA décrit précédemment dans ce chapitre et le sol-gel de  $\text{TiO}_2$  photogravable décrit dans le chapitre 2. Pour cela, nous allons réaliser des réseaux de diffraction (microstructuration périodique) en nitrure de titane en 3 étapes seulement : le dépôt d'une couche sol-gel photogravable à base de titane, la microstructuration par lithographie optique ou nano-impression et la nitruration avec le four RTA.

Pour compléter la démonstration, la fin de ce chapitre sera dédiée à la mesure d'une fonction optique (réponse plasmonique) d'une couche de TiN microstructurée, ce qui permettra de démontrer la propriété métallique des couches de TiN ainsi obtenues et leur exploitation pour des applications plasmoniques.

#### **3.1. Elaboration et nitruration des réseaux de diffraction obtenus par lithographie optique**

Dans cette section, nous allons démontrer la versatilité du procédé de nitruration avec le four RTA, en appliquant ce procédé à des couches micro-nanostructurées de  $\text{TiO}_2$  afin d'obtenir des motifs micrométriques et sub-micrométriques de TiN.



Pour cela, nous avons déjà montré préalablement dans le chapitre 2 l'applicabilité du procédé sur différentes couches de  $\text{TiO}_2$ , micro-nanostructurées par photogravure du  $\text{TiO}_2$  en utilisant des technologies de lithographie variées, à savoir du masquage (photolithographie), de la lithographie colloïdale (obtention de plots organisés périodiquement selon un arrangement hexagonal) et de la lithographie interférentielle. De plus, la démonstration a été faite en combinant les différents procédés de lithographie, tels que la lithographie colloïdale et le photo-masquage.

Les motifs obtenus par lithographie sur des couches de  $\text{TiO}_2$  (chapitre 2) ont été nitrurés dans le four RTA, avec les mêmes paramètres de nitruration que ceux utilisés précédemment (puissance de lampes de 50%, 1000 sccm  $\text{NH}_3$ , 10 cycles), afin de s'assurer de l'obtention de nitrure de titane. La figure 3.17 montre une surface structurée de nitrure de titane obtenu par photo-masquage.

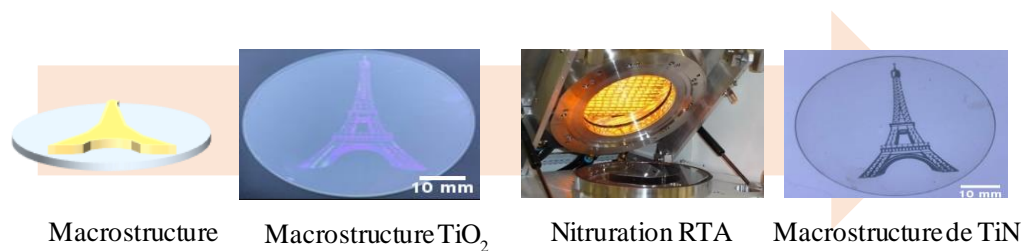


Figure 3.17 : Etapes d'élaboration d'une surface structurée de nitrure de titane avec le four RTA

Cette même méthode a été utilisée pour l'élaboration de surfaces micro-nanostructurées (notamment un réseau de diffraction de période  $4 \mu\text{m}$ ) de nitrure de titane. La figure 3.18 montre les étapes technologiques permettant l'élaboration d'un réseau de diffraction en nitrure de titane.

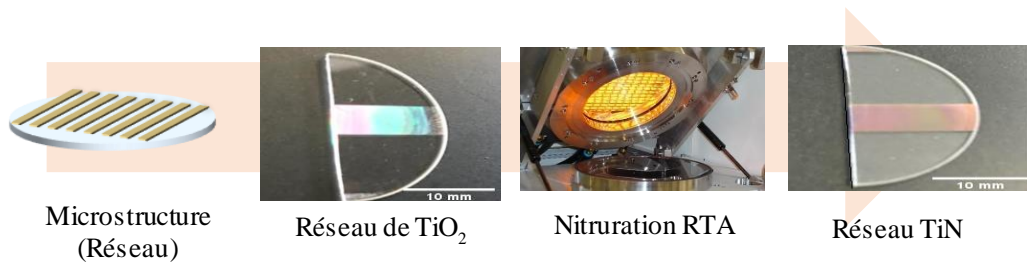


Figure 3.18 : Etapes d'élaboration d'un réseau de diffraction métallique en TiN

La figure 3.19a montre le profil du réseau de diffraction de  $\text{TiO}_2$  réalisé. Nous pouvons observer que ce réseau est non débouchant sur le substrat. La profondeur du réseau est d'environ 250 nm et la période est de 4  $\mu\text{m}$ . En tenant compte de l'épaisseur de la couche de  $\text{TiO}_2$  qui est de 280 nm (mesurée avant insolation et développement par profilométrie), nous pouvons déduire que la couche résiduelle de  $\text{TiO}_2$  est de l'ordre de 30 nm. La figure 3.19b renseigne sur le profil du réseau après la nitruration avec le four RTA. Nous pouvons observer que la profondeur du réseau diminue significativement à 90 nm, soit une perte de la hauteur du réseau d'environ 60% par rapport à la profondeur du réseau avant nitruration. Ce comportement est à relier aux phénomènes de densification de la couche induits par la nitruration.

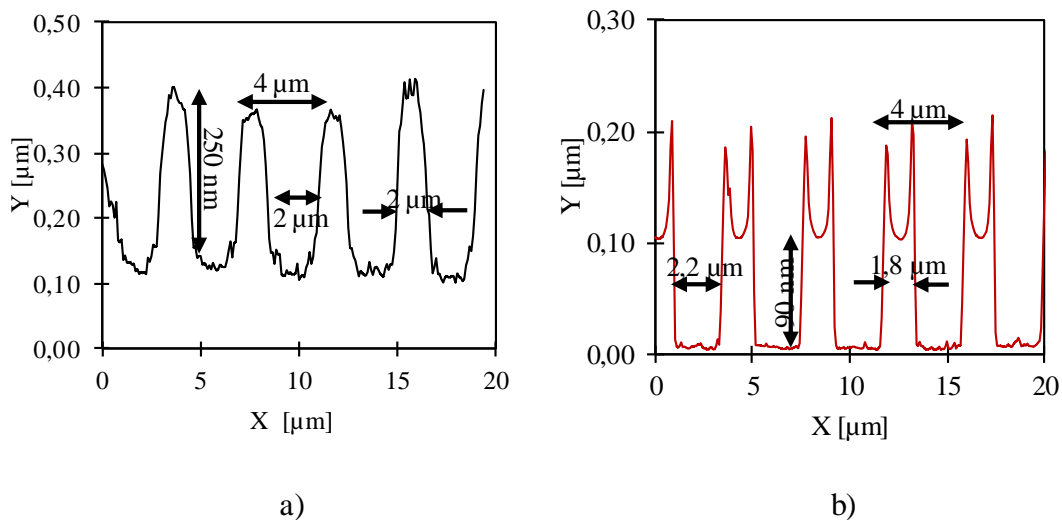


Figure 3.19: a) Profil AFM du réseau de  $\text{TiO}_2$  (avant nitruration) et b) profil AFM du réseau  $\text{TiN}$  (après nitruration)

Par ailleurs, la largeur des motifs du réseau varie légèrement après nitruration. Les motifs ont subi un rétrécissement latéral de  $2\ \mu\text{m}$  à  $1,8\ \mu\text{m}$ , soit une diminution d'environ 10%, ce qui fait que le rapport ligne-espace ( $l/s$ ) du réseau passe de 1 ( $2\ \mu\text{m} / 2\ \mu\text{m}$ ) à 0,8 ( $1,8\ \mu\text{m} / 2,2\ \mu\text{m}$ ).

L. Berthod et al. [23] ont montré que la méthode de nitruration classique (four thermique) génère une forte densification et une déformation des motifs périodiques du réseau de période  $1\ \mu\text{m}$ . La largeur des motifs périodiques diminue après la nitruration, le rapport ligne-espace ( $l/s$ ) n'est pas conservé, il passe de 1 (couche recuite à  $110^\circ\text{C}$ ) à 0,25 après nitruration (TiN).

Des résultats similaires à ceux obtenus avec la microstructure (réseau) ont été obtenus sur une nanostructure (nanoplots). Les étapes d'élaboration sont présentées dans la figure 3.20.



Figure 3.20 : Étapes d'élaboration d'un logo en TiN en combinant les différents procédés de lithographie colloïdale et photo-masquage

La période des nanostructures (plots) est de  $1\ \mu\text{m}$  et leur hauteur est d'environ  $280\ \text{nm}$  avant nitruration (figure 3.21a). Après nitruration avec le four RTA, les nanoplots subissent une forte diminution de leur hauteur et atteignent environ  $60\ \text{nm}$ , soit une diminution de l'ordre de 70% (figure 3.21b).

Le diamètre moyen des nanoplots subit aussi une diminution. Avant nitruration, ce diamètre est d'environ  $650\ \text{nm}$  et, après nitruration, il a été réduit à environ  $510\ \text{nm}$ , soit une diminution d'environ 20%.

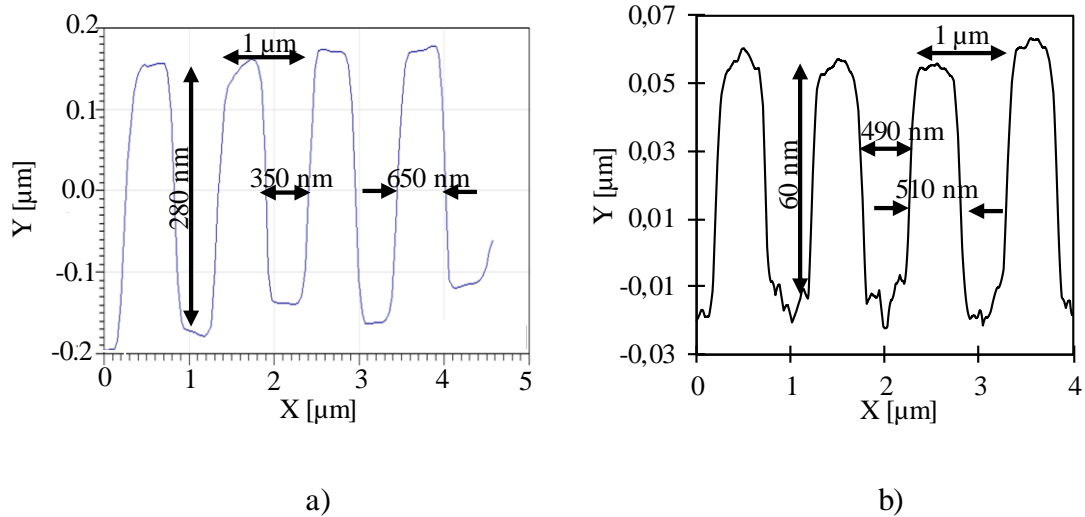


Figure 3.21 : Profil AFM de nanoplots a) avant et b) après nitruration (TiN)

Nous avons constaté dans cette section qu'il est possible d'obtenir des macro, micro et nanostructures de nitrure de titane par une méthode constituée de 3 étapes : le dépôt d'une couche  $\text{TiO}_2$  photosensible, la structuration par une méthode de lithographie optique, puis la transformation en TiN par nitruration avec le four RTA.

Les limitations de cette méthode peuvent être une forte densification de la couche nitrurée (diminution d'environ 60-70% en hauteur) et un rétrécissement latéral des structures (entre 10 et 20%).

La formulation sol-gel à base d'oxyde de titane utilisée au cours de cette thèse ne permet pas l'obtention de couches épaisses photosensibles, comme démontré dans le chapitre 2. Compte tenu de cette limitation, les micro-nanostructures réalisées avec cette méthode ne dépasseront pas les 100 nm, ce qui peut être une contrainte pour certaines applications.

Pour contourner cette limitation, une autre formulation sol-gel à base de précurseur de titane combinée à une méthode de lithographie par nano-impression peut être envisagée comme nous le verrons dans la partie suivante. Ce réseau à base de  $\text{TiO}_2$  sera ensuite nitruré avec le

four RTA afin d'obtenir un réseau de diffraction profond de nitrure de titane. La démonstration de la propriété métallique de ce réseau sera faite par la mesure d'une réponse plasmonique.

### **3.2. Réseaux de diffraction métallique et plasmon de surface**

Un plasmon de surface se décrit généralement (de manière simple) en expliquant son origine avec des oscillations collectives d'électrons délocalisés à l'interface entre deux matériaux (matériau métallique et matériau diélectrique). Le mouvement de charge dans un plasmon de surface crée un champ électromagnétique (champ électrique et champ magnétique) à l'extérieur (ainsi qu'à l'intérieur) du métal lorsque ces oscillations du nuage électronique sont en phase. L'excitation "totale", comprenant à la fois le mouvement de charge et le champ électromagnétique associé, est appelée soit Plasmons de Surface non Localisés ou Plasmons de Surface Polariton (SPP *Surface Plasmons Polariton*) à une interface plane, soit Plasmons de Surface Localisés (LSPR *Localized Surface Plasmon Resonance*) pour la surface fermée d'une petite particule (nanoparticules). La limite entre SPP et LSPR se définit avec la longueur de propagation du plasmon de surface, laquelle se compare aux dimensions latérales de l'interface (figure 3.22).

