



HAL
open science

CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET OPTIQUES DE COUCHES MINCES DE NIOBATE DE LITHIUM ELABOREES PAR ABLATION LASER

Laurent Canale

► **To cite this version:**

Laurent Canale. CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET OPTIQUES DE COUCHES MINCES DE NIOBATE DE LITHIUM ELABOREES PAR ABLATION LASER. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. UNIVERSITE DE LIMOGES; Institut de Recherche en Communications Optiques et Microondes, 2002. Français. NNT : 2002LIMO0014 . tel-01507161

HAL Id: tel-01507161

<https://hal.science/tel-01507161>

Submitted on 12 Apr 2017

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 : 25-2002

UNIVERSITE DE LIMOGES

Institut de **R**echerche en **C**ommunications **O**ptiques et **M**icroondes

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline

Electronique des hautes fréquences et optoélectronique

Présentée et soutenue publiquement

par

Laurent CANALE

le 9 juillet 2002

**CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET OPTIQUES
DE COUCHES MINCES DE NIOBATE DE LITHIUM
ELABOREES PAR ABLATION LASER**

Directeur de thèse : Jean-Louis Decossas

JURY :

| | | |
|-----------------------|---|------------|
| M. J. PERRIERE | Directeur de Recherche CNRS, GPS, Paris VII | Président |
| M. J. PERRIERE | Directeur de Recherche CNRS, GPS, Paris VII | Rapporteur |
| M. E. MILLON | Professeur, LSMCL, Metz | Rapporteur |
| M. J.L. DECOSSAS | Professeur, IRCOM, Limoges | Examineur |
| M. R. GUINEBRETIERE | Maître de conférence, ENSCI, Limoges | Examineur |
| M. P. DI BIN | Maître de conférence, IRCOM, Limoges | Examineur |
| Mme C. GIRAULT-DI BIN | Maître de conférence, IRCOM, Limoges | Examineur |



N° d'ordre : 25-2002

UNIVERSITE DE LIMOGES

Institut de **R**echerche en **C**ommunications **O**ptiques et **M**icroondes

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline

Electronique des hautes fréquences et optoélectronique

Présentée et soutenue publiquement

par

Laurent CANALE

le 9 juillet 2002

**CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET OPTIQUES
DE COUCHES MINCES DE NIOBATE DE LITHIUM
ELABOREES PAR ABLATION LASER**

Directeur de thèse : Jean-Louis Decossas

JURY :

| | | |
|-----------------------|---|------------|
| M. J. PERRIERE | Directeur de Recherche CNRS, GPS, Paris VII | Président |
| M. J. PERRIERE | Directeur de Recherche CNRS, GPS, Paris VII | Rapporteur |
| M. E. MILLON | Professeur, LSMCL, Metz | Rapporteur |
| M. J.L. DECOSSAS | Professeur, IRCOM, Limoges | Examineur |
| M. R. GUINEBRETIERE | Maître de conférence, ENSCI, Limoges | Examineur |
| M. P. DI BIN | Maître de conférence, IRCOM, Limoges | Examineur |
| Mme C. GIRAULT-DI BIN | Maître de conférence, IRCOM, Limoges | Examineur |

‘Ad augusta per angusta...’

(Victor Hugo)

A mes parents, à mes grands-parents,
à Mamie Rose et à Thierry,
à mes sœurs, à Kamila,
à tous ceux qui ont cru en moi
et m’ont soutenu.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée à la Faculté des sciences de Limoges au sein de l'Institut de Recherche en Communications Optiques et Microondes (IRCOM) dans l'équipe Capteurs Microélectroniques et Microoptiques (C2M) dirigée par les Professeurs J.C. VAREILLE et J.L. DECOSSAS.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J.L. DECOSSAS pour avoir accepté la charge de la direction de ma thèse et à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame C. GIRAULT-DIBIN pour m'avoir encadrée durant ces trois années et fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances scientifiques.

J'adresse mes respectueux remerciements aux rapporteurs : Messieurs les Professeurs J. PERRIERE et E. MILLION, qui ont accepté de juger et corriger ce travail, ainsi qu'à Messieurs P. DIBIN et R. GUINEBRETIERE pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur J.P. MERCURIO, du L.M.C.T.S., pour sa disponibilité, ses conseils et pour la réalisation, ô combien délicate, des cibles frittées de niobate de lithium.

Mes remerciements vont aussi à A. BOULLE, R. GUINEBRETIERE et A. LECONTE de l'ENSCI pour les caractérisations microstructurales, riches en résultats, effectuées sur nos couches par diffraction des rayons X et pour les mesures d'épaisseur par réflectométrie.

Je remercie aussi C. DARRAUD-TAUPIAC et P. DIBIN pour ces longues heures passées sur le banc de caractérisation optique, ainsi que J. MARCOU pour ses précieux conseils et le temps qu'il m'a consacré quand j'en avais besoin.

Je remercie Monsieur le Professeur J. PERRIERE, du Groupe de Physique du Solide, pour les caractérisations par rétrodiffusion de Rutherford réalisées sur nos couches.

Je remercie par ailleurs F. COSSET pour avoir assuré la permanence de l'encadrement de ce travail pendant que Cathy attendait un heureux événement nommé Aurélie.

Je remercie Messieurs P. THOMAS, P. MARCHET et J.P. LAVAL pour m'avoir fait bénéficier de leur expérience sur la diffraction des rayons X.

Que Madame A. ROCHETTE et Messieurs A. LEBLANC, J.P. JABET, M. CLAMADIEU, G. ROCHETTE et J. GOMEZ, qui ont fait preuve d'une égale sympathie et d'une disponibilité continue, trouvent ici l'expression de mes remerciements.

J'exprime ma reconnaissance et toute ma sympathie à tous les autres membres de l'équipe que je n'ai pas encore cité, pour l'ambiance agréable qu'ils ont su maintenir au cours de ces trois années de

travail, de collaborations, et les bons moments passés ensemble, permanents et doctorants confondus : P. AUBRETON, V. BINSANGOU, E. BRINEY, B. BARELAUD, A. BESSAUDOU, A. CELERIER, T. DAOUD, L. DELAGE, S. KARAM, A. LAVAURE, S. LIEBUS, S. MASSY, O. NARDOU, A. NDOYE, I. NIORT, C. RESTOIN, A. ROYER, M. VALETAS, M. VERITE, I. WANE, ...

Je tiens enfin à remercier toute ma famille qui m'a toujours encouragée et tout particulièrement Kamila qui n'a jamais cessé de me soutenir.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 21 |
| CHAPITRE I – GENERALITES SUR LE NIOBATE DE LITHIUM ET TECHNIQUES D'ELABORATION EN COUCHES MINCES | |
| I.1. Propriétés physiques et structurales du niobate de lithium..... | 25 |
| I.1.1. Diagramme de phase..... | 25 |
| I.1.2. Caractéristiques structurales | 26 |
| I.1.3. Propriétés physiques | 27 |
| I.1.3.1. Définition du système de coordonnées utilisé | 27 |
| I.1.3.2. Propriétés électriques..... | 28 |
| I.1.3.3. Propriétés piézoélectriques | 30 |
| I.1.3.4. Indices de réfraction et coefficient d'absorption | 31 |
| I.1.3.5. Propriétés électrooptiques linéaires (Effet Pockels)..... | 32 |
| I.2. Applications du niobate de lithium massif dans les dispositifs électroniques..... | 33 |
| I.2.1. Modulateurs / démodulateurs : | 34 |
| I.2.2. Laser bleu..... | 35 |
| I.2.3. Dispositifs à ondes acoustiques de surface (S.A.W.) | 35 |
| I.3. Intérêt des couches minces | 36 |
| I.4. Les diverses techniques d'élaboration de couches minces..... | 37 |
| I.4.1. Les techniques de dépôts par voie chimique | 37 |
| I.4.1.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (M.O.C.V.D.) | 37 |
| I.4.1.2. Dépôts chimiques en phase liquide (L.P.E)..... | 38 |
| I.4.1.3. Dépôts chimiques par voie sol-gel..... | 38 |
| I.4.2. Les techniques de dépôts par voie physique..... | 39 |
| I.4.2.1. Epitaxie par jet moléculaire (M.B.E.)..... | 39 |
| I.4.2.2. Techniques de pulvérisation | 39 |
| I.4.2.3. Ablation laser..... | 41 |
| Bibliographie du chapitre 1 | 43 |
| CHAPITRE II – CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES DE COUCHES MINCES DE NIOBATE DE LITHIUM ELABOREES PAR ABLATION LASER | |
| II.1. Dispositif expérimental et procédure de réalisation | 51 |
| II.1.1. Dispositif d'ablation laser | 51 |
| II.1.1.1. Le laser | 51 |
| II.1.1.2. L'enceinte à vide | 53 |

| | |
|--|----|
| II.1.1.3. Evaluation de la fluence | 55 |
| II.1.2. Etude bibliographique des paramètres de dépôt..... | 56 |
| II.1.3. Choix des paramètres de dépôt..... | 59 |
| II.1.4. Procédure de réalisation | 61 |
| II.1.4.1. Fabrication des cibles | 61 |
| II.1.4.2. Nettoyage des substrats | 62 |
| II.1.4.3. Réalisation des dépôts | 62 |
| II.1.5. Moyens de caractérisation | 64 |
| II.1.5.1. La Profilométrie | 64 |
| II.1.5.2. La spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) | 65 |
| II.1.5.3. Etude microstructurale par diffraction des rayons X..... | 66 |
| II.1.5.3.1. Mise en évidence de l'orientation cristallographique en mode symétrique | 66 |
| II.1.5.3.2. Mesure de l'orientation cristallographique et caractérisation microstructurale de couches épitaxiées..... | 67 |
| II.1.5.3.2.1. Description du dispositif expérimental..... | 67 |
| II.1.5.3.2.1.1. Le faisceau de rayons X | 68 |
| II.1.5.3.2.1.2. Le porte-échantillon 5 axes | 68 |
| II.1.5.3.2.1.3. Le détecteur | 69 |
| II.1.5.3.2.2. Les différentes méthodes de caractérisations et les résultats associés | 69 |
| II.1.5.3.2.2.1. Préparation de l'échantillon à caractériser | 69 |
| II.1.5.3.2.2.2. La Rocking Curve | 70 |
| II.1.5.3.2.2.3. Le " ϕ -scan" | 71 |
| II.1.5.3.2.2.4. La cartographie du réseau réciproque | 72 |
| II.1.5.4. La microscopie électronique à balayage (MEB) | 74 |
| II.2. Caractérisation des films | 75 |
| II.2.1. Evolution de la vitesse de dépôt et de la rugosité des films en fonction des différents paramètres de dépôt | 75 |
| II.2.1.1. Influence de la température de dépôt | 75 |
| II.2.1.2. Influence de la pression en oxygène..... | 78 |
| II.2.1.3. Influence de la distance cible – substrat..... | 80 |
| II.2.2. Estimation de la composition des dépôts par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.) | 82 |
| II.2.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X | 85 |
| II.2.3.1. Influence de la température de dépôt | 86 |
| II.2.3.2. Influence de la pression en oxygène..... | 88 |

| | |
|---|-----|
| II.2.3.3. Influence d'un recuit | 91 |
| II.2.3.3.1. Influence de la température de dépôt | 93 |
| II.2.3.3.2. Influence de la pression en oxygène..... | 96 |
| II.2.3.3.3. Influence de la distance cible - substrat..... | 99 |
| II.2.4. Caractérisations microstructurales de couches minces épitaxiées | 101 |
| II.2.4.1. Détermination des relations d'épitaxie entre le film et le substrat..... | 102 |
| II.2.4.1.1. Evaluation de la désorientation des plans cristallins : mesure par "Rocking Curve"..... | 102 |
| II.2.4.1.2. Détermination de l'orientation dans le plan : mesure par " Φ -scan" | 103 |
| II.2.4.2. Analyse microstructurale..... | 105 |
| II.2.4.2.1. Analyse des résultats – coupe selon qz | 106 |
| II.2.4.2.2. Analyse des résultats – coupe selon qx | 113 |
| II.2.4.2.3. Synthèse de l'analyse microstructurale | 114 |
| II.2.4.3. Conclusion..... | 115 |
| Bibliographie du chapitre II..... | 117 |

CHAPITRE III – ETUDE DES TECHNIQUES APPLIQUEES A LA REDUCTION DE LA RUGOSITE

| | |
|--|-----|
| III.1. Origine des gouttelettes..... | 125 |
| III.2. Etude bibliographique des techniques dédiées à la réduction du taux de particules dans les films..... | 128 |
| III.2.1. Techniques de dépôt avec sélection temporelle..... | 128 |
| III.2.2. Techniques utilisant un cache (shadow mask)..... | 129 |
| III.2.3. Technique utilisant deux faisceaux lasers croisés..... | 130 |
| III.2.4. Technique de dépôt par ablation laser "hors axe" | 131 |
| III.2.5. Techniques avec champ électrique ou magnétique..... | 131 |
| III.3. Etude expérimentale..... | 132 |
| III.3.1. Influence de la fluence laser..... | 132 |
| III.3.2. Influence de la nature de la cible | 133 |
| III.3.3. Influence de la position du substrat dans l'enceinte | 134 |
| III.3.4. Influence d'un champ électrique | 138 |
| III.4. Morphologie des films | 141 |
| III.5. Conclusion | 143 |
| Bibliographie du chapitre III..... | 144 |

CHAPITRE IV – CARACTERISATIONS OPTIQUES

| | |
|-------------------------|-----|
| IV.1. Introduction..... | 151 |
|-------------------------|-----|

| | |
|--|------------|
| IV.2. Théorie de l'optique guidée planaire | 152 |
| IV.2.1. Introduction..... | 152 |
| IV.2.2. Notion d'indice effectif..... | 152 |
| IV.2.3. Théorie électromagnétique | 154 |
| IV.2.4. Les pertes optiques..... | 157 |
| IV.2.5. Application aux couches minces de niobate de lithium sur substrat de saphir..... | 158 |
| IV.2.5.1. Indices de réfraction des matériaux utilisés | 158 |
| IV.2.5.2. Détermination des angles critiques | 159 |
| IV.2.5.3. Calcul de l'épaisseur minimale nécessaire pour guider le mode fondamental..... | 160 |
| IV.2.5.4. Calcul de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du film..... | 161 |
| IV.2.5.5. Distribution du champ électrique pour les modes guidés..... | 164 |
| IV.3. Etude et conception du dispositif expérimental | 167 |
| IV.3.1. Excitation des modes guidés | 167 |
| IV.3.1.1. Les méthodes d'excitation | 167 |
| IV.3.1.1.1. Couplage en bout | 167 |
| IV.3.1.1.2. Couplage par biseau..... | 167 |
| IV.3.1.1.3. Couplage distribué | 168 |
| IV.3.2. Présentation de la spectroscopie des lignes noires..... | 170 |
| IV.3.2.1. Principe général | 170 |
| IV.3.2.2. Application à la détermination des indices et épaisseurs..... | 171 |
| IV.3.3. Choix du prisme d'injection | 172 |
| IV.3.4. Dispositif expérimental..... | 174 |
| IV.4. Caractérisations..... | 176 |
| IV.4.1. Détermination du domaine angulaire de recherche des lignes noires..... | 176 |
| IV.4.2. Détermination des indices de réfraction et de l'épaisseur | 178 |
| IV.4.2.1. Précision des mesures | 179 |
| IV.4.3. Mesure des indices effectifs par spectrométrie des lignes noires | 180 |
| IV.4.3.1. Dépôts réalisés en configuration standard | 180 |
| IV.4.3.2. Dépôts réalisés en position hors axe | 180 |
| IV.4.3.3. Dépôts réalisés en position hors axe avec cache..... | 182 |
| IV.4.4. Conclusion | 187 |
| Bibliographie du chapitre IV..... | 189 |
| CONCLUSION GENERALE | 193 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les réseaux modernes de télécommunications reposent tous aujourd'hui sur une infrastructure optique, à la fois pour la transmission mais aussi pour le traitement et le routage des informations.

La miniaturisation des différents éléments d'une chaîne optique de communication (émetteur, éléments de liaison, composants actifs, détecteur) passe par le développement conjoint des techniques de dépôt en couches minces et de l'optique intégrée.

Les remarquables propriétés électro-optiques du niobate de lithium (LiNbO_3) lui confèrent une place de choix pour la fabrication de nombreux dispositifs tels que, notamment, des convertisseurs de fréquence, des modulateurs rapides, ou même des lasers intégrés après inclusion d'un dopage actif (Nd ou Er) fonctionnant en régime continu ou à modes bloqués. Ces composants sont actuellement réalisés sur substrats massifs monocristallins.

La possibilité de réaliser des couches minces de niobate de lithium ouvre la voie de la réalisation de modulateurs électro-optiques intégrés à très basse tension de commande, possédant en outre une bande passante de modulation élargie.

L'exploitation des propriétés intrinsèques du niobate de lithium passe par l'obtention de couches minces de qualité possédant les mêmes propriétés que le matériau massif, sur des substrats appropriés.

Parmi les différentes techniques de croissance de matériaux sous la forme de couches minces, l'ablation laser s'est particulièrement développée à partir des années 1987-1988, lors de la découverte des nouveaux oxydes supraconducteurs à haute température critique, pour synthétiser des films de ces nouveaux composés tels que YBaCuO et BiSrCaCuO . Depuis, cette technique a été appliquée avec succès à de nombreux autres matériaux tels que les ferroélectriques (BaTiO_3 , PbTiO_3 , PZT, BST,...), les biomatériaux (hydroxy-apatite), les matériaux magnétiques ou pour l'optique non-linéaire (KTP, GdCOB, ...).

Outre sa relative simplicité de mise en œuvre, elle offre la possibilité, dans la majorité des cas, de trouver des conditions de croissance (pression et atmosphère ambiante, fluence laser, ...) qui conduisent à des films présentant une composition identique à celle de la cible.

Le travail présenté ici est consacré à l'élaboration de couches minces de niobate de lithium par ablation laser et plus particulièrement à la recherche des conditions expérimentales conduisant à des dépôts épitaxiés sur des substrats de saphir orientés (0001),

possédant une rugosité de surface suffisamment faible pour permettre leur utilisation en tant que guides d'ondes optiques.

Après quelques généralités sur le niobate de lithium et ses applications sous forme massive, le chapitre I sera consacré aux différentes techniques d'élaboration de ce matériau en couches minces.

Le dispositif expérimental d'ablation laser et la procédure de réalisation des films seront décrits dans le chapitre II, dans lequel nous développerons également les différentes techniques de caractérisations utilisées. Elles concernent essentiellement :

- la détermination de la composition par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.),
- l'étude des propriétés structurales et microstructurales par diffraction des rayons X.

La deuxième partie de ce chapitre, consacrée aux résultats expérimentaux, permettra de déterminer les conditions expérimentales (température, pression d'oxygène, recuit, ...) conduisant à une croissance épitaxiale du niobate de lithium sur un substrat en saphir. Une caractérisation microstructurale complète d'un échantillon élaboré selon ce protocole sera présentée.

La rugosité des films ainsi obtenus étant supérieure au seuil tolérable pour permettre le guidage optique ($R_a < \lambda/20$), nous avons effectué dans le chapitre III une étude bibliographique des techniques visant à réduire le taux de particules dans les films (à l'origine de la rugosité). Nous présentons les solutions que nous avons mises en œuvre ainsi que les résultats obtenus.

Enfin, le chapitre IV concerne la caractérisation optique des couches. Après quelques rudiments sur la théorie de l'optique guidée planaire, nous décrirons le montage mis en place pour la mesure des indices de réfraction des films. Nous déterminerons les indices effectifs des couches et nous discuterons les résultats en fonction de la rugosité des échantillons.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE NIOBATE DE LITHIUM ET TECHNIQUES D'ELABORATION EN COUCHES MINCES

Sommaire du chapitre I
Généralités sur le niobate de lithium
et techniques d'élaboration en couches minces

| | |
|---|----|
| I.1. Propriétés physiques et structurales du niobate de lithium | 25 |
| I.1.1. Diagramme de phase | 25 |
| I.1.2. Caractéristiques structurales | 26 |
| I.1.3. Propriétés physiques | 27 |
| I.1.3.1. Définition du système de coordonnées utilisé | 27 |
| I.1.3.2. Propriétés électriques | 28 |
| I.1.3.3. Propriétés piézoélectriques | 30 |
| I.1.3.4. Indices de réfraction et coefficient d'absorption | 31 |
| I.1.3.5. Propriétés électrooptiques linéaires (Effet Pockels) | 32 |
| I.2. Applications du niobate de lithium massif dans les dispositifs électroniques | 33 |
| I.2.1. Modulateurs / démodulateurs : | 34 |
| I.2.2. Laser bleu | 35 |
| I.2.3. Dispositifs à ondes acoustiques de surface (S.A.W.) | 35 |
| I.3. Intérêt des couches minces | 36 |
| I.4. Les diverses techniques d'élaboration de couches minces | 37 |
| I.4.1. Les techniques de dépôts par voie chimique | 37 |
| I.4.1.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (M.O.C.V.D.) | 37 |
| I.4.1.2. Dépôts chimiques en phase liquide (L.P.E) | 38 |
| I.4.1.3. Dépôts chimiques par voie sol-gel | 38 |
| I.4.2. Les techniques de dépôts par voie physique | 39 |
| I.4.2.1. Epitaxie par jet moléculaire (M.B.E.) | 39 |
| I.4.2.2. Techniques de pulvérisation | 39 |
| I.4.2.3. Ablation laser | 41 |
| Bibliographie du chapitre I | 43 |

I.1. Propriétés physiques et structurales du niobate de lithium

La découverte de la ferroélectricité du niobate de lithium a eu lieu en 1949 [1]. C'est dans les laboratoires Bell Telephone qu'il fut synthétisé pour la première fois sous forme de monocristaux. Par la suite, de nombreux travaux, publiés en 1966, ont été consacrés à l'étude de ses propriétés et de sa structure cristallographique [2-6]. Depuis, sous forme monocristalline, il constitue un des matériaux électrooptiques les plus largement utilisés dans le domaine de l'optique guidée.

Ce matériau ferroélectrique a une structure cristalline hexagonale et se caractérise par ses coefficients pyroélectriques, piézoélectriques, électrooptiques et acousto-optiques élevés.

La fabrication du niobate de lithium monocristallin peut être obtenue par différentes techniques en particulier à partir d'un flux de fluorure de lithium [1] ou à partir d'un bain fondu par la technique d'étirement de Czochralski [7-8]. Cette dernière technique est la plus largement utilisée. La cristallogénèse est bien maîtrisée et des monocristaux de bonne qualité optique sont obtenus.

I.1.1. Diagramme de phase

Le niobate de lithium LiNbO_3 est la phase la plus étudiée du système $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Elle est encadrée dans le diagramme de phase par les phases LiNb_3O_8 et Li_3NbO_4 appelées respectivement la phase pauvre en lithium et la phase riche en lithium (figure I.1), qui présentent des propriétés structurales et physiques différentes de LiNbO_3 .

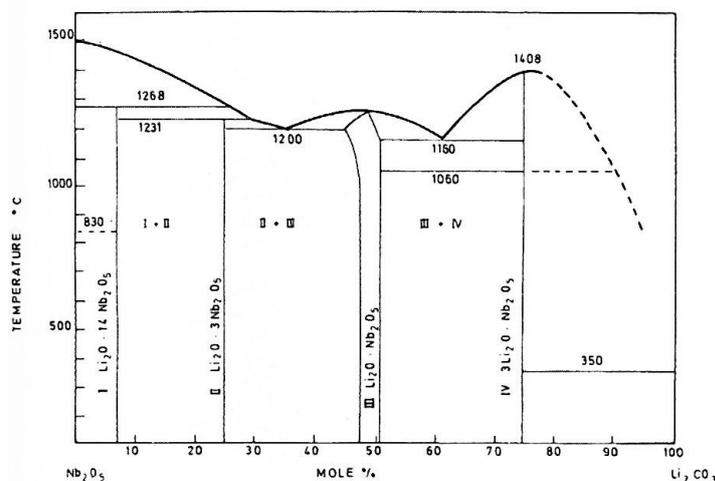


Figure I.1 : Diagramme de phase du niobate de lithium.

I.1.2. Caractéristiques structurales

Le niobate de lithium en dessous de sa température de Curie ($T_c = 1210 \text{ °C}$) cristallise suivant un réseau rhomboédrique mais il est généralement décrit par une maille hexagonale comprenant trois mailles rhomboédriques. Les sites interstitiels formés par cette structure sont occupés pour un tiers par des atomes de lithium, un tiers par des atomes de niobium et un tiers par des sites vacants (figure I.2) [9].

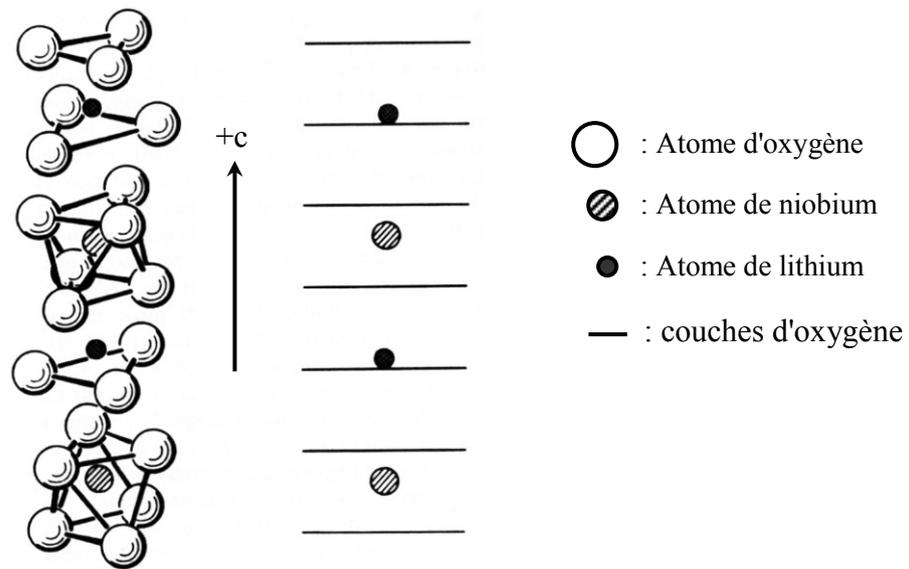


Figure I.2 : Position des différents atomes dans la structure LiNbO_3 dans la phase ferroélectrique ($T < T_c$).

Les positions des différents atomes dans la maille hexagonale sont données dans le tableau I.1 :

| | Li | Nb | O |
|---|--------|----|---------|
| x | 0 | 0 | 0,0492 |
| y | 0 | 0 | 0,03446 |
| z | 0,2829 | 0 | 0,0647 |

Tableau I.1 : Positions atomiques du LiNbO_3 dans la maille hexagonale

Ses caractéristiques cristallographiques sont les suivantes (tableau I.2) :

| | | | |
|---|----------|----------|------|
| a | 5,1492 Å | α | 90° |
| b | 5,1492 Å | β | 90° |
| c | 13,862 Å | γ | 120° |

Tableau I.2 : Caractéristiques cristallographiques du niobate de lithium

I.1.3. Propriétés physiques

I.1.3.1. Définition du système de coordonnées utilisé

Le système d'axe utilisé pour décrire les propriétés physiques du niobate de lithium n'utilise pas les axes de symétrie du système hexagonal mais un système d'axes cartésiens (x, y, z). L'axe z coïncide avec l'axe cristallographique c. L'axe x coïncide avec n'importe lequel des axes équivalents à a (système hexagonal). L'axe y est choisi de telle manière que (x,y,z) soit un trièdre orthogonal direct. L'axe y est donc dans un plan qui contient une symétrie miroir (m). La figure I.3 présente les orientations conventionnelles définies ci-dessus dans un cristal de niobate de lithium.

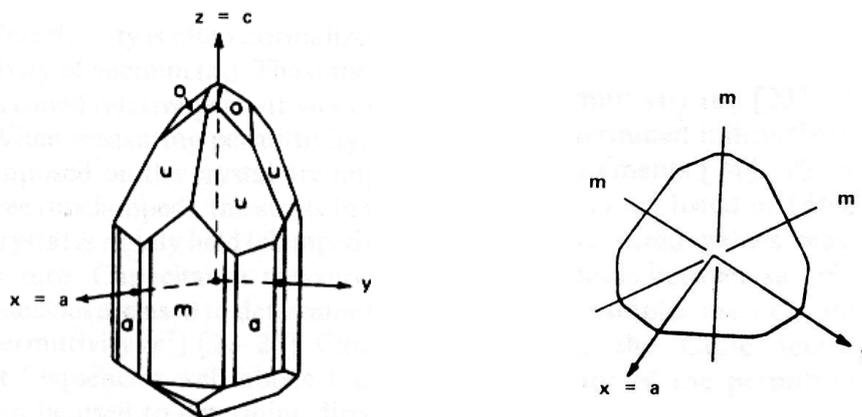


Figure I.3 : Orientations des axes x, y, z dans un cristal de niobate de lithium

De plus, la figure ci-dessus montre que la notation usuelle à trois indices ne permet pas d'indiquer explicitement les directions ou plans équivalents par symétrie. Par exemple, les plans (100), (010) et (110) sont équivalents lorsque l'on effectue une rotation de 120° autour de l'axe c (figure I.4). On utilise alors une notation à quatre indices (hkil) où i est défini par : $i = -(h+k)$.

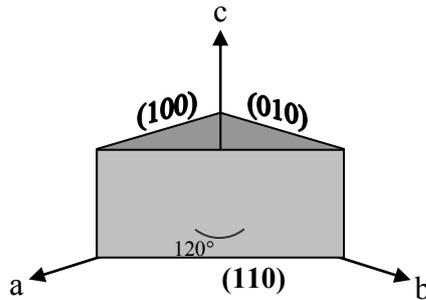


Figure I.4 : Plans équivalents par rotation autour de l'axe c

I.1.3.2. Propriétés électriques

a) Permittivité :

Le rapport ϵ entre le déplacement électrique D et le champ électrique E dans un diélectrique exprime la permittivité du matériau. Dans un milieu anisotrope, cette relation est représentée par un tenseur et on a :

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j \quad \text{avec } i, j = x, y, z$$

Compte tenu de la symétrie du niobate de lithium, la permittivité est la même quelle que soit la direction du champ électrique dans le plan perpendiculaire à l'axe c. Le tenseur de la permittivité se réduit alors à la matrice (3,3) suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

Les coefficients ε_{ij} sont généralement normalisés par rapport à la permittivité du vide ε_0 , égale à $1/(36\pi 10^9)$ (S.I.). Le tableau I.3 donne les valeurs des permittivités relatives (ou constantes diélectriques) du niobate de lithium :

| $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ | $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ | $\varepsilon_{11}^S/\varepsilon_0$ | $\varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0$ | Réf. |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------|
| 85,2 | 28,7 | 44,3 | 27,9 | [10] |
| 84 | 30 | 44 | 29 | [11] |
| 84,6 | 28,6 | - | - | [12] |
| - | - | 43,9 | 23,7 | [13] |
| 84,1 | 28,1 | 46,5 | 27,3 | [14] |

Tableau I.3 : Permittivités relatives du cristal de LiNbO_3

Lors de la mesure de la permittivité, les contraintes mécaniques imposées au cristal sont importantes.

Les exposants S et T sont associés aux contraintes dans le matériau et correspondent respectivement aux cas où le cristal est fixé ou non. Ces valeurs sont mesurées à basses fréquences dans le cristal libre (T) et à hautes fréquences dans l'autre cas (S). Les pertes diélectriques ($\tan \delta$) dans le niobate de lithium ne varient pratiquement pas avec la fréquence de mesure et sont de l'ordre de 10^{-4} .

b) Résistivité

A température ambiante, la résistivité du niobate de lithium est de l'ordre de $1,5 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}$ [15]. Mesurée le long de l'axe c, elle décroît avec la température suivant la loi :

$$\text{Log}(\rho) = \frac{7150}{T} - 2,823$$

où T est exprimée en K et ρ en $\Omega \cdot \text{cm}$.

I.1.3.3. Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité se manifeste par l'apparition de charges superficielles sur certains cristaux (quartz,..) ou autres matériaux (céramiques, polymères) lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (pression ou traction). La polarisation est alors proportionnelle à la contrainte mécanique exercée.

Dans un matériau anisotrope, la relation entre la polarisation P et les contraintes T s'exprime par la loi suivante :

$$P_i = \sum_{j,k} d_{ijk} T_{jk} \quad \text{où} \quad i, j, k = x, y, z$$

Compte tenu de la symétrie du cristal de niobate de lithium, la matrice du tenseur piézoélectrique ne dépend que de quatre termes : d_{22} , d_{31} , d_{33} , d_{15} . Elle s'écrit de la façon suivante :

$$d_{ijk} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Les valeurs mesurées de ces coefficients sont données dans le tableau I.4.

| d_{15} | d_{22} | d_{31} | d_{33} | réf. |
|----------|----------|----------|----------|------|
| 6,92 | 2,08 | -0,085 | 0,60 | [12] |
| 6,8 | 2,1 | -0,1 | 0,6 | [10] |
| 7,4 | 2,1 | -0,087 | 1,6 | [13] |

**Tableau I.4 : Valeurs des coefficients piézoélectriques
du cristal de niobate de lithium (en 10^{-11}C/N)**

I.1.3.4. Indices de réfraction et coefficient d'absorption

Le niobate de lithium est un cristal biréfringent négatif ($n_e - n_o < 0$). Le tenseur associé est :

$$n_{ij} = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_1 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix}$$

où n_1 est l'indice ordinaire et n_3 , l'indice extraordinaire. Les valeurs des indices ordinaire et extraordinaire sont différentes pour les compositions stœchiométrique ($\text{Li/Nb} = 1$) et congruente (composition de Li_2O du bain fondu égale à 48,6 %) : le tableau I.5 donne les valeurs respectives à une longueur d'onde de 632,8 nm.

| Phase stœchiométrique (T = 25°C) [16] | | Phase congruente (T = 24,5°C) [17] | |
|--|--------|---------------------------------------|--------|
| n_o | n_e | n_o | n_e |
| 2,2910 | 2,2005 | 2,2866 | 2,2028 |

Tableau I.5 : Indices de réfraction du LiNbO_3 à 632,8 nm

Par ailleurs, ce matériau présente un coefficient d'absorption relativement faible dans le visible et le proche infrarouge ce qui est un avantage pour son utilisation dans les dispositifs dédiés aux télécommunications (longueur d'onde utilisée ~1550 nm). A titre de comparaison, Becker a rapporté les coefficients d'absorption du KTP, LiNbO_3 et LiIO_3 à différentes longueurs d'onde (tableau I.6).

| Longueur d'onde (nm) | KTP x | KTP y | KTP z | LiNbO ₃ E ⊥ c | LiNbO ₃ E // c | LiIO ₃ E ⊥ c | LiIO ₃ E // c |
|----------------------|----------|----------|----------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 514,5 | 7,5 | 8,5 | 11,3 | 1,9 | 3,5 | 0,25 | 0,24 |
| 660 | 0,65 | 0,87 | 0,65 | 0,21 | 0,96 | 0,06 | 0,07 |
| 1064 | 0,28 | 0,65 | 0,53 | 0,19 | 0,14 | 0,08 | <0,02 |
| 1320 | 0,14 | 0,73 | 0,39 | 0,18 | 0,17 | 0,07 | 0,08 |

Tableau I.6 : Coefficients d'absorption en cm^{-1} de KTP, LiNbO₃ et LiIO₃ [18]

Par ailleurs, la largeur de la bande interdite de ce matériau a été calculée à partir de la longueur d'onde de coupure ($\lambda_c = 28$ nm) et vaut 3,80 eV.