Dans notre cas, nous allons exploiter des plasmons de surface non localisés ou polaritons (SPP) en les décrivant comme un mode de plasmon se propageant à l'interface métal-diélectrique, c'est-à-dire une onde de surface qui se propage le long de cette interface, définie par une constante de propagation.

Ce mode propagatif est défini par sa distance de propagation ( $L_w$ ) selon la direction de propagation (eq. 3.2), ainsi que par le confinement du champ à l'interface métal/diélectrique défini par l'atténuation (en  $1/e$ ) du champ dans le milieu diélectrique  $\delta_{air}$  (eq. 3.3) et dans le métal (profondeur de peau)  $\delta_{métal}$  (eq. 3.4).

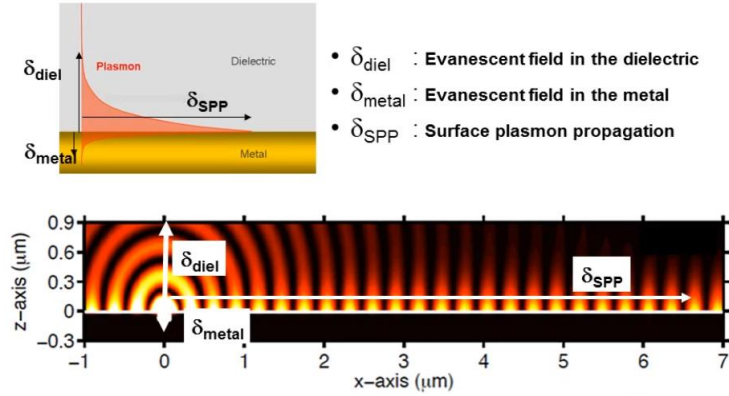


Figure 3.22 : Illustration du phénomène de plasmon de surface à l'interface diélectrique/métal, de la distance de propagation ( $L_w$ ) et de la profondeur de peau ( $\delta_{\text{métal}}$ ) et ( $\delta_{\text{air}}$ ) [24]

$$L_w = \frac{1}{k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + 1}}} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$\delta_{\text{air}} = \frac{1}{\text{Re}\left\{k_0 \sqrt{\frac{-1}{\epsilon_m + 1}}\right\}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$\delta_{\text{métal}} = \frac{1}{\text{Re}\left\{k_0 \sqrt{\frac{-\epsilon_m^2}{\epsilon_m + 1}}\right\}} \quad (\text{Eq. 34})$$

### - Conditions d'existence d'un mode de plasmons (SPP) :

La figure 3.23 montre la propagation d'une onde plane de vecteur  $k$  propagé dans la direction  $x$  à l'interface diélectrique-métal respectivement de permittivité  $\epsilon_d$  et  $\epsilon_m$ .

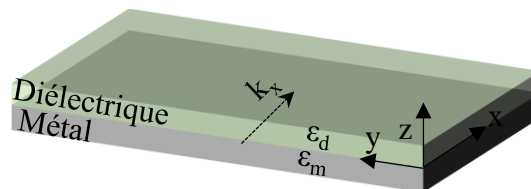


Figure 3.23 : Géométrie de la propagation d'une onde plane à l'interface diélectrique-métal

Les relations de continuité d'une onde de surface à l'interface d'un matériau diélectrique et d'un métal conduisent aux relations suivantes :

Polarisation TE

$$k_d + k_m = 0 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Polarisation TM

$$\frac{k_m}{\varepsilon'_m} + \frac{k_d}{\varepsilon'_d} = 0 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Avec  $k_d$  et  $k_m$  les vecteurs d'ondes de l'onde plane dans le diélectrique et le métal. Ces grandeurs sont des valeurs réelles positives.  $\varepsilon'_m$  est la partie réelle de la permittivité du métal et  $\varepsilon'_d$  est la partie réelle de la permittivité du diélectrique. L'éq. 3.5 implique que  $k_d = -k_m$  ce qui est impossible car  $k_d$  et  $k_m$  sont deux valeurs positives. Ceci indique donc qu'un plasmon de surface ne peut pas exister dans le cas d'une polarisation TE. Un plasmon de surface existe seulement dans le cas d'une polarisation TM [21].

#### **- Excitation d'un mode de plasmon de surface non localisé (SPP) :**

Une surface plane métallique remplissant les conditions d'existence d'un mode de plasmon à son interface métal/diélectrique ne permet pas de garantir le synchronisme entre une onde incidente et un mode de plasmon. Cela signifie que l'on ne peut pas exciter un plasmon de surface en éclairant une interface métallique par une onde plane. Pour obtenir l'égalité entre le vecteur d'onde de l'onde incidente et celui du plasmon de surface, il est nécessaire d'utiliser un couplage (ou adaptation d'indice) sous la forme d'une optique adaptée ou sous la forme d'une structuration de surface (par exemple un réseau de diffraction).

Il existe différentes solutions afin de coupler une onde incidente ( $k$ ) et un plasmon de surface ( $k_x$ ) telles que la réflexion totale atténuée (ATR en anglais), par exemple dans les configurations dites "Otto" et "Kretschmann-Reather" mettant en œuvre un prisme [24] ou le couplage par réseau de diffraction [25].

Dans notre cas, nous avons choisi le couplage par réseau de diffraction. Ces réseaux sont des éléments optiques qui se caractérisent par une variation périodique ( $\Lambda$ ) d'indice et/ou de topographie. Cette caractéristique permet le couplage entre l'onde incidente et un mode plasmon par l'accord de phase des vecteurs d'onde de l'onde incidente avec le vecteur d'onde du mode plasmon, ceci grâce à l'excitation du mode de plasmon par un ordre diffracté évanescent du réseau de diffraction.

Dans le cas d'un réseau de diffraction métallique (réflexion), l'équation des réseaux peut s'écrire selon l'éq. 3.7.

$$m\lambda = \Lambda(\sin \alpha + \sin \beta_m) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident,  $\Lambda$  est la période du réseau,  $\beta_m$  sont les angles de diffraction des ordres  $m$  et  $\alpha$  est l'angle d'incidence du faisceau incident sur le réseau. Pour qu'un ordre soit évanescent il faut que  $\beta_m = \pm 90^\circ$ , c'est-à-dire :

$$\sin \alpha = \frac{m\lambda}{\Lambda} \pm 1 \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Les conditions d'existence et de couplage d'une onde incidente en un mode plasmon sont résumées ci-dessous :

- L'onde incidente doit être polarisée en Mode Transverse (TM ou polarisation P) exprimée par l'équation 3.6.

- La partie réelle de la permittivité du métal ( $\epsilon'_m$ ) doit être négative et la valeur absolue de cette propriété doit être plus grande que la partie réelle de la permittivité du milieu diélectrique ( $\epsilon'_d$ ); ceci permet que l'expression du vecteur d'onde du plasmon soit valide (Eq. 3.9).

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon'_m \epsilon'_d}{\epsilon'_m + \epsilon'_d}} \quad (\text{Eq. 3.9})$$



Le vecteur  $k_x$  représente le vecteur d'onde suivant la direction  $x$ . Cette équation restreint davantage l'opposition de signe entre  $\varepsilon'_m$  et  $\varepsilon'_d$ . En effet, pour que la valeur de  $k_x$  soit réelle, l'équation doit satisfaire  $\varepsilon'_d < -\varepsilon'_m$ . Cette condition implique que  $\varepsilon'_m$  soit négatif et que sa valeur absolue soit plus grande que  $\varepsilon'_d$ .

### 3.3. Elaboration et nitruration d'un réseau de diffraction par nano-impession et mesure de sa résonance plasmonique

La nano-impession est une méthode alternative de la photolithographie. Cette méthode a été initialement proposée par Chou et al. [26] en 1995 et a rapidement intéressé les chercheurs grâce à sa haute résolution et sa production en masse à faible coût. Cette technique consiste en la réalisation d'un moule contenant le motif en relief. Ce motif est ensuite transféré sur une couche déposée sur un substrat en mettant le moule en contact de la couche et en exerçant une pression sur celui-ci. Le moule s'enfonce alors dans la couche et transfère le motif inverse dans celle-ci. Après stabilisation de la couche le moule est retiré et la couche garde le motif inverse du moule (figure 3.24).

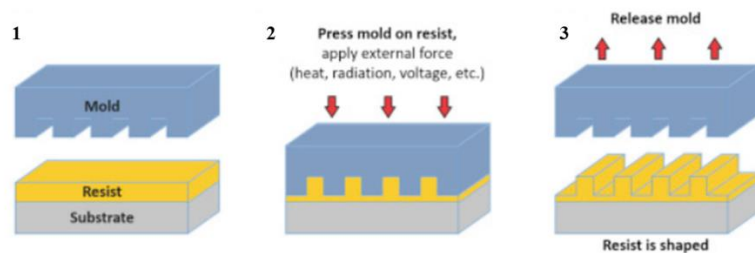


Figure 3.24 : Etapes de lithographie par nano-impession [27]

Dans le cadre de nos travaux, l'élaboration de la surface microstructurée par nano-impession a été réalisée par l'entreprise française SILSEF [28]. Pour commencer, un réseau de diffraction en résine S1805 de période de  $1\ \mu\text{m}$  et de profondeur  $530\ \text{nm}$  a été réalisé sur substrat de verre. Ce premier motif constitue le master dont une copie a ensuite été réalisée à partir d'une

solution polymérique. La solution prendra la forme en négatif du master en résine et constituera après séchage le moule qui servira à réaliser l’embossage du motif dans la couche sol-gel  $\text{TiO}_2$ .

Sur un substrat de silice contenant une couche de nitrure de titane d’épaisseur 55 nm, le sol-gel de  $\text{TiO}_2$  développé par SILSEF a été déposé par *spin-coating* à une vitesse de 3000 tr/mn pendant 1 minute. Le moule en polymère précédemment réalisé a ensuite été appliqué sur la couche de  $\text{TiO}_2$  sol-gel et une pression de 1 bar a ensuite été appliquée sur le moule pour transférer sa structure sur la couche sol-gel. Cette structure (ou réseau) a été caractérisée et par la suite nitrurée avec les mêmes paramètres que ceux utilisés précédemment. La procédure d’élaboration est illustrée dans la figure 3.25.

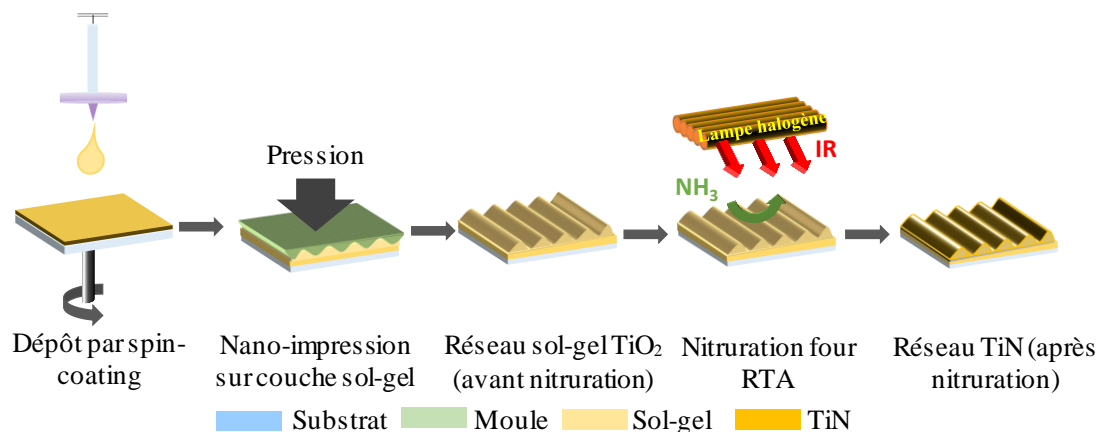


Figure 3.25 : Procédé d’élaboration d’un réseau de  $\text{TiN}$  par nano-impression et nitruration d’une couche sol-gel  $\text{TiO}_2$

La figure 3.26a montre le profil AFM du réseau obtenu par nano-impression avant nitruration. Le réseau est assez uniforme, la période est de  $1 \mu\text{m}$  et sa profondeur est d’environ 450 nm. L’image MEB confirme l’uniformité et la périodicité de ce réseau (figure 3.26b). Après nitruration avec le four RTA, nous pouvons observer que le réseau demeure également uniforme (figure 3.26c). La période reste inchangée et la profondeur diminue à 110 nm soit une densification de 75%. L’effet de la densification sur ce réseau de période  $1 \mu\text{m}$  est également significatif sur la modification du profil. En effet, le réseau de diffraction avant nitruration

présente des lignes de profil sinusoïdal variant d'environ 600 nm à la base du motif du réseau jusqu'à environ 250 nm sur le sommet du réseau avec une amplitude (profondeur) d'environ 450 nm.