I.1.3.5. Propriétés électrooptiques linéaires (Effet Pockels)

L'effet électrooptique se traduit par la génération de phénomènes optiques initiés par un phénomène de nature électrique. L'effet électrooptique linéaire est l'effet Pockels, l'effet Kerr électrooptique étant lui, non-linéaire.

L'effet électrooptique linéaire se manifeste par la variation de l'indice de réfraction d'un corps, proportionnellement au champ électrique qui lui est appliqué.

La relation entre la variation de l'indice de réfraction et le champ électrique appliqué peut s'écrire :

$$\Delta(1/n^2)_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k$$

où $\Delta(1/n^2)_{ij}$ est un tenseur traduisant le changement d'indice de réfraction,
 E_k est la k ème composante du champ électrique continu appliqué,
et r_{ijk} est le tenseur des coefficients électrooptiques.

Les symétries dans le cristal de LiNbO₃ permettent de réduire le tenseur r_{ijk} :

$$r_{ijk} = \begin{bmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{42} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme pour la détermination de la permittivité du matériau, on peut effectuer des mesures sur le cristal "libre" avec un champ électrique statique (T) et d'autres, avec un champ électrique à haute fréquence (S). Le tableau I.7 donne les résultats de ces mesures effectuées à une longueur d'onde de 632,8 nm.

| coefficients | r_{ij}^T | r_{ij}^S | Réf. (T) | Réf. (S) |
|--------------|------------|------------|----------|----------|
| r_{42} | 32 | 28 | [19] | [21] |
| r_{22} | 6,7 | 3,4 | [20] | [21] |
| r_{13} | 10,9 | 8,6 | [20] | [21] |
| r_{33} | 34 | 30,8 | [20] | [21] |

Tableau I.7 : Coefficients électrooptiques linéaires du LiNbO_3 à 632,8 nm (en pm/V)

Le niobate de lithium est un des matériaux possédant les plus forts coefficients électrooptiques, notamment le coefficient r_{33} égal à 34 pm/V à $\lambda = 632,8$ nm.

I.2. Applications du niobate de lithium massif dans les dispositifs électroniques

Le niobate de lithium est utilisé depuis de nombreuses années pour la fabrication de composants acoustiques et optiques pour le traitement du signal. Ses remarquables propriétés électrooptiques et piézoélectriques lui confèrent une place de choix pour la fabrication de nombreux dispositifs ou composants tels que, notamment, des modulateurs électrooptiques, des convertisseurs de fréquence, des lasers intégrés (après inclusion d'un dopage actif Nd ou Er), des dispositifs de traitement de données holographiques ou des composants à ondes acoustiques de surface (SAW). Nous allons décrire ici succinctement quelques-uns de ces composants de base.

I.2.1. Modulateurs / démodulateurs :

On peut concevoir un modulateur de phase en faisant passer la lumière dans un guide d'onde créé par exemple par diffusion de titane dans un cristal massif de LiNbO_3 (figure I.5). L'application de la tension de modulation aux électrodes provoque une variation de la phase [22].

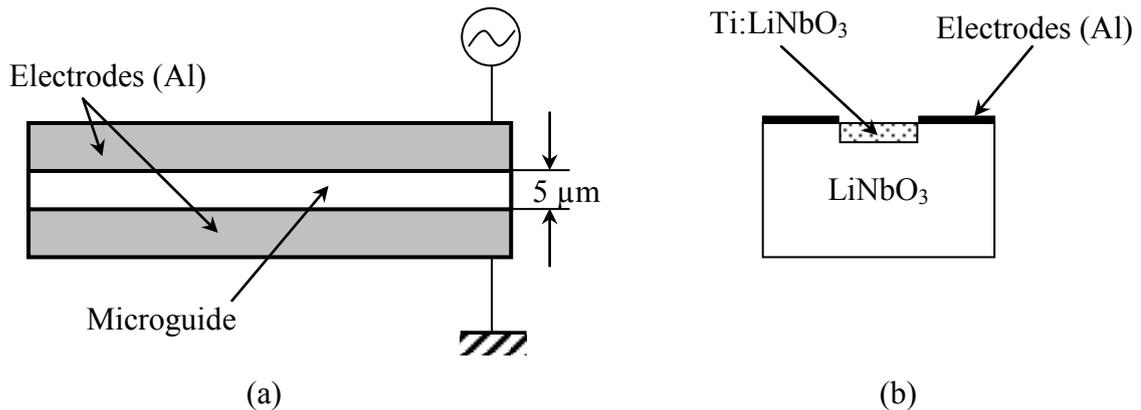


Figure I.5 : Principe d'un modulateur de phase sur microguide fabriqué par diffusion de titane dans un substrat en niobate de lithium : a) vue de dessus ; b) vue en coupe

On peut aussi créer un modulateur d'amplitude (ou d'intensité) à l'aide d'un interféromètre Mach-Zehnder (figure I.6). Le signal optique est injecté dans le guide, gravé dans le matériau électrooptique (niobate de lithium). L'application d'un champ électrique sur l'un des bras, grâce aux électrodes, provoque une variation de la phase du signal transporté par cette voie. A la sortie, l'addition des deux signaux partiels, dépendant de leurs phases respectives, fournit un signal modulé en amplitude par le champ électrique appliqué [23].

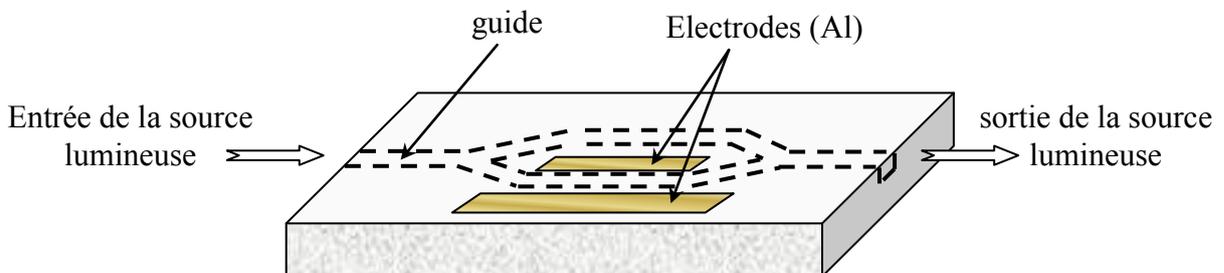


Figure I.6: Schéma de principe d'un modulateur de type Mach-Zehnder

I.2.2. Laser bleu

C'est le physicien N. Bloembergen qui, le premier, a eu l'idée (en 1981) d'utiliser les effets non linéaires du niobate de lithium de la façon suivante : sachant que le niobate de lithium dont l'axe cristallin est orienté d'une certaine manière, est capable sur la longueur de cohérence de transférer de l'énergie du rouge au bleu, il suffit de l'interrompre là où se termine cette longueur de cohérence et de le prolonger par du niobate de lithium dont l'axe cristallin est orienté de façon différente. On effectue pour cela un retournement périodique des domaines ferroélectriques et tout se passe alors comme si l'on entraînait dans un nouveau matériau.

Cette idée originale permet de générer une source laser émettant à une longueur d'onde proche de 400 nm (laser bleu) avec un rendement de conversion multiplié par 100.

I.2.3. Dispositifs à ondes acoustiques de surface (S.A.W.)

Ce sont les propriétés piézoélectriques du niobate de lithium qui sont utilisées dans ces dispositifs (filtres, lignes à retard, ...). Les ondes acoustiques sont générées par un transducteur (peignes interdigités) qui transforme l'énergie électrique en énergie mécanique (Figure I.7). Un second transducteur réalise la conversion inverse. La fréquence de fonctionnement du composant dépend à la fois de la nature du matériau (propriétés piézoélectriques, vitesse de propagation du son dans le matériau) et de la distance entre les peignes.

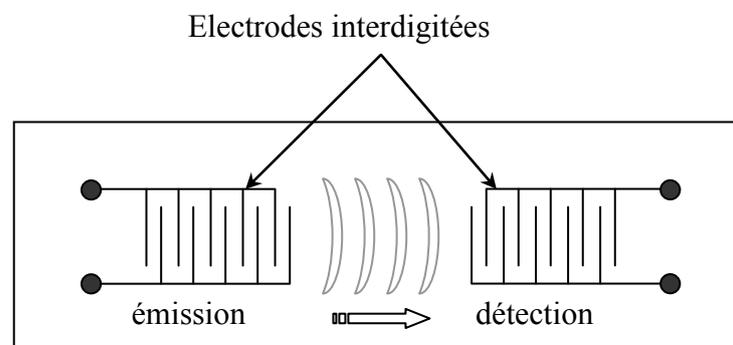


Figure I.7 : Schéma de filtres à onde de surface

I.3. Intérêt des couches minces

Si les modulateurs de type interféromètres de Mach-Zehnder intégrés sur niobate de lithium ont su prouver leur potentiel quant à leur insertion dans les réseaux de télécommunications optiques, ils souffrent néanmoins d'un problème lié aux tensions de commande souvent trop élevées qui imposent l'utilisation d'une électronique augmentant les coûts d'utilisation et limitant les bandes passantes.

La relative importance des tensions de commande de ces modulateurs provient du fait que les techniques de fabrication des guides optiques (par diffusion de titane ou par échange protonique sur substrat épais) impose une architecture coplanaire des électrodes de commande. Cette structure pénalise les facteurs de recouvrement optique – électrique (typiquement 60% pour les configurations les plus favorables), donc les efficacités de modulation. D'autre part, une architecture d'électrodes coplanaires à ondes progressives sur substrats épais (500 μm) limite également les bandes passantes de modulation (typiquement 10 GHz) par une forte absorption du substrat en niobate de lithium à ces fréquences.

La possibilité de réaliser des couches minces de LiNbO_3 ouvre la voie à la réalisation de modulateurs électrooptiques intégrés à très basse tension de commande. Une architecture multicouches avec des électrodes sous et sur les guides d'onde réalisés directement en niobate de lithium sur substrat saphir, assurerait des facteurs de recouvrement optique – électrique de 100%, réduirait les distances inter-électrodes et permettrait de réaliser des électrodes à ondes progressives de type « microstrip » présentant une absorption très réduite aux fréquences micro-ondes (> 5 GHz) du fait de la très faible épaisseur du film.

Par ailleurs, la réalisation de couches minces de niobate de lithium présentant une forte variation d'indice (Δn) avec le substrat permet d'envisager la réalisation de structures guidantes courbes (modulateurs de type Mach-Zehnder à grande différence de marche, résonateurs en anneaux, ...). En effet, les guides d'onde sur niobate de lithium actuellement réalisés par diffusion de titane ou par échange protonique présentent un Δn faible et donc un guidage faible. Dès que l'on veut réduire les rayons de courbure, on est confronté à des pertes rédhibitoires : il est ainsi très difficile de descendre en dessous de 1,5 cm de rayon de courbure dans l'infrarouge ($\lambda = 1,3$ à $1,5 \mu\text{m}$) même sur des coupes favorables.

Le potentiel de films déposés sur des substrats présentant un indice très différent de LiNbO_3 paraît donc intéressant pour ce type d'application.

Ces nouvelles perspectives d'applications dans le traitement du signal, apportées par les couches minces, ont donc motivé une étude des différentes techniques de croissance du niobate de lithium afin d'en évaluer les potentialités industrielles en terme de composants.

I.4. Les diverses techniques d'élaboration de couches minces

Les techniques de dépôt en couches minces [24] ont considérablement évolué depuis ces dix dernières années, principalement stimulées par le développement rapide de la microélectronique. Une douzaine de techniques différentes ont été développées, chacune présentant des avantages pour tel matériau ou tel type d'application. L'objectif de ce paragraphe est de donner un bref aperçu des différentes techniques de dépôts qui sont utilisées pour la formation de couches minces de niobate de lithium, prévues pour le développement de dispositifs pour l'électronique des hautes fréquences.

Les propriétés des matériaux déposés sont étroitement liées aux techniques de dépôt de couches minces utilisées pour les préparer. Schématiquement, on peut distinguer les techniques de dépôts "chimiques" telles que les méthodes C.V.D. (Chemical Vapor Deposition) ou les dépôts en phase liquide (Liquid Phase Epitaxy) ou par voie sol-gel, et les techniques de dépôt "physiques" telles que l'évaporation, la pulvérisation ou l'ablation laser, mises en œuvre sous vide poussé ou sous atmosphère raréfiée contrôlée.

I.4.1. Les techniques de dépôts par voie chimique

I.4.1.1. Dépôts chimiques en phase vapeur (M.O.C.V.D.)

Son principe consiste à utiliser un gaz pour véhiculer des précurseurs organiques gazeux des différents cations entrant dans la composition du matériau à déposer (dipivaloyméthanate de lithium par exemple). Après mélange, ces gaz se condensent sur un substrat chauffé à une température de l'ordre de 500 à 800°C [25-31]. L'oxygène est introduit séparément ou mélangé au gaz vecteur. C'est une technique bien adaptée aux dépôts sur des

surfaces non planes mais qui est lourde à mettre en œuvre, notamment pour le contrôle des flux.

Les dépôts effectués par M.O.C.V.D. présentent une bonne qualité cristalline avec des pertes optiques acceptables de l'ordre de 2 dB/cm [32].

I.4.1.2. Dépôts chimiques en phase liquide (L.P.E)

Le principe de l'épitanie en phase liquide (L.P.E.) consiste à dissoudre les éléments du film à déposer dans un flux adapté et d'immerger le substrat dans cette solution. Dans le cas de dépôt de LiNbO_3 , on utilise généralement des flux de $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ et Nb_2O_5 . Cette technique présente l'inconvénient majeur de nécessiter de hautes températures de croissance (800 à 1000°C). D'autre part, le substrat doit posséder la même structure cristalline que le film à déposer et des paramètres de maille très voisins. C'est la raison pour laquelle les substrats utilisés pour les dépôts de niobate de lithium sont le LiTaO_3 (hétéro-épitanie) et le LiNbO_3 (homo-épitanie) ce qui induit un Δn très faible, voire nul dans le cas d'une homo-épitanie [33-38].

Les films ainsi obtenus [33-34] sont épitanies et présentent des propriétés optiques intéressantes : $\alpha_{\text{TE}} < 1$ dB/cm à 458 nm [34]

I.4.1.3. Dépôts chimiques par voie sol-gel

Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution [39-43]. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification, par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état « gel ». Ces gels dits « humides » sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évaporation des solvants. Un recuit sous oxygène complète le processus et permet d'obtenir une meilleure qualité cristalline des couches minces déposées par cette technique. Derouin et al. [41] ont ainsi obtenu des films de niobate de lithium épitanies sur des substrats en saphir ; cependant, les pertes optiques ($\alpha_{\text{TE}_0} = 7$ dB/cm) obtenues les rendent incompatibles pour une utilisation en tant que guides d'ondes.

I.4.2. Les techniques de dépôts par voie physique

I.4.2.1. Epitaxie par jet moléculaire (M.B.E.)

Cette technique utilise un vide très poussé de l'ordre de 10^{-10} Torr. Son principe consiste à évaporer séparément et simultanément, à l'aide d'un faisceau d'électrons, deux sources métalliques, l'une de lithium, l'autre de niobium auxquelles s'ajoute une source d'oxygène gazeux au voisinage du substrat [44,45] (figure I.8).

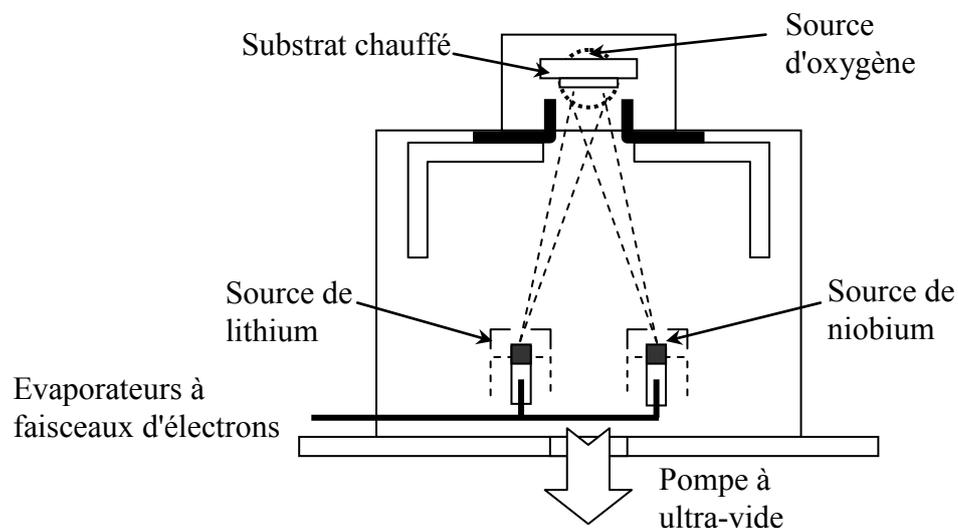


Figure I.8 : Schéma de principe d'une chambre de dépôt par jets moléculaires

Betts [44] obtient des films présentant une composition légèrement déficiente en oxygène (~ 5%), épitaxiés à partir d'une température de substrat égale à 650°C .

Les pertes optiques sont assez élevées, de l'ordre de 16 dB/cm.

I.4.2.2. Techniques de pulvérisation

Le principe de cette technique consiste à pulvériser le matériau à déposer par des ions produits par une décharge électrique alternative ou continue. La cible à pulvériser constitue la

cathode et le porte-substrat, l'anode. Les atomes éjectés de la cible se déposent sur le substrat placé en regard de la cible. Il existe diverses techniques de pulvérisation :

- la pulvérisation diode en courant continu ou radio-fréquence [46]
- la pulvérisation magnétron en courant continu ou radio-fréquence [47-54]

Le tableau suivant résume les paramètres et les propriétés des dépôts réalisés par pulvérisation.

| Référence | Substrat | Température (°C) | Epaisseur (nm) | Structure | Propriétés optiques |
|------------------------|---------------------------------------|------------------|----------------|----------------------------------|---|
| Park [48-49] | Verre Pt/Ti/SiO ₂ /Si | 580° | | Orientation (012) | - |
| Lansiaux [50] | Al ₂ O ₃ (0001) | 490°C | 630 nm | orientation (0006) + épitaxie | $\alpha_{TE_0} = 1,2$ dB/cm $n_o = 2,289$ $n_e = 2,206$ |
| Takada [51] | Al ₂ O ₃ (0001) | 500°C | | orientation (0006) | $\alpha = 9$ dB/cm $n_o = 2,18$ $n_e = 2,32$ |
| Hewig [52] | Al ₂ O ₃ (111) | 600°C | 600 nm | - | $n_o = 2,280$ $n_e = 2,246$ |
| Kanata [53] | Al ₂ O ₃ (0001) | 500°C | 2000 nm | orientation (0006) | $n = 2,28$ |
| Armani-Leplingard [54] | Al ₂ O ₃ (0001) | - | 100 nm | Orientation (0006) + épitaxie | $\alpha_{TM_0} = 1$ dB/cm $n_o = 2,28$ $n_e = 2,23$ |

Tableau I.8 : Résultats de dépôts de LiNbO₃ obtenus par pulvérisation

L'utilisation d'oxygène mélangé à l'argon dans la décharge permet, en combinaison avec le chauffage du substrat, d'obtenir la formation du composé LiNbO₃ cristallisé et orienté (c perpendiculaire sur saphir (0001)) [50-51, 53-54]. Les indices de réfraction des films sont proches de ceux du matériaux massif et les pertes optiques assez faibles ($\alpha < 2$ dB/cm) [50, 54]. Cependant, des problèmes de stœchiométrie des couches sont fréquemment rencontrés en raison de phénomènes de « repulvérisation » du film déposé (par les espèces chargées

négativement comme O^- et O_2^-) ce qui impose généralement l'utilisation de cibles enrichies en lithium.

I.4.2.3. Ablation laser

Cette technique de dépôt par laser impulsif (Pulsed Laser Deposition), est relativement récente et s'est fortement développée dans les années 1980 avec l'essor des travaux sur les couches minces supraconductrices à haute température critique (YBaCuO) [55]. Elle a depuis été utilisée pour la réalisation de couches minces de matériaux très divers (ferroélectriques, ferrites, matériaux biocompatibles de type hydroxyapatite, ...). Son principe est simple : lorsqu'un rayonnement laser irradie un matériau avec une densité de puissance suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible. Il se forme alors un panache lumineux (panache plasma) au-dessus de la surface du matériau. Ce phénomène est mis à profit pour déposer une couche du matériau considéré sur un substrat placé en regard de la cible.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages :

- une relative simplicité de mise en œuvre : elle ne requiert qu'un laser, une enceinte à vide et son système de pompage, et un dispositif de chauffage du substrat,
- un transfert de la composition de la cible au dépôt (du moins au niveau cationique), y compris pour des matériaux complexes
- la possibilité de déposer sous de fortes pressions partielles d'oxygène, nécessaires à la conservation du degré d'oxydation du film,
- la possibilité de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles (couches tampons, électrodes,...),
- une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts favorisée par la grande vitesse d'éjection des espèces (10^3 à 10^4 m/s) et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.

Toutefois, elle conduit fréquemment à la formation de micro-gouttelettes de dimension typique 1 μm , nuisant à l'état de surface des films [56].

Les films de niobate de lithium obtenus par cette technique sont épitaxiés sur saphir et présentent des performances optiques qui font partie des meilleures, toutes techniques de croissance confondues.

Un bilan des résultats obtenus par ablation laser, les phénomènes mis en jeu et le dispositif expérimental de la technique de dépôt par laser pulsé seront décrits dans le chapitre II consacré à la réalisation et à la caractérisation des films réalisés sur des substrats en saphir.

Bibliographie du chapitre I

- [1] B.T. MATTHIAS, J.P. REMEIK, Phys. Rev. Vol. 76, p 1886 - 1887 (1949)
- [2] K. NASSAU, H.J. LEVINSTEIN, G.M. LOIACONO, J. Chem. Phys. Solids 27, p 983 - 988, (1966)
- [3] K. NASSAU, H.J. LEVINSTEIN, G.M. LOIACONO, J. Chem. Phys. Solids 27, p 989 - 996, (1966)
- [4] S.C. ABRAHAMS, J.M. REDDY, J.L. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. Solids 27, p 997 - 1012, (1966)
- [5] S.C. ABRAHAMS, J.M. REDDY, J.L. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. Solids 27, p 1013 - 1018, (1966)
- [6] S.C. ABRAHAMS, J.M. REDDY, J.L. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. Solids 27, p 1019 - 1026, (1966)
- [7] V.BERMUDEZ, M.D.SERRANO, E.DIEGUEZ, J. Crystal Growth 200, p 185 (1999)
- [8] S.A. FEDULOV, Z.I. SHAPIRO, Soviet Physics - Crystallography, Vol. 10, p 268, (1965)
- [9] R.S. WEIS, T.K. GAYLORD, Appl. Phys. A37, p 191, (1985)
- [10] A.W. WARNER, M. ONOE, G.A. COQUIN, J. Acoust. Soc. Am. Vol. 42, p 1223 (1967)
- [11] A. SAVAGE, J. Appl. Phys. Vol. 37, p 3071 (1966)
- [12] S. SMITH, F.S. WELSH, J. Appl. Phys. Vol. 42, p 2219 (1971)
- [13] T. YAMADA, N. NIIZEKI, H. TOYODA, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 6, p 151 (1967)
- [14] J.R. TEAGUE, R.R. RICE, R. GERSON, J. Appl. Phys., Vol. 46, p 2864 (1975)
- [15] M.M. ABOUELLEIL, F.J. LEONBERGER, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72(8), p 1311 (1989)
- [16] G.D. BOYD, W.L. BOND, H.L. CARTER, J. Appl. Phys., Vol. 38, p 1941 (1967)
- [17] D.F. NELSON, R.M. MIKULYAK, J. Appl. Phys., Vol. 45, p 3688 (1974)
- [18] C.R. BECKER, G. NATH, J. Appl. Phys., Vol. 41, n°10, p 3928 (1970)
- [19] E. BERNAL, G.D. CHEN, T.C. LEE, Phys. Lett., Vol. 21, p 259 (1966)
- [20] P.H. SMAKULA, P.C. CLASPY, Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 239, p 421 (1972)
- [21] E.H. TURNER, Appl. Phys. Lett., Vol. 8, p 303 (1966)
- [22] S. SONG, IEEE Canadian Review, p 1-4 (1999)

- [23] Ouvrage collectif, "Optoélectronique moléculaire", édition Masson, (1993)
- [24] D. KIP, Appl. Phys. B67, p 131-150, (1998)
- [25] A.A. WERNBERG, H.J. GYSLING, A.F. FILO, T.N. BLANTON, Appl. Phys. Lett. Vol. 62, p 946 (1993)
- [26] A. TANAKA, K. MIYASHITA, T. TASHIRO, M. KIMURA, T. SUKEGAWA, Journal Of Crystal Growth, Vol. 148, p324, (1995)
- [27] G. BRAUNSTEIN, G.R. PAZ-PUJALT, T.N. BLANTON, Thin Solid Films, Vol. 264, p 4, (1995)
- [28] R.S. FEIGELSON, Journal Of Crystal Growth, Vol. 166, p 1-16, (1996)
- [29] K. NASHIMOTO, S. NAKAMURA, H. MORIYAMA, Materials Reseach Society Symposium Proceedings, Vol. 433, p 395 (1996)
- [30] S. ONO, S.I. HIRANO, Journal Of The American Ceramic Society, Vol. 80, p 2869 (1997)
- [31] K. SHIRATSUYU, A. SAKURAI, K. TANAKA, Y. SAKABE, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p 5437 (1999)
- [32] S.Y. LEE, R.K. ROUTE, R.S. FEIGELSON, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 392, p 177, (1995)
- [33] S. KONDO, S. MIYAZAWA, S. FUSHIMI, K.SUGII, Applied Physics Letters, Vol. 26 n°9, p 489, (1975)
- [34] H. TAMADA, A. YAMADA, M. SAITOH, Journal Of Applied Physics, Vol. 70, p 2536 (1991)
- [35] K. KAIGAWA, T. KAWAGUCHI, M. IMAEDA, H. SAKAI, T. FUKUDA, Journal Of Crystal Growth, Vol. 177, p 217 (1997)
- [36] V. BERMUDEZ, M.D. SERRANO, E. DIEGUEZ, Journal of Crystal Growth Vol. 198-199 p 526 (1999)
- [37] D. CALLEJO, S. MANOTAS, M.D.SERRANO, V. BERMUDEZ, F. AGULLO-RUEDA, E. DIEGUEZ, Journal of Crystal Growth, Vol. 226, p488, (2001)
- [38] D. CALLEJO, V. BERMUDEZ, M.D. SERRANO, E. DIEGUEZ, Journal of Crystal Growth, sous presse, (2002)
- [39] K. NASHIMOTO, M.J. CIMA, Materials Letters, Vol. 10, n°7, 8, p 348 (1991)
- [40] V. JOSHI, D. ROY, L. MECARTNEY, APPL. PHYS. LETT., Vol. 13, p 1331 (1993)
- [41] T.A. DEROUIN, C.D.E. LAKEMAN, F.F. LANGE, Journal Of Materials Researches, Vol. 12, n°5, p 1391-1400 (1997)
- [42] K. TERABE, K. KURASHIMA, A. GRUVERMAN, Y. MATSUI, N. IYI, K. KITAMURA, Journal Of Crystal Growth, Vol. 179, p 577 – 584 (1997)

- [43] V. BOUQUET, E.R. LEITE, E. LONGO, J.A. VARELA, *Journal Of The European Ceramic Society*, Vol. 19, p 1447 (1999)
- [44] R.A. BETTS, C.W. PITTS, *Electronics Letters*, Vol. 21, No. 21, p 960 (1985)
- [45] K. MATSUBARA, S. NIKI, M. WATANABE, P. FONS, K. IWATA, A. YAMADA, *Applied Physics (suppl.)*, Vol. A69, p S679-S681 (1999)
- [46] T.A. RABSON, R.C. BAUMANN, T.A. ROST, *Ferroelectrics*, Vol. 112, p 265 (1990)
- [47] X. LANSIAUX, *Croissance de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation R.F. cathodique magnétron. Caractérisations optiques et électriques*, Thèse de doctorat en électronique, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis - 2001
- [48] S.K. PARK, M.S. BAEK, S.C. BAE, K.W. KIM, S.Y. KWUN, Y.J. KIM, J.H. KIM, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p 4167 (1999)
- [49] S.K. PARK, M.S. BAEK, S.C. BAE, S.Y. KWUN, K.T. KIM, K.W. KIM, *Solid State Communications*, Vol. 111, p 347 (1999)
- [50] X. LANSIAUX, E. DOGHECHE, D. REMIENS, M. GUILLOUX-VIRY, A. PERRIN, P. RUTERANA, *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, n° 10, p 5274 (2001)
- [51] S. TAKADA, M. OHNISHI, H. HAYAKAWA, N. MIKOSHIBA, *Applied Physics Letters*, Vol. 24, n°10, p 490 (1974)
- [52] G.H. HEWIG, K. JAIN, *Journal of Applied Physics*, Vol. 54, p 57 (1983)
- [53] T. KANATA, Y. KOBAYASHI, K. KUBOTA, *Journal of Applied Physics*, Vol. 62, p 2989 (1987)
- [54] F. ARMANI-LEPLINGARD, J.J. KINGSTON, D.F. FORK, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 6, p 337, (1995)
- [55] D. DIJKAMP, T. VANKATESAN, X.D. WU, S.A. SHAHEEN, N. JISRAWI, Y.H. MIN-LEE, W.L. Mc LEAN, M. CROFT, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 8, p 619 (1987)
- [56] G. KOREN, A. GUPTA, R.J. BASEMAN, M.I. LUTWYCHE, R.B. LAIBOWITZ, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 55, p 2450, (1989)

CHAPITRE II

CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRURALES DE COUCHES MINCES DE NIOBATE DE LITHIUM ELABOREES PAR ABLATION LASER

Sommaire du chapitre II

Caractérisations structurales et microstructurales de couches minces de niobate de lithium élaborées par ablation laser

| | |
|---|----|
| II.1. Dispositif expérimental et procédure de réalisation..... | 51 |
| II.1.1. Dispositif d'ablation laser | 51 |
| II.1.1.1. Le laser | 51 |
| II.1.1.2. L'enceinte à vide | 53 |
| II.1.1.3. Evaluation de la fluence | 55 |
| II.1.2. Etude bibliographique des paramètres de dépôt..... | 56 |
| II.1.3. Choix des paramètres de dépôt..... | 59 |
| II.1.4. Procédure de réalisation | 61 |
| II.1.4.1. Fabrication des cibles | 61 |
| II.1.4.2. Nettoyage des substrats | 62 |
| II.1.4.3. Réalisation des dépôts | 62 |
| II.1.5. Moyens de caractérisation..... | 64 |
| II.1.5.1. La Profilométrie | 64 |
| II.1.5.2. La spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) | 65 |
| II.1.5.3. Etude microstructurale par diffraction des rayons X..... | 66 |
| II.1.5.3.1. Mise en évidence de l'orientation cristallographique en mode symétrique | 66 |
| II.1.5.3.2. Mesure de l'orientation cristallographique et caractérisation microstructurale de couches épitaxiées..... | 67 |
| II.1.5.3.2.1. Description du dispositif expérimental..... | 67 |
| II.1.5.3.2.1.1. Le faisceau de rayons X | 68 |
| II.1.5.3.2.1.2. Le porte-échantillon 5 axes | 68 |
| II.1.5.3.2.1.3. Le détecteur | 69 |
| II.1.5.3.2.2. Les différentes méthodes de caractérisations et les résultats associés | 69 |
| II.1.5.3.2.2.1. Préparation de l'échantillon à caractériser | 69 |
| II.1.5.3.2.2.2. La Rocking Curve | 70 |
| II.1.5.3.2.2.3. Le "φ-scan" | 71 |
| II.1.5.3.2.2.4. La cartographie du réseau réciproque | 72 |
| II.1.5.4. La microscopie électronique à balayage (MEB) | 74 |

| | |
|---|-----|
| II.2. Caractérisation des films..... | 75 |
| II.2.1. Evolution de la vitesse de dépôt et de la rugosité des films en fonction des différents paramètres de dépôt | 75 |
| II.2.1.1. Influence de la température de dépôt | 75 |
| II.2.1.2. Influence de la pression en oxygène..... | 78 |
| II.2.1.3. Influence de la distance cible – substrat..... | 80 |
| II.2.2. Estimation de la composition des dépôts par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.) | 82 |
| II.2.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X..... | 85 |
| II.2.3.1. Influence de la température de dépôt | 86 |
| II.2.3.2. Influence de la pression en oxygène..... | 88 |
| II.2.3.3. Influence d'un recuit | 91 |
| II.2.3.3.1. Influence de la température de dépôt | 93 |
| II.2.3.3.2. Influence de la pression en oxygène..... | 96 |
| II.2.3.3.3. Influence de la distance cible - substrat..... | 99 |
| II.2.4. Caractérisations microstructurales de couches minces épitaxiées | 101 |
| II.2.4.1. Détermination des relations d'épitaxie entre le film et le substrat..... | 102 |
| II.2.4.1.1. Evaluation de la désorientation des plans cristallins : mesure par "Rocking Curve" | 102 |
| II.2.4.1.2. Détermination de l'orientation dans le plan : mesure par " Φ -scan" | 103 |
| II.2.4.2. Analyse microstructurale..... | 105 |
| II.2.4.2.1. Analyse des résultats – coupe selon q_z | 106 |
| II.2.4.2.2. Analyse des résultats – coupe selon q_x | 113 |
| II.2.4.2.3. Synthèse de l'analyse microstructurale..... | 114 |
| II.2.4.3. Conclusion..... | 115 |
| Bibliographie du chapitre II | 117 |

II.1. Dispositif expérimental et procédure de réalisation

II.1.1. Dispositif d'ablation laser

II.1.1.1. Le laser

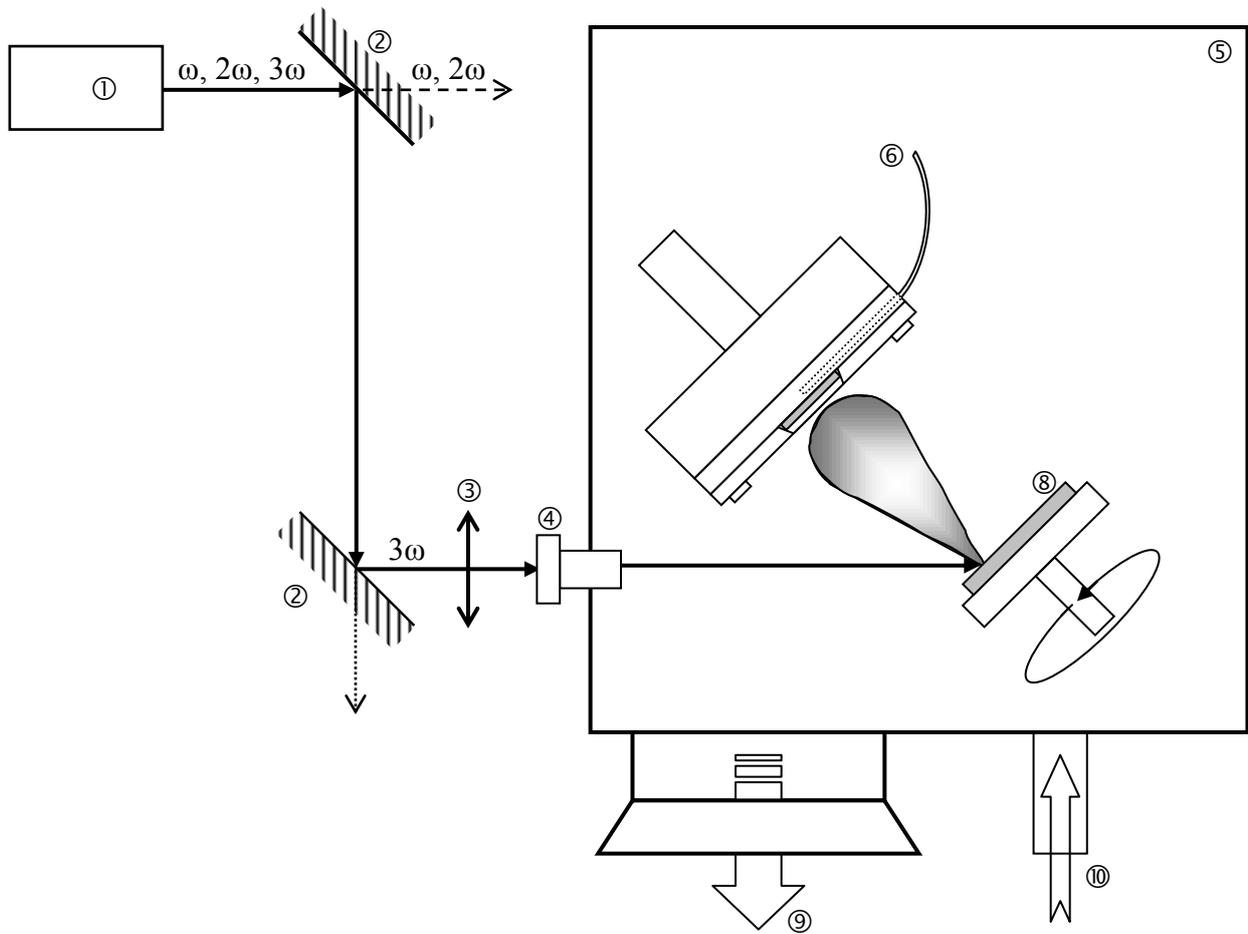
Le laser dont nous disposons est un laser pulsé Nd:YAG de type YG 481 de QUANTEL. L'émission laser se fait selon le processus d'un laser à quatre niveaux à la longueur d'onde de 1064 nm.