L'effet de la densification après nitruration conduit à amincir fortement les lignes de réseaux et aboutit à un profil effilé avec des lignes de réseaux extrêmement fines à leur sommet. Les motifs ont ainsi une largeur d'environ 500 nm à la base des motifs du réseau (amincissement latéral d'environ 16%) et d'environ 120 nm sur le sommet du réseau (amincissement latéral d'environ 52%) avec une profondeur d'environ 110 nm (compression d'environ 75%).

L'image MEB de l'échantillon après nitruration (figure 3.26d) met aussi en évidence cette diminution. Les lignes grises qui correspondent aux motifs du réseau sont visuellement plus fines par rapport à l'échantillon avant nitruration (figure 3.26b). Les valeurs correspondent à celles trouvées par AFM.

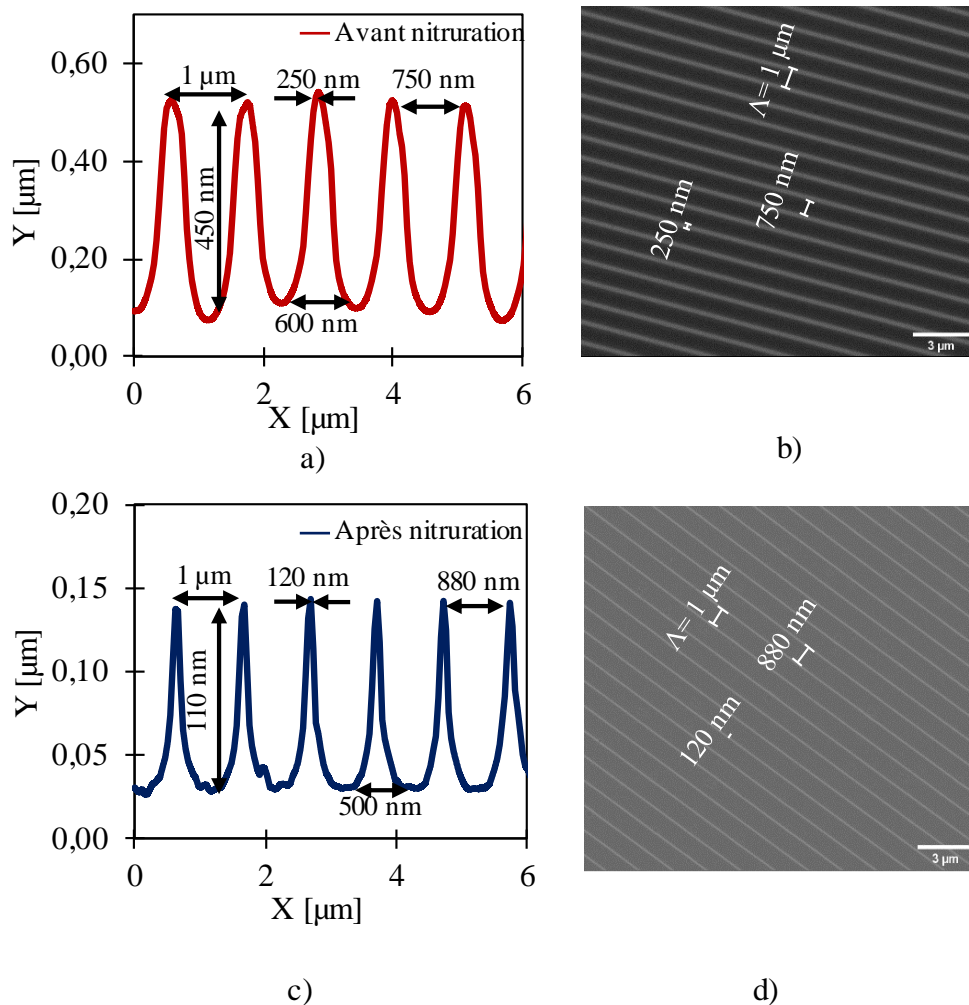


Figure 3.26 : a) Profil AFM et b) image MEB du réseau  $\text{TiO}_2$  obtenu après nano-impresion, c) profil AFM et d) image MEB du réseau  $\text{TiN}$  obtenu après nituration avec le four RTA

La figure 3.27a montre la photo de la section transverse d'un motif du réseau  $\text{TiN}$  obtenu par HAADF STEM. Cette image montre que la hauteur du motif est d'environ 100 nm, ce qui est en accord avec les mesures AFM réalisées précédemment. Egalement, les figures 3.27c-e montrent la cartographie élémentaire de l'azote (N) (en vert), du titane (Ti) (en jaune) et de l'oxygène (O) (en rouge) obtenue par STEM/EELS (Spectroscopie à perte d'énergie).

Les cartographies en perte d'énergie de l'azote N-K (perte d'énergie 401 eV), du titane  $\text{Ti-L}_{2-3}$  (perte d'énergie 456 eV et 462 eV) et de l'oxygène O-K (perte d'énergie 532 eV)

indiquent clairement la nitruration du réseau de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{TiN}$  (figure 3.28). On note toutefois quelques traces d'oxygène dans le film.

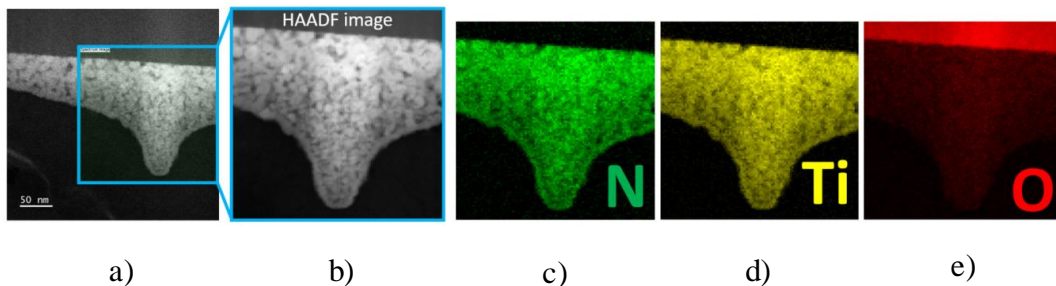


Figure 3.27 : Section transverse HAADF-STEM, et imagerie élémentaire de l'azote (N), titane (Ti) et oxygène (O) dans le réseau de  $\text{TiN}$

Le profil du réseau qui était proche d'un profil sinusoïdal avant nitruration devient un profil en forme de cycloïde inversée après nitruration (figure 3.26c), ce qui est moins favorable à la propagation d'un mode de plasmons à l'interface métal/diélectrique.

Le couplage d'une onde électromagnétique par le réseau  $\text{TiN}$  au plasmon de surface est tout d'abord démontré par modélisation à l'aide du logiciel « MC GRATINGS » à partir du profil réel du réseau. La modélisation a permis de déterminer les paramètres du réseau comme sa période et sa profondeur conduisant à l'excitation d'un mode de plasmon dans la région de l'infrarouge. La figure 3.28a montre le réseau modélisé sur un substrat de silice, avec une période de  $1\ \mu\text{m}$ , une profondeur de 110 nm et une couche résiduelle de 55 nm (présente entre les réseaux).

La figure 3.28b illustre le résultat issu de cette modélisation. La cartographie présente le pourcentage en réflexion (depuis la couleur bleue jusqu'à la couleur rouge) de l'ordre 0 réfléchi en TM sur le réseau en fonction de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde.

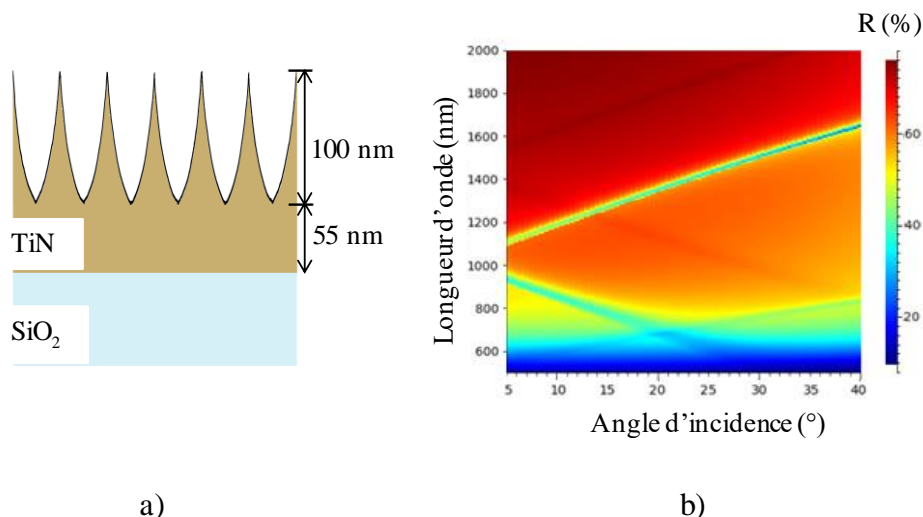


Figure 3.28 : a) Structure et paramètres du réseau TiN utilisés pour la modélisation et b) cartographie de l'ordre 0 réfléchi en TM en fonction de l'angle d'incidence (abscisse) et de la longueur d'onde (ordonnée)

Nous pouvons observer que pour une longueur d'onde comprise entre 1100 nm et 1600 nm il existe un minimum de réflexion (couleur bleue) associé à chaque angle d'incidence. Ceci indique l'existence d'une résonance plasmonique dans la région de l'infrarouge.

Nous avons pu observer précédemment que le réseau TiN obtenu permet d'avoir une résonance plasmonique. Nous allons donc réaliser des mesures plasmoniques afin de vérifier son existence et le comparer avec les résultats théoriques obtenus par la modélisation. La mesure de la résonance plasmonique a été effectuée avec le spectromètre UV-Vis-IR Cary 7000 de la société Agilent Technologies sur une gamme de longueurs d'onde comprises entre 500 nm et 2000 nm pour des angles d'incidence compris entre 5° et 40°. La mesure a été réalisée pour la polarisation TE et TM de la lumière.

La figure 3.29a présente les mesures de l'ordre 0 en mode TE ou TM pour un angle d'incidence de 30°. Nous pouvons observer que la résonance a lieu à 1500 nm pour le mode TM et la résonance plasmonique n'existe pas pour le mode TE, comme attendu de la théorie (eq. 3.5).

Nous pouvons également observer que la mesure de la résonance présente une bonne corrélation avec la modélisation (figure 3.29b). Dans les deux cas, la résonance pour un angle d'incidence de  $30^\circ$  existe à 1500 nm pour le mode TM. Le pic de résonance modélisée est plus profond (environ 30%) et plus étroit (largeur à mi-hauteur de 20 nm) par rapport au pic de résonance mesurée (profondeur d'environ 20% et largeur à mi-hauteur de 50 nm). Cette différence peut être attribuée à plusieurs facteurs tels que les imperfections du réseau ou encore la porosité ou la rugosité qui induisent plus de pertes. Ces facteurs ne sont pas pris en compte dans la simulation.

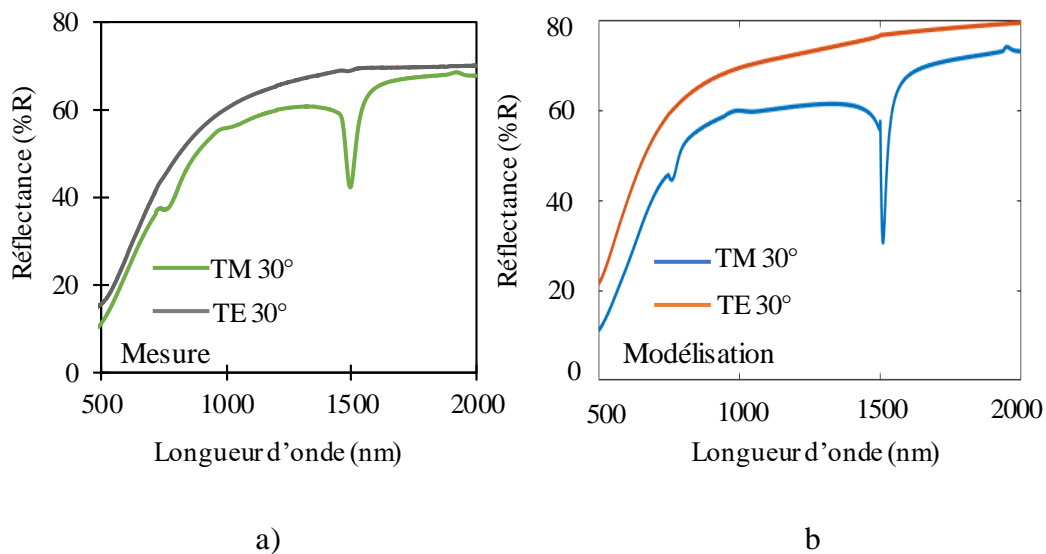
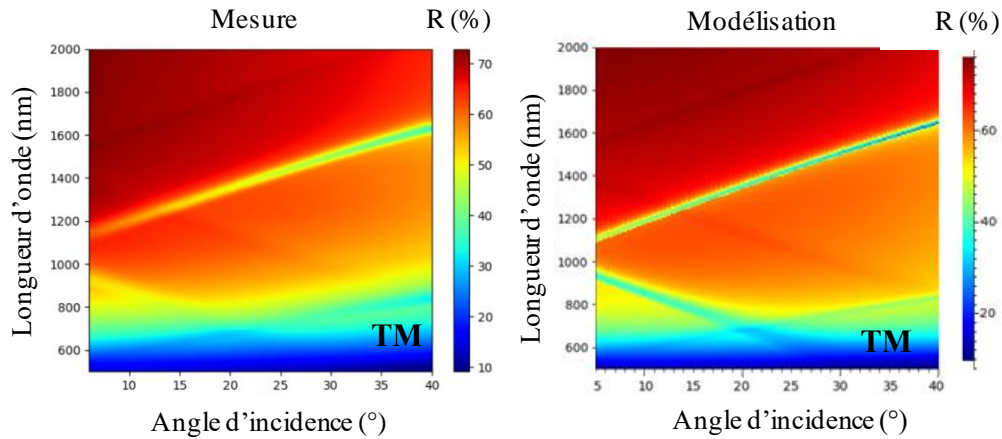


Figure 3.29 : Résonance plasmonique du réseau TiN a) mesurée et b) modélisée pour un angle d'incidence de  $30^\circ$

La figure 3.30a illustre la cartographie de la résonance plasmonique de l'ordre 0 du mode TM comparée avec la modélisation (figure 3.30b). Nous pouvons de nouveau noter la bonne corrélation entre la mesure et la modélisation. Le plasmon existe aux longueurs d'onde comprises entre 1100 nm et 1600 nm pour tous les angles d'incidence étudiés (entre  $5^\circ$  et  $40^\circ$ ). Nous pouvons voir aussi que la bande de résonance est toujours plus large pour la résonance mesurée par rapport à la modélisation.



a)

b)

Figure 3.30 : a) Cartographie expérimentale (mesure) et b) modélisée de la résonance plasmonique de l'ordre 0 du mode TM

Malgré les légères différences existantes entre la modélisation et les courbes expérimentales, les figures 3.29 et 3.30 montrent que le réseau TiN élaboré par nitruration avec le four RTA peut être utilisé en tant que composant plasmonique.

On peut comparer ces résultats avec ceux obtenus par L. Berthod dans sa thèse (2017) [29] où il avait élaboré un réseau de période 1  $\mu\text{m}$  obtenu par la méthode de lithographie par masque de phase et nitruré avec la méthode de nitruration classique ( $T_{\text{nitruration}} = 900^\circ\text{C}$ , temps 30 minutes, flux d'ammoniac 100 sccm). Dans ce cas, une réponse plasmonique (pic plasmonique) avait aussi été démontrée avec cependant moins d'efficacité, ce qui peut-être expliqué en partie par la plus forte rugosité obtenue en utilisant ce procédé à haute température.



## Conclusion

Les travaux décrits dans ce chapitre ont démontré que le procédé de nitruration avec un four RTA peut être appliqué sur des couches sol-gel de  $\text{TiO}_2$ . Le procédé a été appliqué sur des couches planes et micro-nanostructurées. Les couches sont nitrurées uniformément et ne présentent pas de gradient de concentration en azote dans l'épaisseur de la couche. Elles présentent une faible quantité d'oxygène, inférieure à 1%, attribué principalement à une oxydation superficielle. Les propriétés optiques, notamment le haut pourcentage de réflectance dans l'IR, sont proches des valeurs reportées dans la littérature pour le TiN.

Concernant la partie réelle de la permittivité ( $\epsilon'$ ), le nitrure de titane obtenu par cette technique possède une partie réelle moins négative que les valeurs rapportées dans la littérature. Ceci pourrait être attribué à la porosité des films. Malgré cela, le facteur de mérite (FOM) montre que les couches de TiN peuvent être utilisées pour des applications plasmoniques dans le domaine de l'infrarouge. La stabilité de la couche TiN a aussi été étudiée. Cette étude a montré qu'une couche nitrurée avec le four RTA reste stable pendant au moins deux ans. Seule une légère oxydation semble prendre place mais elle ne produit pas un changement notable dans les propriétés optiques de la couche.

La méthode de nitruration avec le four RTA a ensuite été appliquée aux réseaux de diffraction obtenus sur une couche sol-gel par différentes méthodes de lithographie optique. Le procédé de fabrication peut être résumé par une simple étape de photolithographie suivie d'une nitruration, ce qui limite considérablement le nombre d'étapes de structuration comparées à la micro-nanostructuration des couches élaborées par des dépôts sous vide qui nécessitent plusieurs étapes de dépôt de couches sacrificielles et de gravure.

Les limitations de notre méthode peuvent toutefois être une forte densification de la couche nitrurée (diminution d'environ 60-70% en hauteur) et un rétrécissement latéral des structures qui peut aller jusqu'à 75% sur les sommets des structures nitrurées.

Dans les travaux réalisés par L. Berthod, les motifs nitrurés ont subi une densification d'environ 68%, (les motifs du départ avaient une profondeur d'environ 250 nm et après nitruration les motifs avaient une profondeur d'environ 80 nm). Si nous faisons une comparaison avec les résultats présentés ici, le réseau de TiN obtenu par nano-impression a eu un pourcentage de compression d'environ 75% (profondeur de départ environ 450 nm et 110 nm après nitruration). La nitruration par RTA semble avoir densifié plus fortement les films mais contrairement aux échantillons de L. Berthod, la nitruration par RTA a permis l'obtention de couches de TiN et non pas de couches de  $TiO_xN_y$ . De plus, les propriétés plasmoniques des films ont été améliorées (efficacité de la résonance plasmonique plus élevée).

La formulation sol-gel à base de  $TiO_2$  utilisée au cours de cette thèse ne permettant pas l'obtention de couches épaisses photosensibles, les micro-nanostructures réalisées avec cette méthode seront limitées à 100 nm, ce qui peut être une contrainte pour certaines applications.

Une autre formulation sol-gel et une autre méthode de lithographie (nano-impression) ont été utilisées avec la collaboration de l'entreprise française SILSEF pour permettre la réalisation de réseaux plus profonds de dioxyde de titane. Cette alternative a permis d'obtenir un réseau de TiN ayant une profondeur de quelques centaines de nanomètres après nitruration. L'activité plasmonique de ce réseau a été modélisée et comparée avec les mesures expérimentales dans le domaine du proche infrarouge (entre 1100 nm et 1600 nm). La résonance modélisée et la résonance mesurée ont une bonne correspondance. En résumé, ces résultats mettent en évidence une nouvelle méthode d'obtention de micro-nanostructures de nitrure de titane sans étapes de gravure, rapide et facile à mettre en œuvre.

## Références

- [1] C. R. Simovski, « Material parameters of metamaterials (a review) », *Opt. Spectrosc.*, vol. 107, n° 5, p. 726-753, 2009.
- [2] R. W. Ziolkowski, « Metamaterials: The early years in the USA », *EPJ Appl. Metamat.*, vol. 1, n°5, p. 1-9, 2014.
- [3] N. M. Litchinitser et V. M. Shalaev, « Photonic metamaterials », *Laser Phys. Lett.*, vol. 5, n°6, p. 411-420, 2008.
- [4] A. Sihvola, « Metamaterials in electromagnetics », *Metamaterials*, vol. 1, n° 1, p. 2-11, 2007.
- [5] W. Li, U. Guler, N. Kinsey, G.V. Naik, A. Boltasseva, J. Guan, V. M. Shalaev et A. V. Kildishe, « Refractory plasmonics with titanium nitride : broadband metamaterial absorber », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 47, p. 7959-7965, 2014.
- [6] S.-J. Kim, J. Hong, S. Moon, J.-G. Yun et B. Lee, « Full color angular filtering of visible transmission in tapered plasmonic metamaterial », *Plasmonics*, vol. 16, n° 1, p. 115-121, 2021.
- [7] Y. K. Prajapati, A. Yadav, A. Verma, V. Singh et J. P. Saini, « Effect of metamaterial layer on optical surface plasmon resonance sensor », *Optik (Stuttg.)*, vol. 124, n° 18, p. 3607-3610, 2013.
- [8] G. V. Naik, J. Kim et A. Boltasseva, « Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range [Invited] », *Opt. Mater. Express*, vol. 1, n° 6, p. 1090-1099, 2011.
- [9] A. Valour, thèse « Synthèse d'oxydes de zinc dopés azote sous formes de poudre et de couche mince. Caractérisation du type de semi-conductivité », 2017, université de Rennes 1.
- [10] A. Bachar, thèse « Élaboration et Caractérisations de bioverres Si-Ca-Na-O et Si-Ca-Na-O-F dopés à l'azote », 2012, l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis et de l'Université Mohammed V AGDAL.
- [11] « RTP system for rapid thermal annealing and rapid thermal CVD ». <https://www.annealsys.com/products/rtp-and-rtcvd/as-one.html> (consulté le nov. 07, 2021).
- [12] R. B. Fair, *Rapid Thermal Processing: Science and Technology*. Academic Press, 2012.
- [13] A. Berendes, O. Brunkahl, C. Angelkort, W. Bock, F. Hofer, P. Warbichler et B. O. Kolbesen « Niobium nitride films formed by Rapid Thermal Processing (RTP): a study of depth profiles and interface reactions by complementary analytical techniques », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 379, n° 4, p. 554-567, 2004.

- [14] V. A. Matylitskaya, W. Bock, K. Thoma, et B. O. Kolbesen, « Formation of niobium oxynitrides by rapid thermal processing (RTP) », *J. Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 1, p. 205-210, 2005.
- [15] A. Berendes, I. Galesica, R. Mertensa, W. Bockb, H. Oechsnerb, P. Warbichlerc, F. Hoferc, E. Theodossiud, H. Baumannnd et B. O. Kolbesen « Vanadium nitride films formed by Rapid Thermal Processing (RTP) : depth profiles and interface reactions studied by complementary analytical techniques », *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 629, n° 10, p. 1769-1777, 2003.
- [16] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon », *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 16, n° 12, p. 1214-1222, 1983.
- [17] S. Oda, H. Uchiyama et H. Kozuka, « Thermoplasticity of sol-gel-derived titanoxanes chemically modified with benzoylacetone », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 70, n° 3, p. 441-450, 2014.
- [18] J. Pflüger, J. Fink, W. Weber, K. P. Bohnen et G. Crecelius, « Dielectric properties of  $TiC_x$ ,  $TiN_x$ ,  $VC_x$  and  $VN_x$  from 1.5 to 40 eV determined by electron-energy-loss spectroscopy », *J. Phys. Rev. B*, vol. 30, n°3, p. 1155-1163, 1984.
- [19] L. Yongqian, « Optical properties of plasmonic materials », in *Plasmonic Optics Theory and Applications*, SPIE, Ch. 1, p. 1-4, 2017.
- [20] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev et A. Boltasseva, « Searching for better plasmonic materials », *Laser Photonics Rev.*, vol. 4, n° 6, p. 795-808, 2010.
- [21] K. C. Maurya, V. M. Shalaev, A. Boltasseva et B. Saha, « Reduced optical losses in refractory plasmonic titanium nitride thin films deposited with molecular beam epitaxy », *Opt. Mater. Express*, vol. 10, n° 10, p. 2679, 2020.
- [22] I. Senain, N. Nayan et H. Saim, « Structural and electrical properties of  $TiO_2$  thin film derived from sol-gel method using titanium (IV) butoxide », *Int. J. Integr. Eng.*, vol. 2, n° 3, 2010.
- [23] L. Berthod, V. Gâté, M. Bichotte, M. Langlet, F. Vocanson, C. Jimenez, D. Jamon, I. Verrier, C. Veillas, O. Parriaux et Y. Jourlin, « Direct fabrication of a metal-like  $TiN$ -based plasmonic grating using nitridation of a photo-patternable  $TiO_2$  sol-gel film », *Opt. Mater. Express*, vol. 6, n° 8, p. 2508-2520, 2016.
- [24] N. C. Lindquist, P. Nagpal, K. M. McPeak, D. J Norris et S-H Oh, « Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 75, p. 1-61, 2012.
- [25] W. O. F Carvalho et J. R. Mejía-Salazar, « Plasmonics for telecommunications applications », *J. Sens.*, vol. 20, n° 9, p. 2488, 2020.
- [26] S. Y. Chou, P. R. Krauss, et P. J. Renstrom, « Nanoimprint lithography », *J. Vac. Sci. Technol.: B Microelectron. Nanometer. Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 14, n° 6, p. 4129-4133, 1996.
- [27] *Materials and Processes for Next Generation Lithography*. Elsevier, 2016.

[28] « <https://www.silsef.com/> ». <https://www.silsef.com/> (consulté le 24 janvier 2022).

[29] L. Berthod, thèse « La photolithographie cylindrique sur revêtement sol-gel photogravable », 2017, université Jean Monnet de Saint Etienne.

# Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont conduit à deux résultats majeurs i) l'étude d'une solution sol-gel  $\text{TiO}_2$  photosensible à base d'un précurseur de titane (Chapitre 2) et ii) la nitruration avec le four RTA des couches  $\text{TiO}_2$  obtenues par la voie sol-gel en TiN (Chapitre 3).