Afin d'adapter le laser aux exigences liées à l'élaboration de couches minces de niobate de lithium, nous avons dû y ajouter un doubleur et un tripleur de fréquence afin d'obtenir en sortie une longueur d'onde de 355 nm. En effet, l'action du faisceau sur la cible doit se traduire par une évaporation quasi congruente du matériau, c'est à dire que la composition chimique du dépôt doit être identique à celle de la cible, le phénomène d'ablation ne devant pas induire de ségrégation. Il est couramment admis dans la littérature [1] que ce phénomène est d'autant plus effectif que la longueur d'onde du laser est courte, c'est à dire que l'énergie du photon ($E=hc/\lambda$) est grande. Les caractéristiques en énergie du laser, données pour une fréquence de tirs de 10 Hz, sont :

| | | | |
|---------------------|---------|--------|--------|
| Longueur d'onde | 1064 nm | 532 nm | 355 nm |
| Energie / impulsion | 850 mJ | 350 mJ | 130 mJ |

En fonctionnant à $\lambda = 355$ nm, nous obtenons donc une énergie par impulsion voisine de 130 mJ, une durée d'impulsion de 11 ns et une lumière polarisée linéairement avec une direction du champ électrique verticale.

Après filtrage, par deux miroirs dichroïques, des trois longueurs d'onde issues du laser (1064 nm, 532 nm et 355 nm), le faisceau est focalisé par une lentille convergente en silice de 500 mm de focale avant de pénétrer dans l'enceinte par l'intermédiaire d'un hublot et d'irradier la cible avec une incidence de 45° (figure II.1).



- | | |
|------------------------|--|
| ① laser Nd:YAG | ⑥ thermocouple |
| ② miroirs dichroïques | ⑦ substrat et porte-substrat chauffant |
| ③ lentille convergente | ⑧ cible |
| ④ hublot | ⑨ pompage |
| ⑤ enceinte à vide | ⑩ entrée d'oxygène |

Figure II.1 : Dispositif expérimental

II.1.1.2. L'enceinte à vide

La figure II.2 donne une vue de dessus détaillée de l'installation.

L'enceinte est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 600 mm de diamètre intérieur et de 300 mm de hauteur, fermé à chaque extrémité par une platine en duralumin.

Elle comporte deux hublots, un, muni d'un cache-hublot, sur la paroi latérale, situé en regard de l'ensemble cible-substrat, l'autre sur la platine supérieure.

L'enceinte est mise sous vide par un groupe de pompage constitué d'une pompe à palettes Alcatel type 2033, à deux étages, de débit $35 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et d'une pompe à diffusion d'huile Alcatel type 6250 (vitesse de pompage : $3500 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$). Le groupe de pompage est relié à la paroi latérale par une canalisation de 240 mm de diamètre.

Un filtre à tamis moléculaire placé en amont de la pompe à palettes permet d'éviter la rétrodiffusion d'huile vers la pompe à diffusion et vers l'enceinte.

La pression dans l'enceinte est mesurée par deux jauges :

- une jauge Pirani API 122 qui mesure la pression dans la gamme 10^3 – 10^{-3} Torr,
- un manomètre à ionisation Penning ACF 101 qui permet de contrôler la pression en vide secondaire jusqu'à des pressions de l'ordre de 10^{-7} Torr.

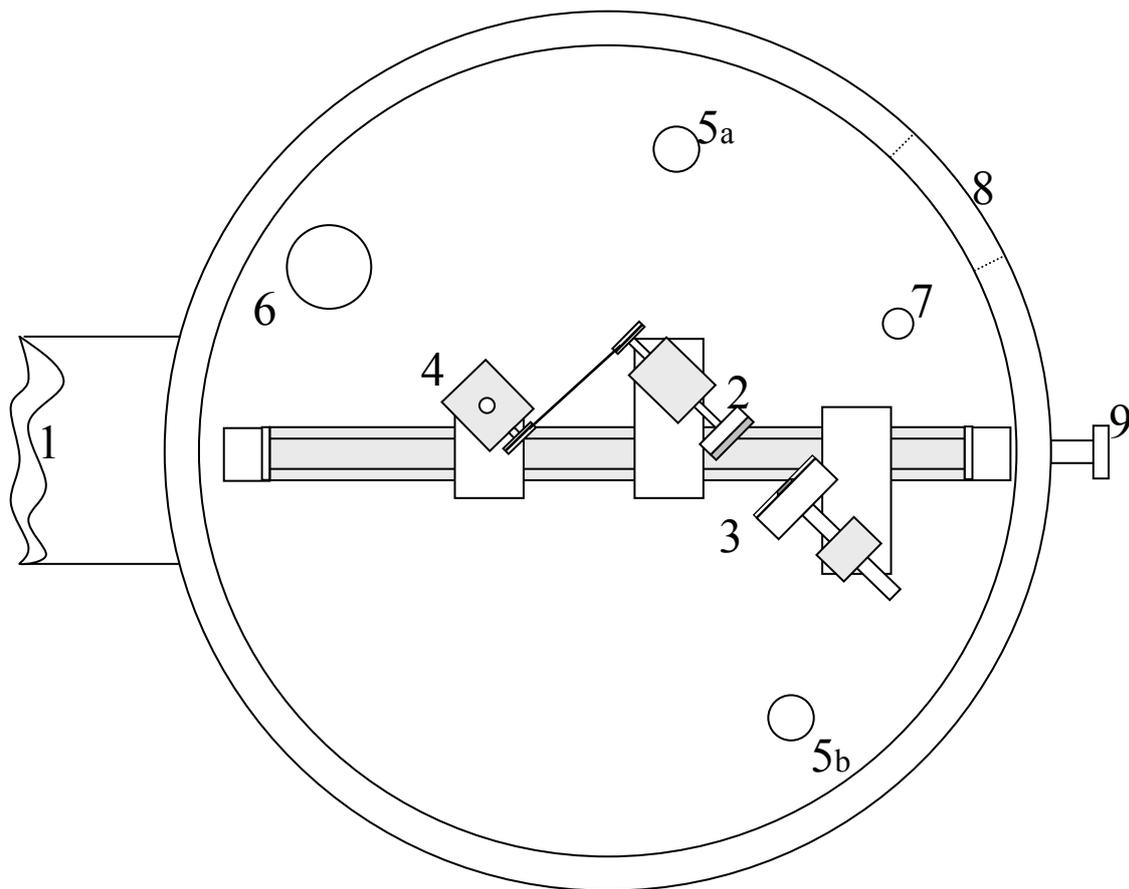
Il faut remarquer que ces jauges ne sont pas reliées directement à l'enceinte mais sont placées au-dessus d'un piège à azote liquide. Elles ne donnent donc pas la pression réelle régnant dans l'enceinte.

Afin de remédier à ce problème, une jauge capacitive (MKS, type Baratron 220B, gamme 10^{-4} - 1 Torr) est fixée sur la platine inférieure de l'enceinte à l'emplacement (7) de la figure II.2, proche de la zone de dépôt. Elle est étalonnée avant chaque dépôt en ajustant le zéro à une pression (de l'ordre de 10^{-6} Torr) très inférieure à la gamme de mesure de la jauge. Elle permet de contrôler la pression dans l'enceinte pendant la phase dépôt.

La mesure de la pression est indépendante de la nature du gaz introduit. La lecture se fait sur un afficheur digital MKS type LAF 240.

Ce groupe de pompage permet d'obtenir, en utilisation normale, un vide limite de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ Torr en dix heures environ.

Le substrat et la cible de niobate de lithium sont fixés sur un banc optique à l'intérieur de l'enceinte.



- 1 : Pompage
- 2 : Cible
- 3 : Substrat et porte-substrat chauffant
- 4 : Moteur d'entraînement de la cible
- 5a et 5b : Arrivées de gaz (argon et oxygène)
- 6 : Pompe primaire utilisée en phase dépôt
- 7 : Jauge capacitive type 'Baratron'
- 8 : Hublot de visualisation avec cache-hublot – paroi latérale
- 9 : Hublot d'entrée du faisceau laser

Figure II.2 : Vue de dessus du dispositif expérimental de dépôt

Le porte-cible est muni d'un système de rotation motorisé de telle sorte que l'état de surface de la cible rencontrée par chaque impulsion laser soit, sinon identique, du moins voisin de celui rencontré par l'impulsion précédente.

Le porte-substrat est muni d'un degré de liberté en translation dans le plan horizontal qui permet de faire varier la distance cible - substrat. Il est équipé d'un élément chauffant de type résistif qui permet d'atteindre une température de 850°C. Un thermocouple de type K fixé à l'arrière du porte-échantillon, en son centre, donne une indication de la température.

D'autre part, nous verrons que la qualité des couches minces de niobate de lithium est fortement tributaire du taux d'oxygène qu'elles contiennent. Or, l'incorporation d'oxygène a lieu lors de l'étape du dépôt et/ou lors du refroidissement.

Plusieurs amenées de gaz sur l'enceinte (oxygène et argon) équipées de vannes permettent donc le contrôle de la nature et de la pression de l'atmosphère gazeuse régnant dans l'enceinte avant, pendant et après dépôt.

II.1.1.3. Evaluation de la fluence

L'obtention de résultats expérimentaux reproductibles nécessite le choix d'une technique de mesure de l'énergie déposée par unité de surface irradiée ou *fluence*.

Mesure de l'énergie

La mesure de l'énergie par impulsion est effectuée par un calorimètre Scientech type 373 muni d'un capteur thermique de 40 mm de diamètre.

Mesure de la surface d'impact

Les dimensions de la surface d'impact du laser sont déterminées à partir de la trace laissée par l'irradiation du faisceau laser sur un substrat de silicium recouvert d'un film de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de quelques dizaines de microns d'épaisseur, déposé à la tournette. Sous l'action du laser, le polymère est spontanément gravé sur une zone représentative de la section du faisceau au niveau de la cible. L'incidence du faisceau laser sur la cible étant de 45°, la surface irradiée est de forme elliptique. La mesure de cette surface est estimée en mesurant au microscope optique les diamètres de l'ellipse.

La mesure de la fluence moyenne au niveau de la cible est alors déterminée par la relation :

$$F = \frac{E}{S}$$

E, énergie par impulsion, en joule,

S en cm²,

F en J.cm⁻²

Bien que discutable (non prise en compte de la structure modale du faisceau, des effets du plasma et de la distribution énergétique du faisceau), cette méthode permet une approximation de la fluence sur la cible et une comparaison des différentes expériences entre elles.

II.1.2. Etude bibliographique des paramètres de dépôt

L'analyse bibliographique montre que les différentes composantes qui conditionnent la qualité des dépôts sont :

- le laser (longueur d'onde, fluence, taux de répétition),
- la cible (nature, état de surface),
- le substrat (nature, orientation cristallographique, température),
- l'environnement dans lequel s'effectue l'ablation (nature et pression du gaz ambiant, distance cible-substrat),
- le traitement de l'échantillon après l'étape de dépôt (refroidissement, recuit),

Il est important de noter que tous ces paramètres sont plus ou moins interdépendants.

Une synthèse de l'étude bibliographique est présentée dans les tableaux II.1 et II.2 qui résument, respectivement, les conditions d'élaboration de films de niobate de lithium par ablation laser et leurs propriétés structurales et optiques.

| CONDITIONS DE DÉPÔTS | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------------------------|---|----------------|------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|----------------|
| Auteurs | Laser | Fluence (J/cm ²) | Nature de la cible | Substrat | Température du substrat (°C) | Nature et pression du gaz ambiant (Torr) | Distance cible-substrat (mm) | Recuit (milieu, température) | Epaisseur (nm) |
| Y. Shibata [2] | ArF, 193 nm | - | frittée, enrichie en lithium | saphir (0001) | 500 - 800 | O ₂ + 8%O ₃ : 10 ⁻³ – 5.10 ⁻² Torr | 30 | - | 100-700 |
| A. M. Marsh [3] | KrF, 248 nm | 3-5 | monocristalline | saphir (012) | 650 - 800 | O ₂ : 0,1 – 1 Torr | - | - | 200 |
| S. H. Lee [4] | Nd:Yag, 355 nm | 1,4 - 10 | monocristalline | saphir (0001) | 400 – 450 | O ₂ : 0,002 – 0,4 Torr | 35 – 40 | O ₂ , 400°C | - |
| S. B. Ogale [5] | KrF, 248 nm | 2,3 | frittée, enrichie en lithium | Si (100) | 600 | Vide : 5.10 ⁻⁷ Torr O ₂ : 0,4 Torr Ar : 0,4 Torr | 55 | - | 100-800 |
| C.N. Afonso [6] | ArF, 193 nm | 0,4 - 2,5 | Monocristalline, frittée, enrichie en lithium | Si (100) | ambiante | Ar : 0,4 Torr + O ₂ : 0,1 Torr O ₂ : 7,5.10 ⁻⁶ – 7,5.10 ⁻² Torr | 28 | - | 150 |
| J. Gonzalo [7] | ArF, 193 nm | 2 | monocristalline | Si (100) | ambiante | Vide Ar, O ₂ , He : 0,05 Torr | 20 - 40 | | |
| D. Ghica [8] | KrF, 248 nm | 4 – 8 | monocristalline | Si (111) | 500 - 700 | O ₂ : 0,04 – 0,15 Torr | 30 | O ₂ , 550°C | 300 |
| Z.C. Wu [9] | KrF, 248 nm | 2 | monocristalline | silice amorphe | 500 – 850 | O ₂ : 0,2 – 0,3 Torr | - | - | - |
| P. Aubert [10] | KrF, 248 nm | 1,2 | frittée ou monocristalline | saphir (0001) | 750 | O ₂ : 1 Torr | 45 | - | 120 |

Tableau II.1 : Synthèse de l'étude bibliographique des conditions d'élaboration de couches minces de niobate de lithium par ablation laser [2-10]

| AUTEURS | CARACTERISTIQUES STRUCTURALES | CARACTERISTIQUES OPTIQUES | | | |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------|------------------------------|---------|
| | | indice de réfraction à 632,8 nm | | mesure des pertes (dB/cm) | |
| | | ordinaire | extraordinaire | mode TE | mode TM |
| Y. Shibata, 1992 [2] | épitaxie (006) | - | - | - | - |
| A. M. Marsh, 1993 [3] | texture (012) | 2,28 | - | - | - |
| S. H. Lee, 1995 [4] | épitaxie (006) | 2,28 | - | - | - |
| S. B. Ogale, 1992 [5] | polycristallin | 2,2 – 2,4 | - | - | - |
| C.N. Afonso, 1995 [6] | amorphe | 2,23 | - | - | - |
| J. Gonzalo, 1997 [7] | - | - | - | - | - |
| D. Ghica, 1999 [8] | texture (104) | 2,28 | 2,2 | - | - |
| Z.C. Wu, 1998 [9] | texture (006) | - | - | - | - |
| P. Aubert, 1996 [10] | épitaxie (006) | 2,29 | 2,21 | 3 | 1 |

Table II.2 : Synthèse des caractéristiques structurales et optiques de dépôts réalisés par ablation laser [2-10]

II.1.3. Choix des paramètres de dépôt

L'analyse de la bibliographie et l'expérience acquise lors des dépôts d'autres matériaux de type oxydes (supraconducteurs YBaCuO, ferrites) ont guidé le choix des paramètres utilisés pour la réalisation des couches. Il apparaît que le couple température du substrat/pression au cours du dépôt joue un rôle primordial dans l'évolution de l'état de cristallisation et l'orientation du matériau déposé. Les dépôts sont réalisés sous atmosphère d'oxygène afin d'assurer un apport suffisant de cette espèce chimique durant la croissance du film. L'effet du couple température/pression a été exploré de manière systématique, dans la gamme 400 - 850°C (valeur limite compte tenu du mode de chauffage utilisé) et pour des pressions variant de 10^{-2} à 0,5 Torr. Le rôle de l'atmosphère de refroidissement a été examiné, la pression de refroidissement variant de 22 Torr à la pression atmosphérique, de même que l'influence d'un recuit ex-situ.

Pour effectuer ces essais, la distance cible – substrat a été fixée à 40 mm, la fluence laser à 3 J/cm^2 et le taux de répétition du laser à 10 Hz. Cependant, et dans la mesure où ces paramètres peuvent conditionner la qualité des dépôts (notamment leur rugosité), une étude de leur influence a été effectuée dans une deuxième étape.

Plusieurs critères gouvernent le choix des substrats utilisés dans la réalisation des films, critères qui dépendent de l'orientation cristallographique recherchée et de l'application à laquelle sont destinés les films de LiNbO_3 . Dans un premier temps et afin de favoriser l'épitaxie, il est indispensable d'utiliser des substrats monocristallins et orientés de manière à présenter un désaccord minimal, dans le plan du substrat, avec les paramètres de maille du composé LiNbO_3 à la température de dépôt considérée.

L'accord des coefficients de dilatation entre substrat et couche déposée est également à prendre en compte, une trop grande différence pouvant entraîner des macrocontraintes et une fissuration de la couche, voire même un décollement du film.

Le troisième critère de choix découle des propriétés physiques du substrat considéré. Dans notre cas, le paramètre à prendre en compte est principalement son (ou ses) indice(s) de réfraction qui doit être inférieur à celui du niobate de lithium, ceci afin de pouvoir créer un guide d'onde. Le Δn doit donc être suffisamment élevé pour obtenir un bon confinement optique.

Le choix d'un substrat constitue évidemment un compromis entre ces différents critères.

Les substrats doivent également être de bonne qualité, c'est à dire :

- être d'une pureté chimique contrôlée (absence d'impuretés),
- présenter une qualité de polissage et une rugosité de surface optimum.

L'ensemble de ces considérations nous a conduit à choisir le saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <0001>) dont les caractéristiques sont décrites et comparées à celles du niobate de lithium dans le tableau ci-dessous.

| | Paramètres de maille (Å) | | Coef. de dilatation ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) (à 20°C) | | Indices de réfraction à $\lambda=632,8$ nm | |
|--------------------|--------------------------|--------|---|----------------------------|--|----------------|
| | a_H | c_H | $\alpha // \text{à } c$ | $\alpha \perp \text{à } c$ | ordinaire | extraordinaire |
| Saphir | 4,758 | 12,991 | $5,3 \cdot 10^{-6}$ | $4,5 \cdot 10^{-6}$ | 1,7654 | 1,7575 |
| Niobate de lithium | 5,149 | 13,862 | $2 \cdot 10^{-6}$ | $16,7 \cdot 10^{-6}$ | 2,2862 | 2,2025 |

Tableau II.3 : Principales caractéristiques du saphir et du niobate de lithium [10]

Le niobate de lithium et le saphir cristallisent tous les deux dans le système rhomboédrique.

Le désaccord de maille entre le saphir et le niobate de lithium voisin de 8% dans le plan du substrat, c'est à dire selon la direction a (ou b), est a priori défavorable à l'épitaxie : cependant, l'utilisation de ce substrat conduit à de bons dépôts comme le montrent les résultats obtenus par différents auteurs (tableaux II.1 et II.2).

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la nature de la cible sur les propriétés des films déposés. Pour cela, nous avons utilisé trois types de cibles :

- des cibles frittés,
- des cibles frittées fortement densifiées (société CERACTM, 91% de la densité théorique),
- des cibles monocristallines (société ACM, orientation <0001>).

Le tableau II.4 résume les conditions expérimentales employées pour la réalisation des couches minces de niobate de lithium.

| | |
|------------------------------------|--|
| Cible | Frittée Frittée et fortement densifiée Monocristalline |
| Substrat | Saphir (0001) |
| Température du substrat | 400 – 850°C |
| Pression d'oxygène dans l'enceinte | 10^{-2} – 0,5 Torr |
| Fluence laser | 0,7 – 6 J/cm ² |
| Taux de répétition du laser | 5 ou 10 Hz |
| Distance cible-substrat | 30 – 50 mm |
| Refroidissement sous oxygène | - 22, 75, 225 Torr et pression atmosphérique - naturel - avec un palier en température |
| Recuit ex-situ | Atmosphère : oxygène Pression : 375 Torr – Temp. : 850°C |

Tableau II.4 : Paramètres de dépôt et de recuit

II.1.4. Procédure de réalisation

II.1.4.1. Fabrication des cibles

L'utilisation de cibles de bonne qualité est une condition nécessaire à la réalisation des couches minces.

Les cibles de niobate de lithium sont réalisées par frittage naturel selon le protocole suivant :

La première étape consiste en un broyage intense (1 à 2 heures) de la poudre de niobate de lithium à l'aide d'un broyeur planétaire dans un mortier en agate. Le broyage a lieu en présence d'acétone.

Après séchage, la poudre, dans laquelle on a incorporé un mélange liant-plastifiant (polyéthylène glycol et alcool polyvinylique), est mise sous forme de pastilles cylindriques (diamètre : 20 mm, épaisseur : 5 mm) par pressage uniaxial (100 MPa) dans un moule en acier.

Les pastilles obtenues sont ensuite frittées à l'air entre 1100 et 1150°C pendant 4 heures.

Les cibles ainsi conçues possèdent une masse volumique égale à environ 85% de la masse volumique théorique (4,644 g/cm³) soit 3,92 g/cm³.

Lors des premières expériences, les cibles ont été analysées du point de vue de leur composition par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.), et sur le plan cristallographique par diffraction des rayons X.

II.1.4.2. Nettoyage des substrats

Avant introduction dans l'enceinte, les substrats sont nettoyés suivant une procédure établie et invariable qui permet d'éliminer l'essentiel des pollutions de surface (graisses, poussières, etc...), soit :

- un bain de trichloréthylène de 5 min au bain-marie (~40°C) et sous ultrasons,
- un bain d'acétone de 5 min au bain-marie (~40°C) et sous ultrasons,
- un bain d'alcool dénaturé à 95°C au bain-marie (~40°C) et sous ultrasons.

Les substrats sont ensuite séchés et nettoyés individuellement avec du papier optique et de l'alcool avant d'être mis à l'abri des poussières dans une boîte hermétique. Régulièrement, l'état de surface des substrats est vérifié au microscope optique afin de vérifier l'absence de poussières. Les échantillons sont à nouveau nettoyés à l'alcool avant d'être placés dans l'enceinte.

Le substrat est plaqué sur le porte-échantillon où il est maintenu par deux pattes en acier inoxydable dont une pourvue d'un décrochement permettant d'obtenir une marche au niveau du dépôt afin d'en mesurer l'épaisseur. Le porte-échantillon est lui-même fixé par deux autres pattes sur l'élément chauffant.

L'ensemble supportant l'élément chauffant permet un ajustement de la distance cible-substrat de 20 à 60 mm ; celle-ci est généralement réglée à 40 mm. Ensuite, l'enceinte est mise sous vide jusqu'à une pression de 10^{-6} Torr ce qui correspond à une dizaine d'heures de pompage.

II.1.4.3. Réalisation des dépôts

- Chauffage du substrat

Le chauffage du substrat est assuré par un élément chauffant de type résistif pouvant atteindre une température de 850°C. La régulation est assurée par un régulateur de marque Vulcanic type 30880. La température du substrat est estimée par l'intermédiaire d'un thermocouple de type K

(-200°C – 1000°C) placé dans l'élément chauffant à l'arrière du porte-échantillon. La montée en température s'effectue sous vide afin d'assurer dans un premier temps le dégazage du substrat.

- Mise en route du laser

Pendant cette période de préchauffage du substrat, le laser est mis en route pendant une heure (le faisceau étant bloqué avant l'entrée dans l'enceinte) afin de stabiliser autant que possible l'énergie par impulsion.

- Introduction du gaz

Lorsque la température de dépôt désirée est atteinte, le pompage secondaire est coupé, la pompe auxiliaire, pourvue d'une huile adaptée au pompage de l'oxygène, est mise en route ; elle permet un renouvellement du gaz dans l'enceinte. L'introduction de l'oxygène dans l'enceinte est alors effectuée jusqu'à la pression voulue par l'intermédiaire d'une vanne. Puis, on ajuste le débit d'entrée du gaz afin d'obtenir une pression constante.

- Le dépôt

Lorsque la température, la pression et l'énergie en sortie du laser sont stables (soit après 1h30 environ), le faisceau laser Nd:YAG à 355 nm est envoyé sur la cible avec un taux de répétition de 10 Hz.

Le panache, créé lors de l'interaction, est constitué d'une tâche brillante au niveau de la cible, puis il croît sous la forme d'un cône de couleur bleue. Ses caractéristiques, forme, couleur, dimension et intensité, dépendent de la fluence laser et de la pression régnant dans l'enceinte.

La durée standard de dépôt de 5 minutes conduit, dans les conditions usuelles, à des films de 0,5 µm d'épaisseur en moyenne (soit un « taux » de croissance de l'ordre de ~0,17 nm par impulsion).

Pendant la phase dépôt, le processus d'ablation est interrompu quelques secondes au bout de 3 minutes afin de vérifier, et le cas échéant de réajuster en réglant le doubleur et le tripleur, l'énergie en sortie du laser. Cet arrêt est susceptible de modifier la qualité des dépôts mais dans des proportions moindres qu'une baisse importante de la fluence (> 10%), c'est pourquoi il est systématique et réalisé dans les mêmes conditions à chaque dépôt afin que ces derniers puissent être comparés en s'affranchissant de ce problème.

- Refroidissement

A la fin du dépôt, l'enceinte est isolée de son groupe de pompage. L'oxygène est introduit en résiduel jusqu'à la pression de refroidissement choisie. Puis, le chauffage du substrat est coupé et l'échantillon refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante pendant 2 à 3 heures environ.

Dès la fin de l'étape de refroidissement, l'échantillon est extrait de l'enceinte. Il est alors systématiquement caractérisé d'abord par son épaisseur, puis par diffraction des rayons X, enfin par les autres moyens de caractérisations et d'analyses. Ensuite, il subit une opération post-dépôt (recuit ex situ) et est de nouveau caractérisé.

II.1.5. Moyens de caractérisation

Les résultats concernant la caractérisation des films sont présentés dans le paragraphe suivant.

L'épaisseur et la rugosité sont mesurées à l'aide d'un profilomètre, la composition chimique est déterminée par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.), l'organisation cristalline est étudiée en diffraction des rayons X et les états de surface sont mis en évidence par des clichés obtenus au microscope électronique à balayage (M.E.B.).

Ce paragraphe va permettre de rappeler le principe des techniques d'analyse ainsi que leur résolution et leurs limites.

II.1.5.1. La Profilométrie

La mesure de l'épaisseur des dépôts se fait à l'aide du profilomètre « Dektak IIA ». La gamme de mesure de cet appareil est de 5 Å à 65,5 µm avec une résolution verticale maximale de 5 Å et une longueur de balayage de 50 µm à 30 mm. Il est doté d'un microprocesseur qui contrôle la mesure en gérant le déplacement de l'échantillon sous un stylet à pointe diamantée. Les déplacements verticaux du stylet, qui correspondent au profil de l'échantillon, sont traduits en tensions électriques par un transformateur différentiel. Un convertisseur analogique-numérique permet de stocker ces résultats dans la mémoire de l'appareil.

Les informations enregistrées sont visualisées sur l'écran vidéo de la console et peuvent être manipulées. Cet appareil est doté d'une interface RS 232 qui permet d'imprimer le profil obtenu.

II.1.5.2. La spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

L'analyse R.B.S. est une méthode non destructive qui permet de doser les différents éléments chimiques présents dans un échantillon et de déterminer l'évolution de leur concentration en profondeur.

Le R.B.S. repose sur un principe simple qui est celui de la collision élastique entre deux particules. L'échantillon est soumis à un faisceau d'ions monocinétiques (He^+) qui interagissent avec le champ coulombien des noyaux. Les ions rétrodiffusés sont collectés et analysés selon leur énergie après la collision qui dépend de l'atome avec lequel ils ont subi cette collision.

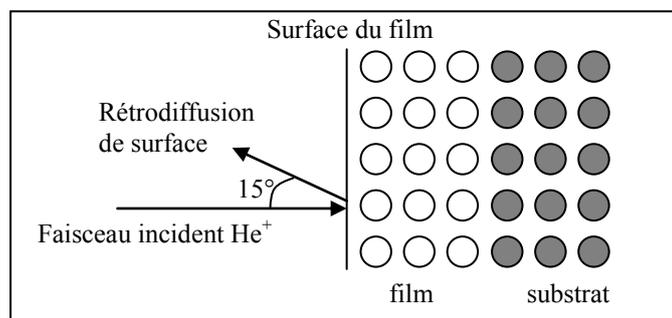


Figure II. 3 : interaction entre le faisceau incident et le film

L'énergie des particules détectées peut se calculer grâce aux lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement (par une formule de Rutherford) qui traduisent que les collisions sont de nature élastique. Elle dépend de la masse des atomes diffusants et de la profondeur des atomes ayant provoqué cette diffusion. Pour une énergie initiale donnée et, connaissant l'énergie des particules rétrodiffusées, on peut donc remonter à l'élément atomique diffusant.

Les résultats de l'analyse R.B.S. se présentent sous forme de spectres en énergie des particules rétrodiffusées. Pour obtenir les informations quantitatives, il est nécessaire de décomposer ces spectres à l'aide du logiciel informatique RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program).

Une des limites de cette analyse est la nécessité pour le traitement des données, de construire un modèle de l'échantillon étudié : il faut faire différentes hypothèses sur la répartition des éléments en profondeur de manière à simuler le spectre expérimental. Par modifications successives des paramètres introduits pour la simulation (concentrations des éléments à la surface, lois de variation avec la profondeur,...), on tente d'adapter le mieux possible le modèle à l'expérience.

II.1.5.3. Etude microstructurale par diffraction des rayons X

II.1.5.3.1. Mise en évidence de l'orientation cristallographique en mode symétrique

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein d'un matériau.

La technique de diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité d'un faisceau de rayons X diffracté par un échantillon cristallin. Dans le cas où les dépôts sont cristallisés, il est possible de déduire des diagrammes obtenus, la texture des couches.

Les analyses sont effectuées sur un diffractomètre à deux cercles de type Siemens D5000 équipé d'un goniomètre à compteur et fonctionnant sur le principe classique θ - 2θ (géométrie de Bragg-Brentano).

La source de rayons X est un tube à anticathode de cuivre. Le faisceau émis est polychromatique et la sélection du seul doublet K_{α} du cuivre est assurée par un monochromateur arrière en graphite.

Le faisceau est mis en forme au moyen de fentes de Soller limitant sa divergence horizontale, et de trois diaphragmes, limitant sa divergence verticale. Le schéma de principe, simplifié, est représenté par la figure II.4.

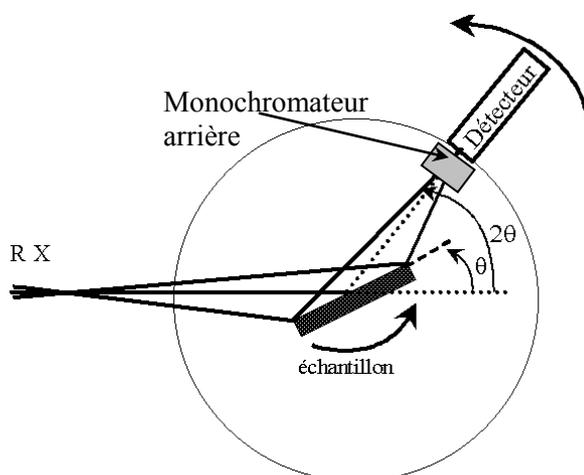


Figure II.4 : schéma de principe du diffractomètre.

L'échantillon à analyser et le détecteur sont animés d'un mouvement de rotation, alors que la source de rayons X est fixe. Lorsque le premier se déplace d'un angle θ , le second se déplace de 2θ et détecte les rayons X diffractés par tous les plans parallèles à la surface. Pour caractériser nos dépôts, le détecteur effectue une rotation de 75 degrés (entre 15° et 90°).

La détermination de l'angle θ et sa comparaison avec les valeurs données par la fiche JCPDS du niobate de lithium permettent d'identifier les familles de plans qui diffractent. Ces familles de plans sont repérés par les indices de Miller (h,k,l). Il correspond à chaque famille de plans une distance interréticulaire d_{hkl} qui est telle que :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

où θ est l'angle de diffraction,
 λ , la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident issu de l'anti-cathode de cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ correspondant au doublet $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ du cuivre),
 n est un entier.

II.1.5.3.2. Mesure de l'orientation cristallographique et caractérisation microstructurale de couches épitaxiées

II.1.5.3.2.1. Description du dispositif expérimental

Le dispositif de caractérisation par diffraction des rayons X utilisé est un montage prototype dédié à la caractérisation microstructurale des couches minces [11-13] et d'échantillons polycristallins nanostructurés [14-15]. Il a été développé au sein du laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS) par M. R. Guinebretière.

La figure ci-dessous (figure II.5) donne un descriptif schématique de ce montage.