L'étude de la solution sol-gel photogravable comprend dans une première partie le contrôle et la maîtrise de l'épaisseur des couches photosensibles ainsi que l'étude de ses propriétés optiques. La couche est photosensible pour des traitements thermiques réalisés au-dessous de  $300^\circ\text{C}$ . Nous avons constaté que l'épaisseur de cette couche est inversement proportionnelle à la température de traitement et à la vitesse de dépôt. Ainsi, l'épaisseur d'une couche varie entre 750 nm avant traitement et seulement 150 nm après une stabilisation à  $300^\circ\text{C}$ . Afin d'augmenter cette épaisseur, une approche multicouche a été mise en œuvre : une épaisseur maximale de 450 nm a été obtenue pour un empilement de 10 couches, en raison du phénomène de dilution entre couches au cours des dépôts successifs. Cette formulation sol-gel ne permettant pas l'obtention de couches épaisses photosensibles de plus de  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur. Un sol-gel « épais » a été élaboré par modification de la formulation précédente : il permet d'obtenir des couches d'épaisseurs supérieures au  $1\ \mu\text{m}$  mais la faible quantité de solvant utilisé génère des fissures immédiatement après le dépôt, limitant l'utilisation de ce sol.

Concernant les propriétés optiques des couches photosensibles, ces couches sont transparentes avec un pourcentage de transmittance compris entre 70% et 90% dans la région visible, proche infrarouge. L'indice de réfraction ( $n$ ) est de 1,7 dans la région visible, proche infrarouge et le coefficient d'extinction ( $k$ ) proche de zéro dans le même domaine.

De plus, ces couches photosensibles sont adaptées à plusieurs techniques de lithographie optique telles que le photo-masquage, la lithographie par masque de phase, la lithographie colloïdale et aussi la lithographie cylindrique adaptée aux substrats non conventionnels, conduisant à des surfaces micro-nanostructurées de  $\text{TiO}_2$  en une seule étape.

L'étude du contrôle et de la maîtrise des épaisseurs a été aussi réalisée pour les couches traitées thermiquement à  $500^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Cette étude nous a permis de conclure que lorsque la température et la vitesse de dépôt augmentent, l'épaisseur des couches diminue, avec des valeurs inférieures à 100 nm en raison de la densification générée par la température de traitement thermique. L'approche multicouche ne permet pas non plus d'augmenter significativement l'épaisseur des couches. Cependant ces couches possèdent un haut indice de réfraction ( $n=2,2$ ) dans la région visible et infrarouge, ce qui est intéressant pour des applications dans le domaine de l'optique comme par exemple les couches guide d'onde.

Nous avons démontré qu'en combinant les propriétés des couches photosensibles et non photosensibles obtenues avec ce sol-gel, il est possible de fabriquer un dispositif optique diélectrique appelé réseau résonant sur un substrat plan et cylindrique. Ce dispositif permet d'avoir une résonance dans la région de l'infrarouge avec une bonne concordance avec la structure modélisée. Ces résultats montrent l'intérêt de l'approche sol-gel pour la réalisation de composants optiques diffractifs dont la maîtrise des indices (bas et haut indice) est nécessaire. Cette voie se déroulant à température ambiante (chimie douce) et avec un faible coût à la différence des méthodes de dépôt sous vide comme la PVD et la CVD qui nécessitent des machines complexes, des gaz coûteux, et, qui sont limitées parfois par la géométrie et la taille du substrat.

Dans le troisième chapitre, il a été présenté un nouveau procédé de nitruration gazeuse, avec un four RTA, de couches de  $\text{TiO}_2$  obtenues par la voie sol-gel. Cette méthode peut être

appliquée aux travaux réalisés dans le chapitre 2 (couches minces, couches micro-nanostructurées et aussi adaptées aux substrats non conventionnels). Nous avons constaté une transformation complète de  $\text{TiO}_2$  (diélectrique) en TiN (métallique) ; les propriétés optiques (notamment le pourcentage de réflectance dans l'infrarouge) sont proches de celles des couches de TiN obtenues par des techniques de dépôt sous vide comme la PVD et la CVD décrites dans la littérature. Par contre, les couches obtenues par nitruration gazeuse avec le four RTA présentent une porosité importante attribuée principalement à la couche de départ (couche xérogel), qui affecte les propriétés métalliques, comme la conductivité et la partie réelle ( $\epsilon'$ ) et imaginaire de la permittivité ( $\epsilon''$ ). Cependant, la couche est stable au fil du temps, et ne présente qu'une légère oxydation à la surface sans aucun changement important des propriétés optiques et métalliques.

La nitruration des surfaces micro-nanostructurées obtenues par différentes méthodes de lithographie optique sur une couche sol-gel photosensible a été aussi effectuée. Les limitations de cette méthode sont une forte densification des motifs du réseau (diminution d'environ 60-70% en hauteur) et un rétrécissement latéral des structures (entre 10 et 20%).

Compte tenu de la limitation de notre formulation sol-gel pour l'obtention d'une couche épaisse photosensible, un réseau de diffraction de  $\text{TiO}_2$  a été réalisé par SILSEF en utilisant la méthode de nano-impression sur une couche sol-gel. Le réseau de diffraction de  $\text{TiO}_2$  a une profondeur de motifs d'environ 450 nm et une période de 1  $\mu\text{m}$ . Après la nitruration avec le four RTA, les motifs du réseau conduisent à un profil effilé ayant une diminution de la profondeur d'environ 75% et un rétrécissement latéral d'environ 16% sur la base des motifs du réseau et environ 52% sur le haut des motifs du réseau. Les propriétés métalliques de ce réseau ont été démontrées par la résonance plasmonique dans la région de l'infrarouge, le plasmon de surface existe entre 1100 nm et 1600 nm avec une bonne adéquation avec la modélisation.



Le développement de nouveau procédé de nitruration gazeuse montre qu'il est possible de fabriquer des surfaces macro, micro et nanostructurées de nitrure de titane en 3 étapes : le dépôt de la couche sol-gel  $\text{TiO}_2$ , la structuration directe par lithographie optique ou nano-impression (sans étape de gravure) et la nitruration gazeuse avec le four RTA (transformation en TiN). Cette nouvelle méthode permet de déverrouiller l'obtention de surfaces micro et nanostructurées en TiN qui jusqu'à aujourd'hui constituait un challenge dû aux nombreuses étapes de fabrications.

# Perspectives

Les travaux de cette thèse peuvent être jugés comme pionniers dans les développements de couches de TiN à partir de la technologie sol-gel conduisant à des revêtements de TiN (micro-nanostructurés ou non). Ils mettent en œuvre une approche potentiellement en rupture avec l'état de l'art et innovante, concernant la simplicité et les coûts associés au regard des technologies existantes. Ainsi, les retombées scientifiques et économiques peuvent donc être très importantes.

Cependant, les travaux et résultats issus de cette thèse constituent un point de départ et doivent être considérés comme une première preuve de concept et démonstration du procédé. Des études complémentaires sont encore nécessaires pour conduire à une optimisation du procédé et à l'obtention de couches plus épaisses par exemple, ou encore à des couches optimisées pour la micro-nanostructuration. Concernant le procédé de nitruration avec le four RTA, il est nécessaire d'étudier les différents paramètres permettant par exemple de diminuer la température de nitruration, autorisant l'utilisation de substrats variés, comme des verres ou des plastiques. De plus, une étude sur l'influence de l'état initial de la couche de TiO<sub>2</sub> (état amorphe, phase anatase ou rutile) sur les propriétés des couches TiN obtenues après nitruration avec le four RTA doit être poursuivie.

L'approche générique de ce procédé permet d'envisager le développement de différentes formulations sols-gels photosensibles à base de Zr, Hf, V, Si ... pour la fabrication des surfaces micro-nanostructurées d'oxydes métalliques (SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>...) et leur nitruration avec le four RTA, pour ainsi obtenir d'autres métaux de transition comme le nitrure de zirconium (ZrN), le nitrure d'hafnium (HfN), le nitrure de vanadium (VN), le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ... L'objectif serait d'accéder à une large gamme des matériaux permettant d'adresser des

applications spécifiques, liées aux propriétés respectives de chacun des nitrures métalliques. A titre d'exemple, il est connu que le ZrN présente des propriétés plasmoniques plus intéressantes que le TiN dans le proche IR voir dans le visible.

Tous ces développements seront entrepris à travers de futurs projets et collaborations à mettre en place. C'est ainsi qu'une partie de ces travaux sont poursuivis dans le cadre du projet NITRURATION (ANR JCJC, 2021), porté par le laboratoire Hubert Curien.

# Annexes

## Liste des publications

1. Erieta Katerina Koussi, Hugo Bruhier, **M. A. Usuga Higuita**, Isabelle Verrier, Colette Veillas, Thomas Kämpfe, Stephanie Reynaud, Nicolas Crespo-Monteiro, Olivier Parriaux et Yves Jourlin., « Resonant reflection from cylindrical grating-waveguide under holistic excitation », *IEEE Photonics J.*, vol. 12, n° 2, p. 1-11, 2020.
2. Arnaud Valour, **M. A. Usuga Higuita**, Nicolas Crespo-Monteiro, Stephanie Reynaud, Marion Hochedel, Damien Jamon, Christophe Donnet et Yves Jourlin, « Micro-nanostructured tin thin film: synthesis from a photo-patternable  $\text{TiO}_2$  sol-gel coating and rapid thermal nitridation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n° 46, p. 25480-25488, 2020.
3. **M. A. Usuga Higuita**, Hugo Bruhier, Marion Hochedel, Thomas Kampfe, Francis Vocanson, Arnaud Valour, Damien Jamon, Michel Langlet, Nicolas Crespo-Monteiro et Yves Jourlin, « Resonant waveguide grating fabrication on planar and cylindrical substrates using a photosensitive  $\text{TiO}_2$  sol-gel approach », *Opt. Mater. Express*, vol. 11, n° 1, p. 12-22, 2021.
4. Arnaud Valour, **M. A. Usuga Higuita**, Gaylord Guillonau, Nicolas Crespo-Monteiro, Damien Jamon, Marion Hochedel, Jean Yves Michalon, Stéphanie Reynaud, Francis Vocanson, Carmen Jiménez, Michel Langlet, Christophe Donnet et Yves Jourlin. « Optical, electrical and mechanical properties of TiN thin film obtained from a  $\text{TiO}_2$  sol-gel coating and rapid thermal nitridation », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 413, p. 127089, 2021.
5. Nicolas Crespo-Monteiro, Marwa Hamandi, **M. A. Usuga Higuita**, Chantal Guillard, Frederic Dappozze, Damien Jamon, Francis Vocanson et Yves Jourlin, « Influence of micro-nanostructuring of titanium dioxide films on the photocatalytic degradation of formic acid under UV illumination », *Nanomaterials*, vol.12, n°6 : 1008, p.1-11, 2022

## Article en annexe

**M. A. Usuga Higuita**, Hugo Bruhier, Marion Hochedel, Thomas Kampfe, Francis Vocanson, Arnaud Valour, Damien Jamon, Michel Langlet, Nicolas Crespo-Monteiro et Yves Jourlin, « Resonant waveguide grating fabrication on planar and cylindrical substrates using a photosensitive  $\text{TiO}_2$  sol-gel approach », *Opt. Mater. Express*, vol. 11, n° 1, p. 12-22, 2021.





# Resonant waveguide grating fabrication on planar and cylindrical substrates using a photosensitive TiO<sub>2</sub> sol-gel approach

MARIA ALEJANDRA USUGA HIGUITA,<sup>1,2</sup> HUGO BRUHIER,<sup>1</sup> MARION HOCHEDÉL,<sup>1</sup> THOMAS KAMPFE,<sup>1</sup>  FRANCIS VOCANSON,<sup>1</sup> ARNAUD VALOUR,<sup>1</sup> DAMIEN JAMON,<sup>1</sup>  MICHEL LANGLET,<sup>2</sup> NICOLAS CRESPO-MONTEIRO,<sup>1,3</sup> AND YVES JOURLIN<sup>1,4</sup> 

<sup>1</sup> Université de Lyon, UJM-Saint Etienne, CNRS, Laboratoire Hubert Curien, UMR 5516, Saint-Etienne 42000, France

<sup>2</sup> Université de Grenoble Alpes, CNRS, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP), UMR 5628, Grenoble 38000, France

<sup>3</sup> nicolas.crespo.monteiro@univ-st-etienne.fr

<sup>4</sup> yves.jourlin@univ-st-etienne.fr

**Abstract:** A single-step sol-gel technological approach combining sol-gel layer development and UV lithography is demonstrated for the fabrication of resonant waveguide gratings (RWG) on planar and cylindrical substrates. The aim of this article is the demonstration of a resonant reflection in TE and TM polarization in the near-infrared region (NIR) in a planar and in cylindrical-based resonant waveguide gratings (RWG). In this work, we start with a planar corrugated waveguide structure excited by a planar wave and demonstrate this concept to a circularly symmetrical waveguide applied to the inside wall of an 8 mm diameter tube, excited by a cylindrical wave. For both configurations, the same TiO<sub>2</sub> sol-gel layer is used for the high index waveguide layer and for the grating printing thanks to the UV photosensitivity property of the sol-gel layers, avoiding any etching processes. The reflection spectrum was measured in the near-infrared range and compared to the modeling, showing the expected resonant behavior.