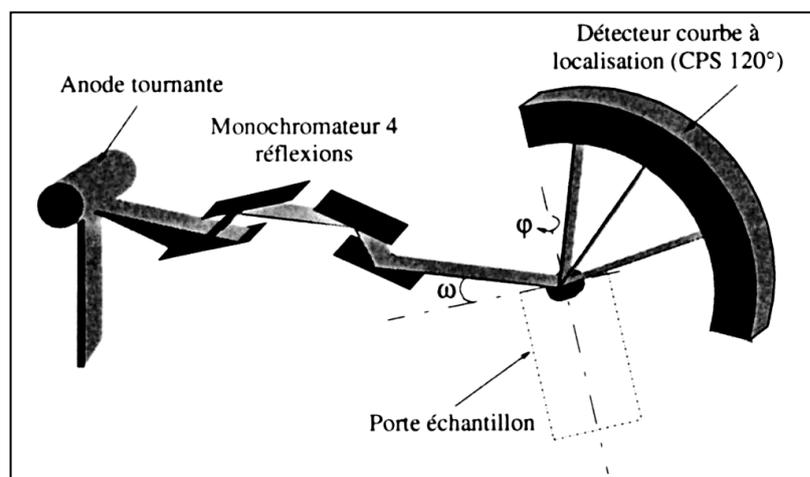


Figure II.5 : Dispositif de caractérisation par diffraction des rayons X appliqué aux couches minces

Il se décompose en trois parties distinctes : le faisceau de rayons X incident, le porte-échantillon et le détecteur, dont les caractéristiques ont un impact sur la méthode et la qualité de la mesure. L'ensemble du porte-échantillon se trouve à l'intérieur d'une enceinte sous un vide primaire qui permet de limiter la diffusion par l'air des faisceaux X incidents et diffractés.

II.1.5.3.2.1.1. Le faisceau de rayons X

Le faisceau de rayons X incident est généré par bombardement électronique d'une anode tournante en cuivre d'une puissance de 6 kW. Un monochromateur à quatre réflexions constitué de deux cristaux de germanium (220) permet de filtrer la source de rayons X et de ne sélectionner que la raie $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$). On obtient ainsi une forte collimation ($\Delta\theta = 12''$) et un faisceau extrêmement monochromatique ($\Delta\lambda/\lambda = 1,4 \cdot 10^{-4}$).

A la sortie du monochromateur, le faisceau a une section rectangulaire dont les dimensions sont de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur et 5 mm de large.

II.1.5.3.2.1.2. Le porte-échantillon 5 axes

Le dessin ci-dessous (figure II.6) donne une vue schématique de ce porte-échantillon.

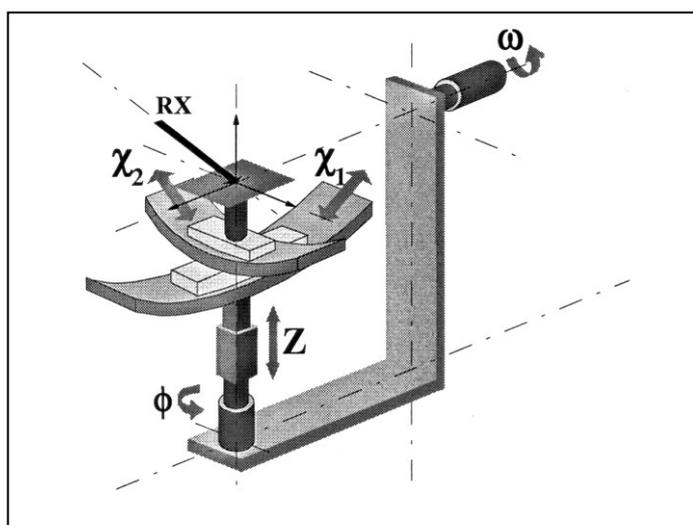


Figure II.6 : Vue schématique du porte-échantillon 5 axes

Le porte-substrat est pourvu de 4 rotations et d'une translation afin de permettre l'ajustement de l'échantillon et les diverses caractérisations.

L'axe Z permet d'amener la surface de l'échantillon étudié sur le point d'intersection de l'axe de la rotation ω et de la direction du faisceau incident.

Les berceaux χ_1 et χ_2 sont croisés de telle sorte qu'ils permettent d'orienter la normale à une famille de plans donnée, ou à la surface de l'échantillon, parallèlement à l'axe de la rotation ϕ .

Ce dernier permet l'acquisition de diagramme permettant de caractériser l'orientation de familles de plans par rapport à celles du substrat (ϕ -scan) en effectuant une rotation autour de son axe.

L'axe ω permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau par rapport aux familles de plans diffractants du matériau à étudier. Par exemple, pour un angle 2θ donné, la mesure de l'intensité diffractée pour des angles d'incidence autour de l'angle de Bragg permet d'évaluer la désorientation relative des cristaux constitutifs de la couche (Rocking Curve ou ω -scan).

II.1.5.3.2.1.3. Le détecteur

Le détecteur est un détecteur courbe à localisation, à gaz, (INEL CPS120) qui permet de collecter simultanément l'ensemble du signal de diffraction sur une ouverture de plus de 120° [16,17].

II.1.5.3.2.2. Les différentes méthodes de caractérisations et les résultats associés

II.1.5.3.2.2.1. Préparation de l'échantillon à caractériser

L'échantillon à analyser est fixé sur un support de façon imparfaite. Avant d'effectuer une quelconque mesure, il est donc nécessaire de l'ajuster de telle sorte que la normale aux plans cristallins soit dans la position de Bragg pour un angle ϕ quelconque.

Ces réglages sont effectués par la translation Z et les berceaux χ_1 et χ_2 et nécessitent une étude toute particulière.

Afin de relier mathématiquement l'axe du faisceau de R.X. incident avec les plans diffractants, on définit 5 repères orthonormés associant de proche en proche toutes les rotations et translations constitutives du montage. Ensuite, on décrit les matrices de passage entre ces différents repères ce qui permet d'établir une relation entre l'angle de Bragg d'une famille de plans et les angles ω , Φ , χ_1 , χ_2 , θ . La résolution de cette équation permet d'exprimer l'angle de rotation ω en fonction des autres paramètres ($\omega = f(\phi, \chi_1, \chi_2, \theta)$ où θ correspond à l'angle de Bragg). A partir de

cette relation, la méthode de positionnement est la suivante : on place l'échantillon sur le porte-échantillon avec des valeurs quelconques de χ_1 et χ_2 . Pour plusieurs valeurs de Φ couvrants un demi-cercle, l'angle ω est ajusté de façon que la famille de plans choisie du monocristal diffracte avec une intensité maximale. A partir des couples (ϕ, ω) , on obtient aisément les valeurs de χ_1^0 et χ_2^0 à l'aide d'un affinement des moindres carrés [18].

II.1.5.3.2.2.2. La Rocking Curve

Cette technique est appliquée tant aux substrats qu'aux couches minces afin de corrélérer les informations obtenues pour les deux matériaux. Elle permet de déterminer la distribution angulaire des cristallites possédant une orientation définie autour de la normale à une famille de plans donnée. Elle permet également d'évaluer la mosaïcité du substrat.

Une telle mesure n'est utile que si le diffractogramme $\theta/2\theta$ révèle un fort effet de texture. Dans le cas contraire (échantillon non orienté), la distribution d'intensité associée à une famille de plans s'étend sur l'ensemble du réseau réciproque et la mesure de la "Rocking Curve" ne présente aucun intérêt.

Si l'on considère un faisceau de rayons X parfaitement monochromatique et parallèle irradiant un cristal parfait, la "Rocking Curve" idéale s'apparente, en première approximation, à un pic de Dirac puisque tous les cristallites diffractent en même temps pour un angle précis dicté par la loi de Bragg.

Dans le cas d'un cristal de mosaïcité non nulle (figure II.7), la variation de l'angle ω autour de la position de diffraction révèle la présence de cristaux légèrement désorientés diffractant à un angle voisin de ω . La largeur de la plage angulaire pour laquelle on observe une intensité diffractée à l'angle 2θ considéré traduit directement la désorientation des cristaux constitutifs de la couche. La désorientation relative des cristaux s'évalue par la détermination de la largeur à mi-hauteur du signal mesuré (figure II.8).

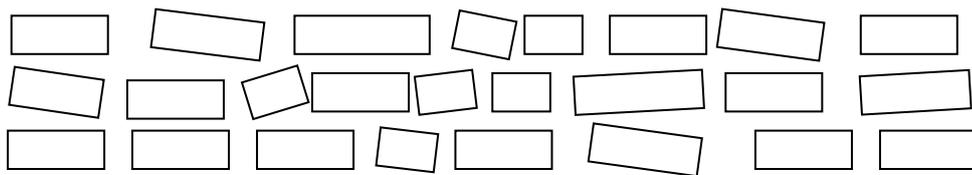


Figure II.7 : Structure schématique d'un cristal à mosaïcité non nulle

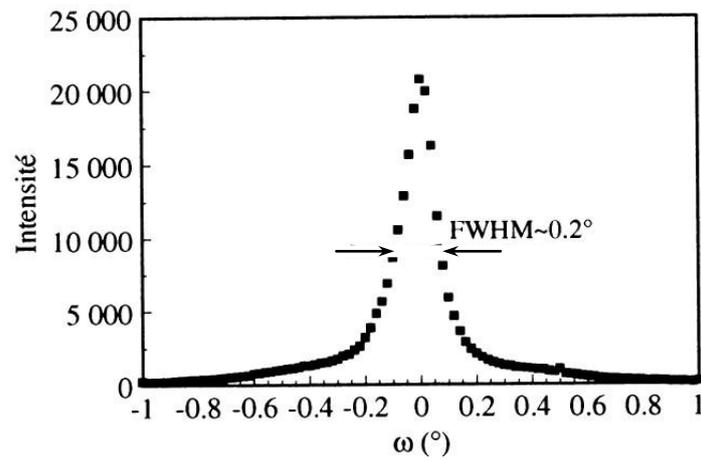


Figure II.8 : Exemple de "rocking curve" pour des cristaux de zirconne [20]

II.1.5.3.2.2.3. Le " ϕ -scan"

L'étude réalisée par "rocking curve" permet d'affirmer que les cristaux ont tous une orientation normale similaire avec une certaine mosaïcité ; mais ce type de caractérisation ne permet pas de donner l'orientation dans le plan de l'interface des cristaux constitutifs de la couche par rapport au substrat ; celle-ci est déterminée au moyen de " ϕ -scans".

Dans cette configuration, l'angle ω est fixé à une valeur donnée de telle façon qu'une famille de plans (hkl), non parallèle au plan d'interface, diffracte. On effectue, dans un premier temps, un Φ -scan sur le substrat afin de fixer une origine sur le domaine angulaire parcouru par l'angle Φ .

La détermination d'une part du parallélisme entre une famille de plans de la couche et une famille de plans du substrat, effectué par une "rocking curve" de ces plans et d'autre part de l'orientation dans le plan étudié par ϕ -scan, permet de définir complètement les relations d'épitaxie entre une couche et son support.

II.1.5.3.2.2.4. La cartographie du réseau réciproque

Ce type de mesure a été initialement développé pour les monocristaux. En effet, pour que cette mesure puisse être exploitée, le matériau doit être de bonne qualité afin que l'intensité diffractée soit suffisamment concentrée, c'est à dire que le nœud exploré ne soit pas trop étendu, donc qu'il montre une faible dispersion de l'orientation des familles de plans étudiées.

Cette technique a ensuite été étendue à la caractérisation des couches de très bonnes qualités cristallines [19].

Son principe consiste à mesurer l'ensemble de la distribution d'intensité au sein du nœud du réseau réciproque associé à une famille de plans choisie (figure II.9). C'est une mesure complète, tridimensionnelle, de l'ensemble de l'intensité diffractée par une famille de plans donnée.

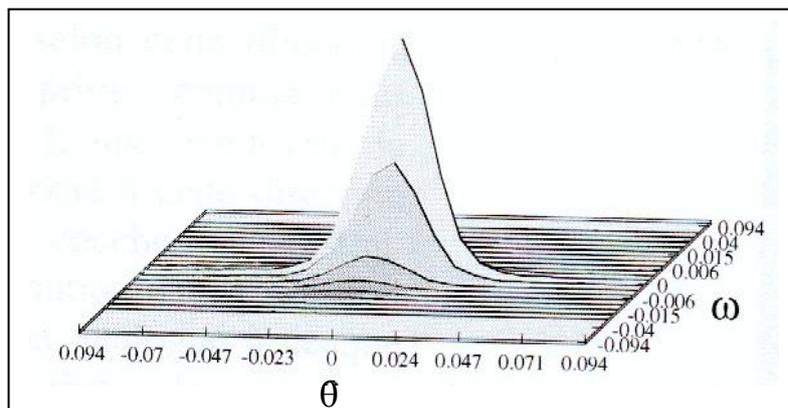


Figure II.9 : Evolution de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence pour un échantillon de silicium [20].

Celle-ci est mesurée autour de 2θ pour chaque angle ω et reportée sur une carte $I = f(\omega, 2\theta)$ qui est ensuite convertie dans les unités du réseau réciproque en traçant les distributions d'intensité selon les axes q_z et q_x , respectivement les composantes normale et dans le plan du vecteur de diffusion (figure II.10).

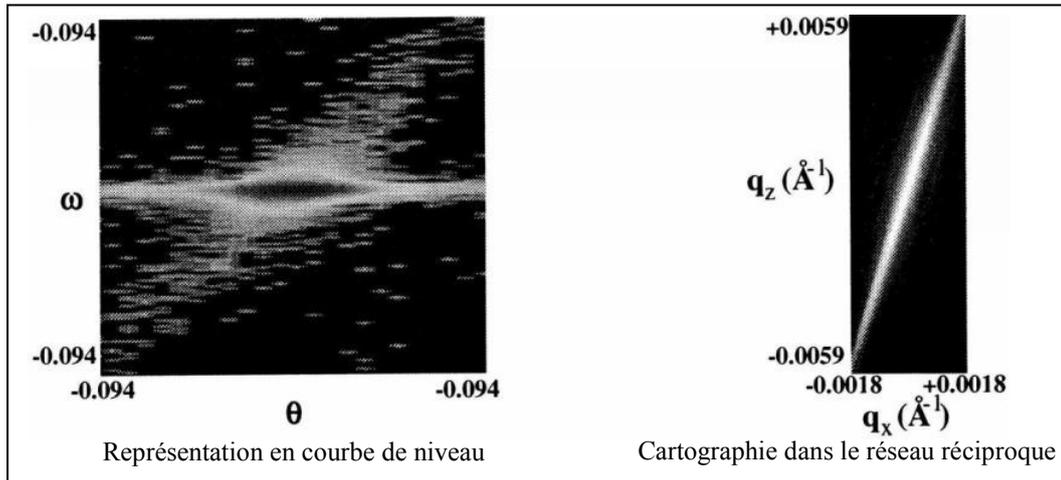


Figure II.10 : Exemple de mesure complète de l'intensité diffractée retranscrite dans les coordonnées du réseau réciproque (échantillon de silicium) [20]

C'est une mesure complète de l'intensité diffractée associée à une famille de plan donnée. Elle permet d'évaluer les paramètres microstructuraux de la couche étudiée aussi bien dans le sens de l'épaisseur de la couche que dans le plan de l'interface couche-substrat [21].

Les informations dans la direction normale à l'interface sont obtenues en analysant les sections parallèlement à q_z (θ - 2θ scan ou ω -scan) tandis que les caractéristiques dans le plan de l'interface sont évaluées à partir de sections parallèlement à q_x (ω -scan).

L'élargissement de cette courbe (ω -scan, coupe selon q_x) traduit la désorientation relative des cristaux. La mesure de la largeur de cette distribution donne donc une estimation de cette mosaïcité.

Cette mesure peut aussi être obtenue par "rocking curve" mais cette dernière inclut une petite contribution de la composante selon q_z et est donc moins précise.

La cartographie du réseau réciproque permet d'obtenir des informations quantitatives sur la microstructure de la couche qui diffracte.

II.1.5.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage que nous avons utilisé est un Philips XL 20.

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon est représentée de façon schématique sur la figure suivante :

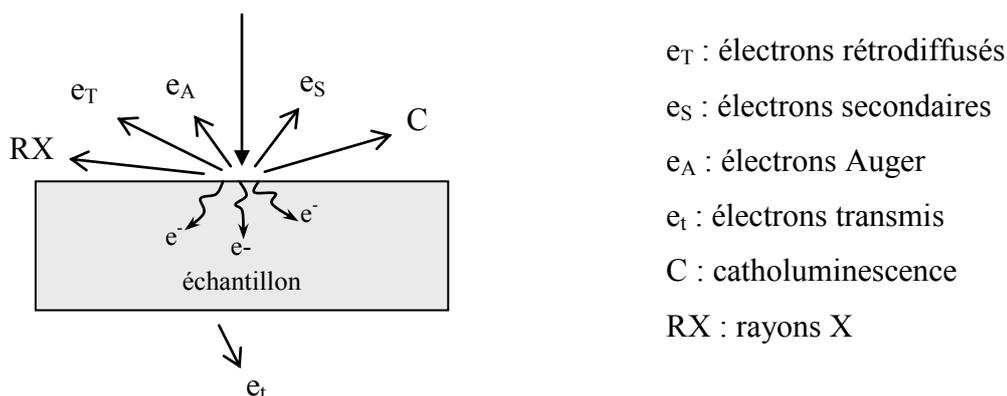


Figure II.11 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques.

Pour obtenir une image, on utilise les électrons secondaires ou encore les électrons rétrodiffusés.

II.2. Caractérisation des films

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de ce chapitre, l'objectif de cette étude est l'élaboration de couches minces de niobate de lithium LiNbO_3 orientées (00 ℓ), c'est à dire d'axe cristallin c perpendiculaire à la surface du substrat de saphir, présentant de « bonnes » propriétés optiques.