© 2020 Optical Society of America under the terms of the [OSA Open Access Publishing Agreement](#)

## 1. Introduction

Resonant waveguide gratings (RWG), also called Guided-Mode Resonance (GMR) gratings, have been discovered several decades ago [1,2] and are known for their possibility to very strongly reflect an incident wave for special configurations of the parameters of the optical setup like wavelength, polarization and incident angle [3]. An RWG consists of a high index waveguide and a periodic corrugation (grating) to couple the waveguide mode. Theoretically, 100% reflection efficiency can be achieved with a subwavelength period grating and a lossless waveguide layer. The grating and waveguide parameters are optimized numerically using RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) [4] and C-method (Chandezon method) [5], according to the grating parameters. These methods allow optimizing the resonant grating, resulting in optimal parameters according to the application.

Applications are numerous and now widespread in optical components and industrial products [6], such as in the field of sensors [7,8], solar cells [8,9], filters [10,11], lighting [12], security [13] and polarizers [14] from UV to microwave frequencies [15,16].

There are many technologies to obtain RWGs. Techniques such as magnetron sputtering [17] CVD [18], ALD [19] and others permit to cover thin waveguide dielectric layers on various substrates. Concerning the grating fabrication, a well-known technique for the fabrication of subwavelength gratings is laser interference lithography [20] (LIL). It allows fabricating high coherent gratings on large substrates, and printing 1D and 2D gratings [21]. Remarkably, LIL can

be applied to non-planar substrates, which is a big advantage over other grating manufacturing techniques such as nanoimprint lithography [11] and electron beam lithography [6]. Nevertheless after lithography process on sacrificial photoresist layers, etching process for grating printing on the dielectric layer remains an issue to be tackle.

Huang et al. [22] developed a technological process to manufacture planar resonant gratings in sol-gel layers using Nano-Imprint Lithography (NIL) for the grating fabrication. In this latter case, the NIL approach is very interesting and promising and remains compatible to sol-gel layers. But in the cylindrical structure, NIL approach is impossible, lithography approach is thus the unique possibility provided a UV photosensitive sol gel development and appropriate lithography set-up. Tonchev et al. [23] obtained a grating from organic photoresist printed on the outer wall of a glass cylinder using a single exposure with a radial phase mask designed for a wavelength of 442 nm. Later, Berthod et al., [24] printed a cylindrical grating in TiO<sub>2</sub> on the inner and on the outer wall of a tube by using a reversible phase mask, where the grating was made using a photosensitive TiO<sub>2</sub> sol-gel and a special optical bench. Koussi et al., [25] obtained the first cylindrical resonant grating. The waveguide layer was obtained using a TiO<sub>2</sub> sol-gel and the grating was realized with a positive photoresist (S1805). In addition, on this recent Ref. [25] the authors demonstrated only resonance for TE polarization with low efficiency.

In this article, we introduce a technological process to realize a resonant grating inside a cylindrical substrate using only a photosensitive TiO<sub>2</sub> sol-gel for the waveguide layer and the grating. The approach introduces the single-step photopatternable sol-gel layer method compatible to complex lithography set-up where both etching and NIL process can not be performed. Sol-gel layers can be deposited on large size and non-conventional substrates like cylinders [26], tubes [25] or plastics [27] using a dip-coating process. Moreover, this photosensitive sol-gel is also compatible with different lithography processes, as for example phase mask lithography [28] or colloidal lithography [29]. The authors introduce the design of the WRG, which they used to fabricate the resonant grating on cylindrical substrate. The optical responses demonstrating resonances of the device were then compared with planar resonant grating made under the same conditions.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Simulation method

The structures were simulated with the commercial software MC GRATINGS using the Chandezon method (C-method). The two structures were simulated using the C-method (Chandezon method) with the module *ChandezonCol* of the commercial software *MC Grating*. The profiles of the experimental structures are rather sinusoidal, which explain our choice for this method compared to the RCWA (Rigorous Coupled Wave Analysis) method, which consists in expanding the dielectric permittivity function of the grating and the electromagnetic fields in the plane of the grating using Fourier harmonics and enforcing boundary conditions at the different interfaces. It is well adapted to binary or staircase-like profiles, whereas the C-method, which is based on solving the Maxwell's equations in curvilinear coordinates, allows the simulation of continuous grating profiles. The direct space is transformed in function of the grating profile to simplify the boundary conditions at the interfaces. The method performs the Rayleigh expansion of the field in the new curvilinear coordinates system and thus resolves the wave equation. An "extended" method was used, which allows us to have in the same structure different shapes for each interface: the first interface, the surface of the grating, is sinusoidal and the other are plane surfaces. In each case the simulation was made in two steps, one for the TE polarization (*p*-polarized) and one for the TM polarization (*s*-polarized), each one at normal incidence. The two structures were simulated using 6 orders of decomposition for the Rayleigh expansion. It is known that for absorption less materials, few decomposition orders are needed. We also

performed a convergence study of the structure for the decomposition orders, no changes at  $10^{-6}$  precision for the diffraction efficiency were noticed for more orders than the sixth one.

It was demonstrated by Othara et al. [30] that the conditions of resonant reflection are similar for a planar and a curved substrate once the curvature radius is larger than about 10 grating periods. This condition is satisfied in our case since the tube diameter is 8 mm and the period of the grating is close to  $1\mu\text{m}$ . The simulation was thus performed considering flat substrates in both configurations. The goal of the modeling was to determine the optimized parameters to obtain a resonant reflection in the Near Infra-Red (NIR) region.

## 2.2. Photosensitive sol-gel formulation and deposition process

A sol-gel procedure previously described was used to obtain a  $\text{TiO}_2$ -based negative photoresist [28]. A first sol was prepared by reacting titanium tetra iso-propoxide (TIPT from Sigma-Aldrich), deionized water, hydrochloric acid (HCl from Roth) and butanol (BuOH from Acros Organics) with a TIPT/ $\text{H}_2\text{O}$ /HCl/BuOH molar composition of 1/0.13/0.82/23.9. A second sol was prepared from TIPT, methanol (MeOH from Sigma-Aldrich) and benzoylacetone (BzAc from Sigma-Aldrich) with a TIPT/MeOH/BzAc molar composition of 1/0.75/20.4 moles. The  $\text{TiO}_2$ -based photoresist was obtained after mixing the two sols with a BzAc/TIPT molar ratio of 0.6.

The complex TIPT-BzAc makes the solution stable and it provides the photosensitive behavior under UV light where the complex is partially degraded in insoluble species such as carbonates and/or carboxylates. The non-illuminated zones can be removed by washing in ethanol and water while the illuminated zones are insoluble in ethanol. Insolated sol-gel thus acts like a negative photoresist.

For this study, two types of substrates were used: a cylindrical silica substrate (Optics Fichou) with a length of 15 mm, an outer diameter of 10 mm and an inner diameter of 8 mm and a flat silica substrate (1 inch diameter, Neyco NEGS2). Before deposition, each substrate was successively cleaned in three ultrasonic baths of acetone, ethanol and deionized water and then dried under nitrogen.

The sol-gel layer was deposited by dip-coating on the cylindrical substrate or by spin coating on the flat substrate, followed by a thermal treatment at  $500^\circ\text{C}$  during 15 minutes to obtain densified layer with high refractive index; this process was repeated three times, the waveguide layer (WL) was obtained by three successive layer depositions to get a thick homogeneous layer without any cracks. The photosensitive layer (PL) was realized using the same sol-gel and deposition conditions, whereas the thermal treatment was done at only  $110^\circ\text{C}$  to keep the photosensitive behavior of the layer.

## 2.3. Planar and cylindrical resonant grating characterization method

The thickness of the waveguide layer was measured by a profilometer Bruker DekTak XT. The refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ) were determined on flat substrate using an ellipsometer (UVISEL Horiba Jobin Yvon) associated with Deltapsi2 software. An angle of incidence of  $70^\circ$  and a Tauc-Lorentz model were used. Raman spectroscopy measurements (LabRam ARAMIS) were performed with an excitation wavelength at 633 nm. The profile and depth of gratings were measured by Atomic Force Microscopy (AFM) (Dimension Icon from Bruker) in tapping mode with a tip AppNano ACTA. The Scanning Electron Microscopic (SEM) images were performed using low vacuum mode with NovananoSEM200 (FEI) with HELIX detector.

Measurements of spectral resonances on flat substrates were achieved in reflection with a normal incidence. The source was a white light supercontinuum source ( $200\text{ nm} < \lambda < 2400\text{ nm}$ ), equipped with an infrared linear polarizer ( $650\text{ nm} - 2\mu\text{m}$ ) from Thorlabs. A separator blade was used to measure the Transverse Magnetic (TM) and Transverse Electric (TE) mode in reflection.

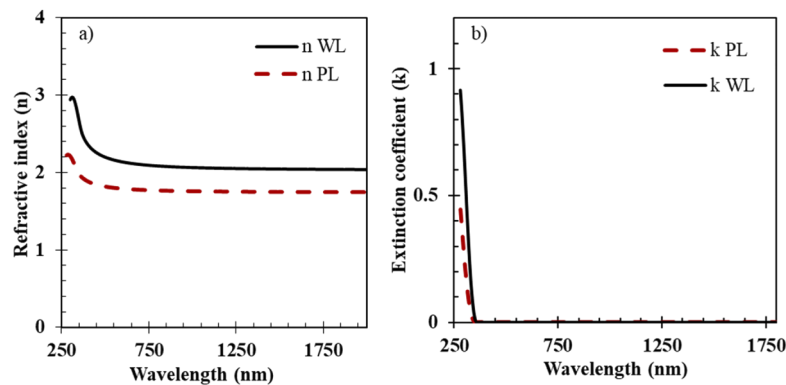


The spectra were measured in the near infra-red range with an Ocean Optics NIRQuest spectrometer. Measurements of spectral resonances on the cylinder required a specific setup. This setup was previously described [26]. The characterizations (AFM and SEM) of the cylindrical resonant grating have been performed after a sacrificial operation by breaking the microstructured tube.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Simulation

The structure modeling with *Chandezon* method was realized to obtain a resonance in reflection around 1500 nm and 1600 nm for TM and TE respectively. For the refractive indexes of the waveguide layer (WL) and the photosensitive layer (PL), ellipsometry measurements were carried out on a planar substrate (Fig. 1). These measurements gave for the considered wavelength (1500 nm), a refractive index of 2.04 (black line) for the waveguide layer and 1.74 for the photosensitive layer (red dotted line) (Fig. 1(a)).



**Fig. 1.** a) Refractive index and b) extinction coefficient of the waveguide layer (WL) and the photosensitive layer (PL).

The extinction coefficient ( $k$ ) is zero at 1500 nm for both the waveguide layer and the photosensitive layer as can be seen in Fig. 1(b), which means that there is no absorption at all at this wavelength. Since the waveguide layer has been baked at high temperature, the refractive index is higher. This result is explained by the densification of the sol-gel layer [28].

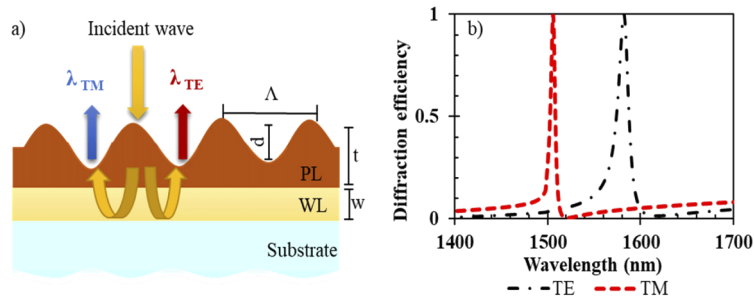
After simulation, the optimized parameters for the planar WRG are the following: period ( $\Lambda$ ) of grating of 1  $\mu\text{m}$ ; grating depth ( $d$ ) of 233 nm, thickness of the photosensitive layer ( $t$ ) of 280 nm and a waveguide layer thickness ( $w$ ) of 155 nm (Fig. 2(a)).

By using these parameters, we obtain a spectral resonance for the TM mode at 1506 nm (red dotted line), and at 1582 nm (black dotted line) for the TE mode (Fig. 2(b)). In this article, we consider for all simulated curves the diffraction efficiency, which corresponds to the optical power of a diffracted order compared to the incident power. For resonant reflection, we consider the 0<sup>th</sup> reflected order.

The shift between the two resonances is attributed to the radiation coefficient (and the effective index of the considered propagative mode) which is different for each polarization.

#### 3.2. Planar resonant grating

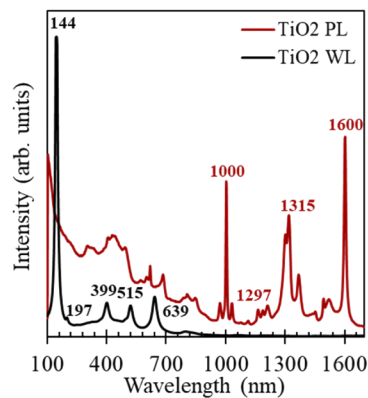
In order to realize this demonstrator, a waveguide layer was deposited on a 1 inch silica substrate by spin coating (with a speed at 3000 RPM during 1 min) photo-patternable  $\text{TiO}_2$  sol-gel and



**Fig. 2.** a) Planar waveguide grating modeling structure and b) its TE and TM resonant reflection under normal incidence.

applying a heat treatment at 500°C. This step was repeated in order to obtain a layer of 155 nm, using two successive layer depositions. The thickness was measured by a profilometer.

For both configurations (planar and cylindrical WRG), the deposition of layer was performed in clean room environment, to guarantee temperature and humidity control (25°C and 50% respectively). The sol-gel solution was filtered thanks to a syringe with an Acrodisc syringe filter (from Sigma-Aldrich), composed of a PVDF membrane with pores of 200 nm diameter. The obtained waveguide layer was transparent and it did not show any cracks. The Raman spectrum of the waveguide layer (black line) showed some characteristic peaks of a crystalline structure at 144 cm<sup>-1</sup>, 197 cm<sup>-1</sup>, 399 cm<sup>-1</sup>, 515 cm<sup>-1</sup> and 639 cm<sup>-1</sup>. These peaks correspond to the anatase phase [31] of the TiO<sub>2</sub> material (Fig. 3).

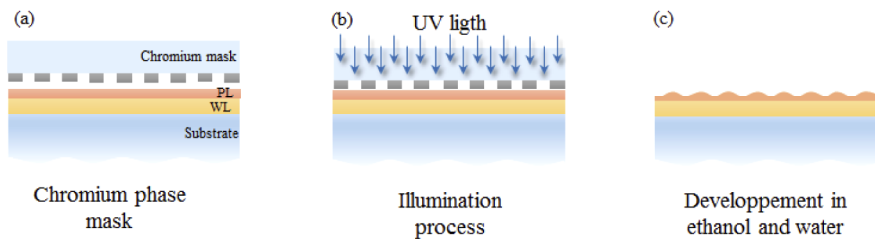


**Fig. 3.** Raman spectra of TiO<sub>2</sub> waveguide later (WL) and TiO<sub>2</sub> photosensitive layer (PL).

In a second technological step, a photosensitive layer is deposited on top of the waveguide layer by spin coating, using the same photo-patternable TiO<sub>2</sub> sol-gel. A thermal treatment at lower temperature (110°C during 90 minutes) was made to evaporate the solvents, while keeping the photosensitive behavior of the TiO<sub>2</sub> sol-gel. Indeed, the Raman spectrum (Fig. 3 red line) showed multiple peaks but no features of the crystallized TiO<sub>2</sub> phase. In accordance with Oda et al. [31], the peaks at 1600 and 1000 cm<sup>-1</sup> were assigned to 8b and 12 vibration modes of the Phenyl group of BzAc, the peaks at 1297 and 1315 cm<sup>-1</sup> could be attributed to the symmetric vibration of the C=C=C bond of BzAc molecules that chelate the titanium atoms [32]. It is clear from these results that the TiO<sub>2</sub> layer is not pure and still contains organic functions, but in order to simplify the reading, we will keep in the rest of the manuscript the name TiO<sub>2</sub> for xerogel comprising organic functions.

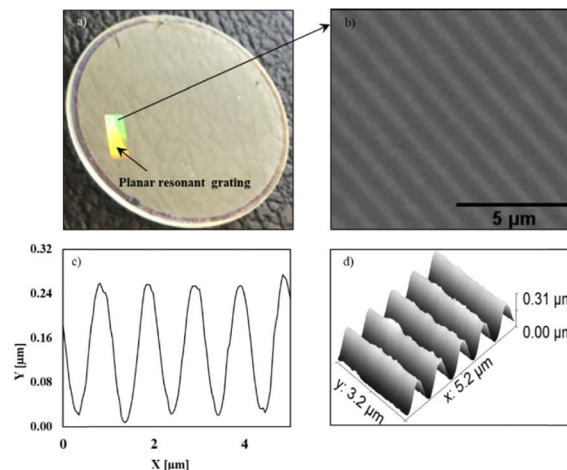
The thickness of the obtained photosensitive layer was measured by the profilometer to be 280 nm. The refractive indexes obtained by ellipsometry measurements are the same as in Fig. 1 (red dotted line).

The fabrication of the grating was performed in three steps as illustrated in Fig. 4. First, a chromium phase mask with a grating of 1  $\mu\text{m}$  period was placed above the photosensitive layer (Fig. 4(a)). Then, a hard contact was created between the substrate and the chromium mask using vacuum, followed by UV illumination at 365 nm wavelength during 10 minutes in order to degrade the BzAc/TIPT complex and to make the illuminated areas not soluble in ethanol as shown in Fig. 4(b). In the final step, the samples were rinsed in ethanol and water during 60 seconds to remove the unexposed areas as illustrated in Fig. 4(c).



**Fig. 4.** UV illumination process for the grating writing a) chromium phase mask b) illumination process with UV light c) development of grating in ethanol and water.

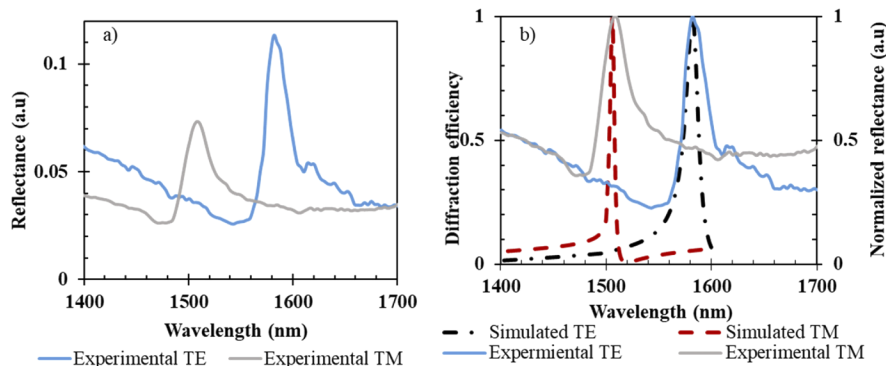
The grating was printed on a  $5 \times 2 \text{ mm}^2$  area (size of the 1  $\mu\text{m}$  period grating). The optical image (Fig. 5(a)) shows the diffraction of visible light by the grating, which indicates the localization of the microstructured area. SEM images of the top view of the sample (Fig. 5(b)) show a periodic grating with a period of 1  $\mu\text{m}$ . These results are corroborated by AFM measurements (Fig. 5(c)). The depth of the grating (d) was estimated to be 230 nm and the period ( $\Lambda$ ) 1  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 5.** Planar  $\text{TiO}_2$  grating characterization a) picture of the sample b) SEM of the top view of grating c) AFM grating profile and d) AFM 3D topography grating.

No further processes have been carried out to reduce roughness, for example plasma or heat treatment based post-process. Thanks to the direct UV writing process of the sol-gel layer, grating roughness is limited compared to etching process and is mainly caused by the roughness of the sol-gel layer deposition which is much below 10 nm.

Subsequently, the sample was measured in reflection in normal incidence for both polarizations. The spectra (Fig. 6(a)) showed two experimental resonances in the NIR at 1506 nm (gray line) and 1582 nm (blue line) for the TM and TE mode, respectively. These results indicate a very good agreement between the experimental setup and the simulation. The resonance reflection efficiency for the experimental resonances was lower than theoretically expected, the experimental TE peak was measured at 11% reflectance and the experimental TM peak had only 7% reflectance. The comparison of simulated and normalized experimental results (Fig. 6(b)) shows that the positions of the peaks correspond very well. However, their width are quite different. Comparing the FWHM values of the normalized experimental and simulated peaks, we find for the TM mode 26 nm and 5 nm, respectively, while the corresponding values for the TE mode are 29 nm and 14 nm. This important difference is mainly explained by the roughness of the grating, which leads to diffusion losses, and the inhomogeneity of the grating due to the chromium mask transfer under hard contact. Both effects spectrally enlarge the reflection peak and decrease the peak reflection efficiency. The experimental values would notably improve with better chromium mask transfer or using a direct LIL process for the grating printing. Nevertheless, the results show the possibility of making resonant gratings with only one photo-patternable sol-gel, which to our knowledge is completely original and unique.



**Fig. 6.** a) Experimental resonance spectra and b) comparison between experimental and simulated normalized resonances.

### 3.3. Cylindrical resonant grating

In this part, the goal is to obtain a resonant grating inside a cylindrical substrate, which closes perfectly on itself, that is, without any stitching errors. This is possible since the grating is printed using the projection of a periodic pattern created from a perfect phase mask with an integer number of grating periods. First, the waveguide and the photosensitive layer were fabricated using the same number of layers and thermal treatments as in the planar case. To deposit the sol gel layer on the inner wall of a cylindrical substrate (tube), a dip-coating technique was the only possibility. First, the waveguide layer was deposited by 3 successive layer depositions using the dip coating process. This process was performed by the immersion of the tube into a small appropriate tank containing the sol-gel solution and its withdrawal at constant speed of 7 cm/min. After the removal of the tube from the solution, a homogeneous liquid film was formed on both tube's surfaces (outer and inner of the tube). Thickness homogeneity of the layers was ensured by a well control of the dip coating parameters during the withdrawal of the tube, thanks to an anti-vibrations table and a constant speed. Each layer deposition was followed by a 15 min baking at 500 °C. In order to have an idea of the thickness of the waveguide layer, the same process was performed on a flat silica substrate. Studies on sacrificial tubes that were broken to be able to measure the layer height indicate a similar thickness between the waveguide inside the cylinder

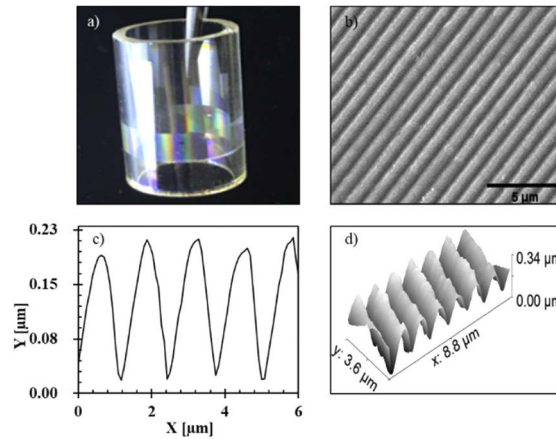
and the one on the flat substrate produced under the same conditions [26]. For this sample, the thickness of the waveguide layer was estimated to be around 155 nm. The TiO<sub>2</sub> is in its anatase phase with a refractive index of 2.04 at 1500 nm wavelength.

After that, a photosensitive layer was deposited by dip coating, also at 7 cm/mn, followed by a low temperature thermal treatment. The thickness was measured at 250 nm.

The grating was printed on the inner wall of the cylinder using a phase mask, as described in Ref. [24]. The phase mask is a radial diffraction grating designed to maximize the efficiency of the 1<sup>st</sup> transmitted orders over the entire range of the radial corrugation, while the 0<sup>th</sup> transmitted order propagates parallel to the tube axis and does not interfere with the 1<sup>st</sup> orders at the cylinder wall. The 2<sup>nd</sup> diffraction orders are evanescent. The grating has a constant angular period ( $\Lambda_{\varphi-pm}$ ) of 480  $\mu\text{rad}$  which creates a variable spatial period according to the radial position  $r$  ( $R_i < r < R_e$ ), with  $R_i$  and  $R_e$  the internal and external radius respectively. Assuming an inner tube radius of  $r = 4$  mm, the final grating period at the inner wall will have a spatial period of  $\Lambda = R \cdot (\Lambda / 2) = 960$  nm. The details on the phase mask design and the fabrication are given in Ref. [24]. The phase mask is illuminated under normal incidence with a circular polarization by a 100 mW laser at wavelength 355 nm [25].

The photosensitive layer on the cylindrical substrate was illuminated during 10 minutes. The sample was developed in ethanol and rinsed in water during 60 seconds.

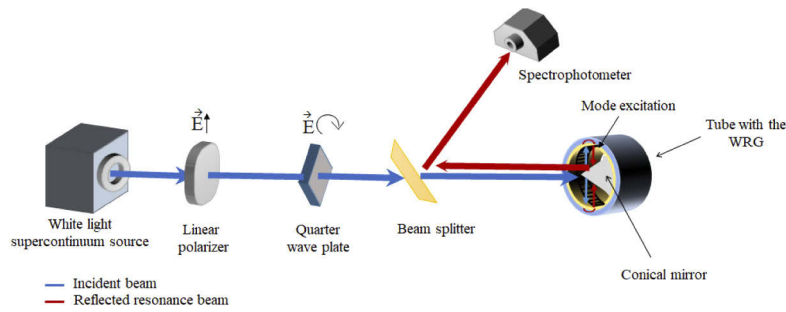
After this process, the grating inside the cylinder was visible by the diffraction of white light (Fig. 7(a)). The depth of the grating was estimated at 185 nm and the period at 960 nm. The grating profile (Fig. 7(b), (c) and (d)) was analyzed using AFM and SEM analysis on a broken piece.



**Fig. 7.** Characterization of a TiO<sub>2</sub> grating a) on a cylinder photo of the sample b) SEM top view of cylindrical grating c) AFM profile measurement d) AFM grating topography.

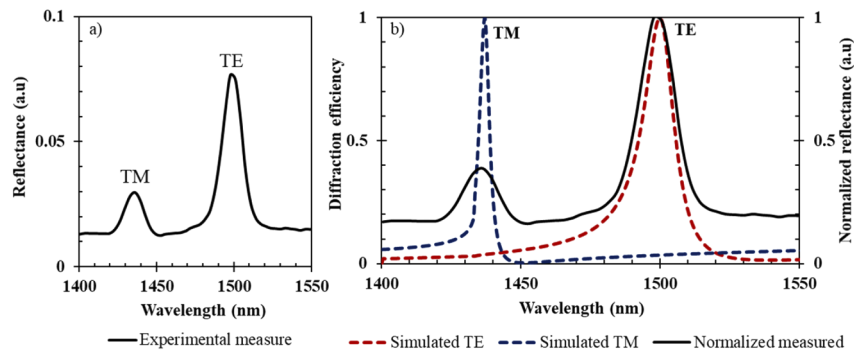
The resonance characterization of the cylindrical device used a special optical set-up as described in Ref. [25]. In order to have a complete and homogeneous illumination of the grating, a cylindrical, circularly polarized wave whose center coincides with the cylinder axis is necessary.

The circular polarization was obtained by a linear polarizer and a quarter wave plate. The beam was then reflected by a metallized cone situated on the axis of the tube, creating a homogeneous illumination of the inner tube wall in a holistic manner. With the circular polarization, TE and TM waveguide modes are excited everywhere and subsequently back-reflected in the incident direction. The reflective cone enables this reflected wave to be detected and measured after being separated from the incoming beam by a beam splitter. The reflected beam is then analyzed by the spectrophotometer in order to measure the efficiency (Fig. 8).



**Fig. 8.** Cylindrical resonance set-up.

The recorded spectrum shows two peaks, one at 1445 nm for the TM mode and one at 1507 nm for the TE mode as illustrated in Fig. 9(a).



**Fig. 9.** a) Experimental resonance measured on the cylindrical resonant grating b) superposition of simulated TE (red dotted line) and TM (blue dotted line) resonance spectra with the normalized experimental measure in the cylindrical resonant grating (black line).

Figure 9(b) exhibits the experimental normalized reflected resonance (black line) for TE and TM compared with the simulated curves (dotted lines). Only relative efficiencies have been measured due to the difficulty of measuring an accurate reference for the reflectance spectrum. The theoretical resonances are situated at 1499 nm for TE (red dotted line) and 1437 nm for TM (blue dotted line). The experimental spectrum reveals that the TE and TM resonances occur at the same time since both modes (TE and TM) are excited during the illumination.

The reflectance for the TM mode was lower than the TE mode. This difference is probably explained by the separator blade which is composed of multiple layers that generate a decrease in reflectance for the TM mode when placed at  $45^\circ$  incidence angle. The simulated and experimental normalized spectra of the cylindrical resonant grating show a good agreement, with a deviation in the spectral position of the peaks of about 8 nm for both TM and TE. The measured TE and TM peaks are separated by 70 nm as is expected by the theory.

The FWHM values obtained for the normalized experimental and simulated reflection peaks were 20 nm and 14 nm, respectively, in the TE case and 22 nm and 5 nm, respectively, in the TM case. The difference may be due to imperfections of grating but the circular or infinity grating inside the cylindrical substrate generates narrower resonance peaks which seems to be confirmed in the present case.



#### 4. Conclusion

The present paper has demonstrated the experimental phenomenon of resonant reflection in a planar and cylindrical resonant grating made with sol-gel. The sol-gel allowed to obtain a waveguide layer with a high refractive index using a thermal treatment at high temperature. Thanks to the photosensitive property of sol-gel at low temperature heat treatment, it was possible to print a grating using a simple photolithography method without any etching process, in the case of a planar as well as a cylindrical substrate. The purpose of this paper was to demonstrate the existence of a resonance in the near infrared for both types of substrates, and to compare it with theoretical simulation results. We found a good agreement for the spectral position of the simulated and experimental resonances for TE and TM polarization. However, experimental efficiencies are much below the expected theoretical ones. This can be explained by the inhomogeneity of the grating (grating profile, grating depth, line space ratio of the grating period) as well as grating surface roughness. Moreover, resonant reflection measurements still remain a challenge for measuring resonant reflection inside a tube with high accuracy. The authors are currently working on a monolithic sensor approach with the cone fabricated directly inside the tube, avoiding the complex alignment procedure. By this way, the authors plan to develop a new generation of monolithic and miniaturized sensors for bio or gas detection.

Finally, the complete sol-gel approach for fabricating RWG is a very promising technological approach since it enables lossless propagation of grating modes and, at the same time, is compatible to lithographic grating printing because of its photosensitivity. Due to its well-known mechanical and chemical stability, as well as its functional (optical) properties, the sol-gel approach can be considered as a unique approach for the fabrication of RWG on non-planar substrates, such as cylindrical based shapes or curved substrates.

#### Funding

Région Auvergne-Rhône-Alpes (Pack Ambition Recherche 2018, MICROSOLEN project); Université de Lyon (Scientific Breakthrough Program, IPPON Project); Centre National de la Recherche Scientifique CNRS (French RENATECH+, NanoSaintEtienne).

#### Disclosures

The authors declare no conflicts of interest.

#### References

1. M. Neviere, R. Petit, and M. Cadilhac, "About the theory of optical grating coupler-waveguide systems," *Opt. Commun.* **8**(2), 113–117 (1973).
2. L. Mashev and E. Popov, "Zero order anomaly of dielectric coated gratings," *Opt. Commun.* **55**(6), 377–380 (1985).
3. G. Quaranta, G. Basset, O. J. F. Martin, and B. Gallinet, "Recent advances in resonant waveguide gratings," *Laser Photonics Rev.* **12**(9), 1800017 (2018).
4. M. G. Moharam and T. K. Gaylord, "Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction," *J. Opt. Soc. Am.* **71**(7), 811–818 (1981).
5. J. Chandezon, G. Raoult, and D. Maystre, "A new theoretical method for diffraction gratings and its numerical application," *J. Opt.* **11**(4), 235–241 (1980).
6. G. Quaranta, G. Basset, O. J. F. Martin, and B. Gallinet, "Color-selective and versatile light steering with up-scalable subwavelength planar optics," *ACS Photonics* **4**(5), 1060–1066 (2017).
7. S. Isaacs, A. Hajoj, M. Abutoama, A. Kozlovsky, E. Golan, and I. Abdulhalim, "Resonant grating without a planar waveguide layer as a refractive index sensor," *Sensors* **19**(13), 3003 (2019).
8. F.-J. Haug, K. Söderström, A. Naqavi, and C. Ballif, "Excitation of guided-mode resonances in thin film silicon solar cells," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1321**, mrss11-1321-a17-12 (2011).
9. J. Barbé, A. F. Thomson, E.-C. Wang, K. McIntosh, and K. Catchpole, "Nanoimprinted TiO<sub>2</sub> sol-gel passivating diffraction gratings for solar cell applications," *Prog. Photovoltaics* **20**(2), 143–148 (2012).
10. P. Reader-Harris, A. Ricciardi, T. Krauss, and A. Di Falco, "Optical guided mode resonance filter on a flexible substrate," *Opt. Express* **21**(1), 1002 (2013).

11. A. S. P. Chang, K. J. Morton, H. Tan, P. F. Murphy, W. Wu, and S. Y. Chou, "Tunable liquid crystal-resonant grating filter fabricated by nanoimprint lithography," *IEEE Photonics Technol. Lett.* **19**(19), 1457–1459 (2007).
12. J. M. Ziebarth, A. K. Saafir, S. Fan, and M. D. McGehee, "Extracting light from polymer light-emitting diodes using stamped Bragg gratings," *Adv. Funct. Mater.* **14**(5), 451–456 (2004).
13. T. J. Trout, J. J. Schmieg, W. J. Gambogi, and A. M. Weber, "Optical photopolymers: design and applications," *Adv. Mater.* **10**(15), 1219–1224 (1998).
14. K. J. Lee, R. LaComb, B. Britton, M. Shokooh-Saremi, H. Silva, E. Donkor, Y. Ding, and R. Magnusson, "Silicon-layer guided-mode resonance polarizer with 40-nm bandwidth," *IEEE Photonics Technol. Lett.* **20**(22), 1857–1859 (2008).
15. D. Rosenblatt, A. Sharon, and A. A. Friesem, "Resonant grating waveguide structures," *IEEE J. Quantum Electron.* **33**(11), 2038–2059 (1997).
16. K. Bougot-Robin, J.-L. Reverchon, M. Fromant, L. Mugerli, P. Plateau, and H. Benisty, "2D label-free imaging of resonant grating biochips in ultraviolet," *Opt. Express* **18**(11), 11472–11482 (2010).
17. C.-L. Jia, K.-M. Wang, X.-L. Wang, X.-J. Zhang, and F. Lu, "Formation of c-axis oriented ZnO optical waveguides by radio-frequency magnetron sputtering," *Opt. Express* **13**(13), 5093–5099 (2005).
18. K.-S. Kim and S. E. Pratsinis, "Manufacture of optical waveguide preforms by modified chemical vapor deposition," *AIChE J.* **34**(6), 912–921 (1988).
19. R. Asquini, A. Buzzin, D. Caputo, and G. de Cesare, "Integrated evanescent waveguide detector for optical sensing," *IEEE Trans. Compon., Packag., Manuf. Technol.* **8**(7), 1180–1186 (2018).
20. Q. Xie, M. H. Hong, H. L. Tan, G. X. Chen, L. P. Shi, and T. C. Chong, "Fabrication of nanostructures with laser interference lithography," *J. Alloys Compd.* **449**(1-2), 261–264 (2008).
21. C. Lu and R. H. Lipson, "Interference lithography: a powerful tool for fabricating periodic structures," *Laser Photonics Rev.* **4**(4), 568–580 (2010).
22. Y. Huang, L. Liu, M. Johnson, A. C. Hillier, and M. Lu, "One-step sol-gel imprint lithography for guided-mode resonance structures," *Nanotechnology* **27**(9), 095302 (2016).
23. H. Hirshy, S. G. Scholz, Y. Jourlin, S. Tonchev, S. Reynaud, A. Boukenter, and O. Parriaux, "2N Period submicron grating at the inner wall of a metal cylinder," *Microsyst. Technol.* **20**(10-11), 1833–1837 (2014).
24. L. Berthod, M. Bichotte, I. Verrier, C. Veillas, T. Kämpfe, F. Vocanson, M. Langlet, J. Laukkanen, O. Parriaux, and Y. Jourlin, "Efficient reversible phase mask for TiO<sub>2</sub> submicron gratings directly printed on cylindrical surfaces," *Opt. Express* **25**(8), 9003–9009 (2017).
25. E. Koussi, H. Bruhier, M. A. Usuga Higueta, I. Verrier, C. Veillas, T. Kämpfe, S. Reynaud, N. Crespo-Monteiro, O. Parriaux, and Y. Jourlin, "Resonant reflection from cylindrical grating-waveguide under holistic excitation," *IEEE Photonics J.* **12**(2), 1–11 (2020).
26. L. Berthod, O. Shavdina, F. Vocanson, M. Langlet, O. Dellea, C. Veillas, S. Reynaud, I. Verrier, and Y. Jourlin, "Colloidal photolithography applied to functional microstructure on cylinder based on photopatternable TiO<sub>2</sub> sol-gel," *Microelectron. Eng.* **177**, 46–51 (2017).
27. F. Tricot, F. Vocanson, D. Chaussy, D. Beneventi, S. Reynaud, Y. Lefkir, and N. Destouches, "Photochromic Ag:TiO<sub>2</sub> thin films on PET substrate," *RSC Adv.* **4**(106), 61305–61312 (2014).
28. S. Briche, Z. Tebby, D. Riassetto, M. Messaoud, E. Gamet, E. Pernot, H. Roussel, O. Dellea, Y. Jourlin, and M. Langlet, "New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> films," *J. Mater. Sci.* **46**(5), 1474–1486 (2011).
29. L. Berthod, O. Shavdina, I. Verrier, T. Kämpfe, O. Dellea, F. Vocanson, M. Bichotte, D. Jamon, and Y. Jourlin, "Periodic TiO<sub>2</sub> nanostructures with improved aspect and line/space ratio realized by colloidal photolithography technique," *Nanomaterials* **7**(10), 316 (2017).
30. Y. Ohtera, S. Iijima, and H. Yamada, "Guided-mode resonance in curved grating structures," *Opt. Lett.* **36**(9), 1689–1691 (2011).
31. S. Oda, H. Uchiyama, and H. Kozuka, "Thermoplasticity of sol-gel-derived titanoxanes chemically modified with benzoylacetone," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **70**(3), 441–450 (2014).
32. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy, "Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films," *J. Appl. Phys.* **75**(4), 2042–2047 (1994).