Nous nous sommes donc attachés à la recherche de corrélations entre les caractéristiques des films déposés et les conditions d'élaboration qui concernent à la fois l'interaction laser-cible, le transport des espèces dans le panache plasma et la croissance du film proprement dite.

Un des paramètres importants pour la fabrication de guide d'onde optique est la rugosité de surface qui doit être la plus faible possible afin de limiter les pertes optiques à la surface de la couche et permettre ainsi le guidage. L'ordre de grandeur considéré comme raisonnable est une rugosité de surface voisine de $\lambda/20$ soit ~ 30 nm pour une longueur d'onde de 632,8 nm et ~ 80 nm pour une longueur d'onde de 1550 nm.

Les premières caractérisations ont donc consisté à évaluer, à l'aide d'un profilomètre Dektak IIa, l'épaisseur et la rugosité des films en fonction des différents paramètres expérimentaux.

II.2.1. Evolution de la vitesse de dépôt et de la rugosité des films en fonction des différents paramètres de dépôt

II.2.1.1. Influence de la température de dépôt

Nous avons déterminé l'évolution, avec la température du substrat, de l'épaisseur et de la rugosité de films réalisés dans les conditions expérimentales suivantes :

- durée du dépôt : 5 minutes,
- distance cible-substrat : 40 mm,
- pression d'oxygène : 0,1 Torr,
- fluence laser : 3 J/cm^2 ,
- taux de répétition du laser : 10 Hz.

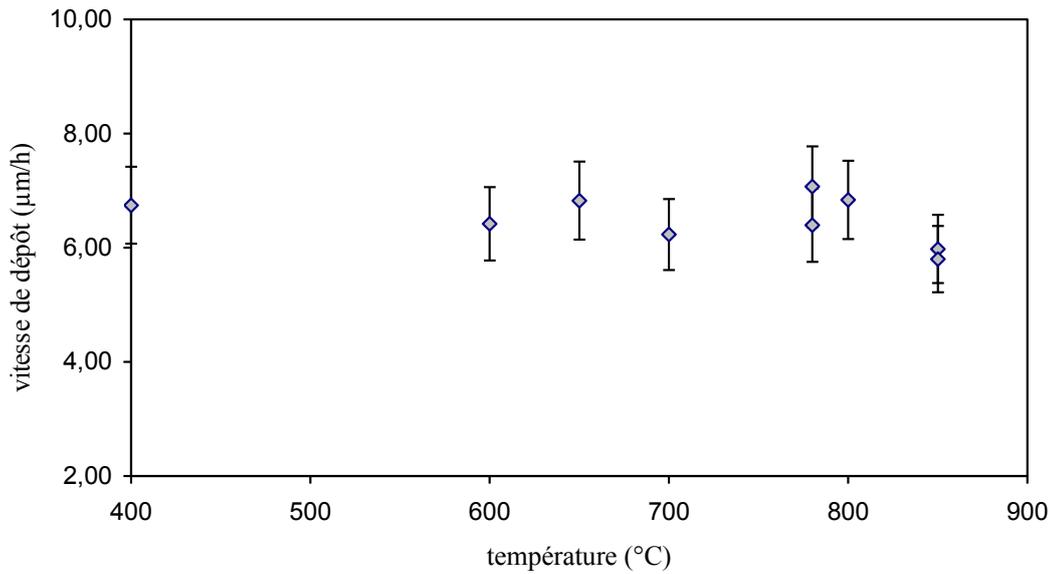


Figure II.12 : Variation de la vitesse de dépôt avec la température

Sur la figure II.12, on constate que la température du substrat n'a aucune influence sur la vitesse de dépôt : en effet, les faibles variations de la vitesse de dépôt sur la plage de température étudiée résultent de fluctuations de l'énergie du laser au cours de la manipulation (de l'ordre de 10% en moyenne).

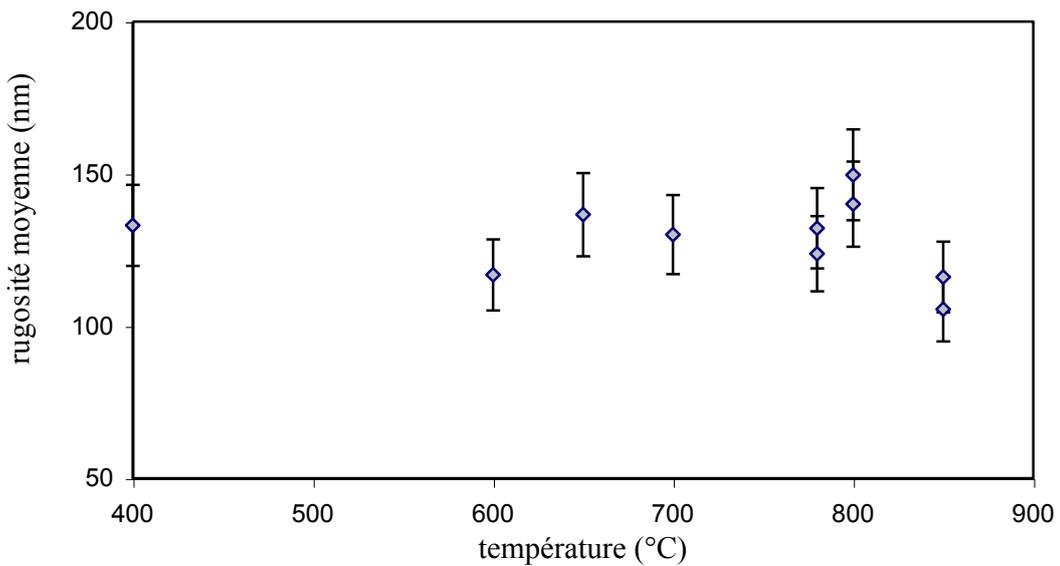


Figure II.13 : Variation de la rugosité moyenne des dépôts avec la température

La figure II.13 représente l'évolution de la valeur moyenne de la rugosité par rapport au plan de l'échantillon en fonction de la température du dépôt.

On constate immédiatement que les valeurs des rugosités obtenues sont largement supérieures à la limite admissible pour obtenir un bon guidage. Plusieurs paramètres sont susceptibles d'influer sur la rugosité de surface :

- *la longueur d'onde du laser* : différents processus sont susceptibles d'intervenir lors de l'interaction d'un rayonnement laser avec un matériau, dépendant à la fois du matériau et de ses caractéristiques, mais aussi du rayonnement utilisé (longueur d'onde, fluence). Suivant la nature et la séquence des processus électroniques mis en jeu, on pourra obtenir soit une interaction de type thermique (ex. : interaction laser CO₂ (10,6 μm) – métal), soit une interaction de type non-thermique [22] (l'exemple le plus connu étant l'ablation de polymères par un laser U.V.), soit un mélange des deux ce qui est le cas le plus fréquent dans la pratique.

Une interaction de type thermique se traduit par l'existence d'une zone fondue en surface de la cible durant le processus d'ablation laser. C'est cette zone fondue qui est à l'origine de l'éjection de gouttelettes liquides de la cible qui viennent se déposer à la surface des dépôts et entraîner une rugosité importante de ceux-ci. Les images obtenues avec le microscope électronique à balayage (cf. § III.4) confirment que la densité de gouttelettes sur nos échantillons est importante.

- *la pression d'oxygène,*
- *la distance cible-substrat,*
- *la nature de la cible.*

L'étude de leur influence sur la rugosité de surface sera présentée dans les paragraphes suivants.

La figure II.13 met en évidence une légère diminution de la rugosité des films pour une température du substrat supérieure à 700°C ; néanmoins, les valeurs obtenues restent largement au-dessus du seuil tolérable pour avoir un bon guidage optique. Cette baisse de la rugosité est liée à une augmentation de la mobilité des particules qui se déposent. Lorsque la température du substrat augmente, les atomes ou molécules diffusent plus facilement en surface et en volume ce qui entraîne un état de surface plus lisse et donc une rugosité moindre des dépôts.

II.2.1.2. Influence de la pression en oxygène

Comme différentes études antérieures l'ont montré [23], la pression d'oxygène joue un rôle important sur les caractéristiques (forme, composition) du panache plasma créé lors de l'interaction du laser sur la cible. Afin de connaître l'influence de ce paramètre sur les propriétés des dépôts, nous avons réalisé plusieurs échantillons pour différentes pressions d'oxygène. Leurs conditions d'élaboration sont les suivantes :

- durée du dépôt : 5 minutes,
- distance cible-substrat : 40 mm,
- température du substrat : 800°C,
- fluence laser : 3 J/cm²,
- taux de répétition du laser : 10 Hz.

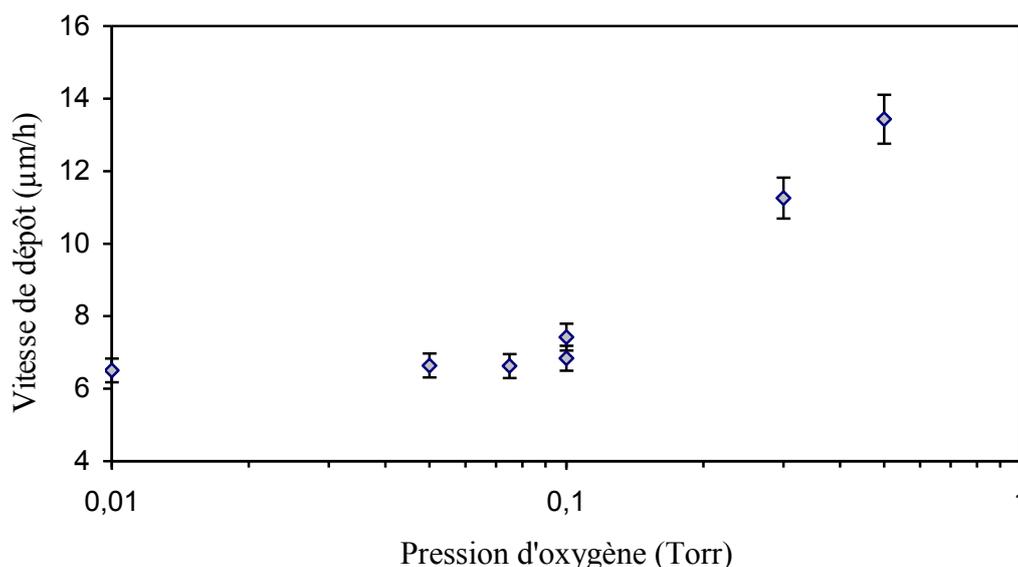


Figure II.14 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression d'oxygène

On constate (figure II.14) que la vitesse de dépôt augmente avec la pression d'oxygène dans la gamme de pression étudiée. Cela résulte de la variation de la géométrie du panache plasma [24] : la plume qui se développe à partir de la cible sous la forme d'un cône à 10⁻² Torr se retrouve confinée, à 0,4 Torr, par les molécules d'oxygène du gaz ambiant du fait des collisions avec les particules éjectées comme le schématise la figure II.15.

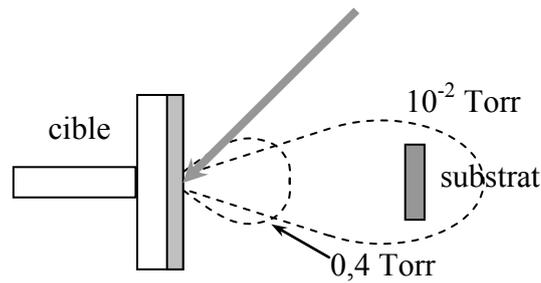


Figure II.15 : Confinement du panache en fonction de la pression

De ce fait, plus la pression d'oxygène sera élevée, plus la taille de la plume sera petite. Celle-ci étant corrélée à la distribution spatiale des espèces, il est possible de déduire une information qualitative sur la répartition de ces dernières. Ainsi, les substrats complètement plongés dans le panache à 10^{-2} Torr n'ont plus que leur zone centrale ($\sim 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$) exposée aux particules qui se déposent sous une pression de 0,4 Torr du fait du confinement du plasma et donc du resserrement de son angle d'ouverture.

Il s'ensuit une augmentation de l'épaisseur déposée lorsque la pression d'oxygène augmente et par conséquent une augmentation de la vitesse de dépôt.

Par ailleurs, des études par spectroscopie d'émission résolue en temps et spatialement du panache plasma [25] ont montré une réduction de la vitesse des particules éjectées de la cible lorsque la pression atteint une valeur supérieure ou de l'ordre de 0,075 Torr, du fait des collisions avec les molécules de gaz ambiant.

L'énergie cinétique des espèces qui arrivent sur le substrat est donc plus élevée lorsque la pression d'oxygène est plus faible, ce qui induit une diffusion plus importante des particules à la surface et donc une vitesse de dépôt moindre.

L'épaisseur n'étant pas identique pour les dépôts effectués à différentes pressions d'oxygène, nous avons suivi l'évolution du rapport $\frac{\text{rugosité}}{\text{épaisseur}}$ avec la pression (figure II.16).

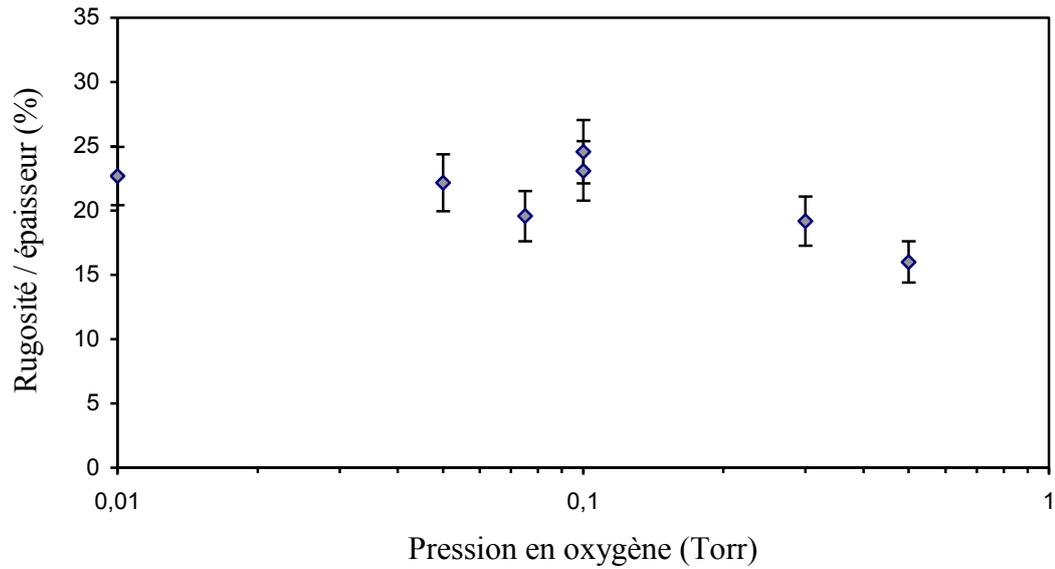


Figure II.16 : Variation du rapport rugosité/épaisseur en fonction de la pression d'oxygène

On observe une légère augmentation de ce rapport pour des valeurs de pressions inférieures ou égales à 0,1 Torr. Ceci peut s'expliquer par l'apparition d'une nouvelle phase [26], LiNb_3O_8 , en dessous de 0,1 Torr (cf. § II.2.3.3.2).

II.2.1.3. Influence de la distance cible – substrat

Sur la figure II.17, nous avons représenté l'évolution de la vitesse de dépôt avec la distance cible-substrat pour :

- une durée de dépôt de 5 minutes,
- une température du substrat de 800°C,
- une pression en oxygène de 0,1 Torr,
- une fluence laser égale à 3 J/cm²,
- un taux de répétition du laser de 10 Hz.

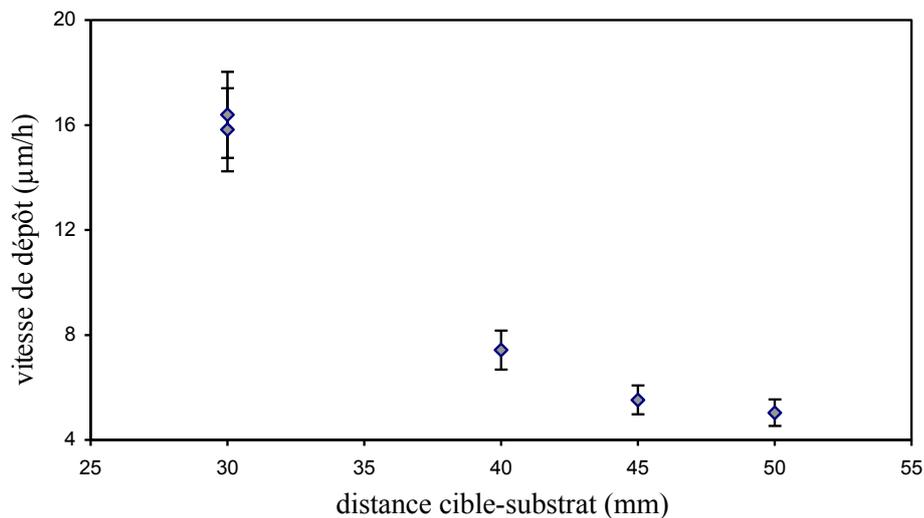


Figure II.17 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la distance cible-substrat

On observe une décroissance de la vitesse de dépôt lorsque la distance cible-substrat augmente.

A 0,1 Torr, les processus collisionnels entre les particules éjectées de la cible et les molécules d'oxygène sont nombreux dans le panache plasma. A cause de ces collisions, le plasma se développe plus lentement et se trouve comprimé par le gaz ambiant.

De ce fait, la hauteur atteinte à un même instant par le front du panache décroît très vite avec la pression ; d'autre part, pour une pression de 0,075 Torr, une hauteur limite de propagation semble exister et le plasma semble presque arrêté à quelques centimètres de la cible [27].

C'est la raison pour laquelle la vitesse de dépôt décroît très rapidement avec la distance cible-substrat au-delà de 30 mm.

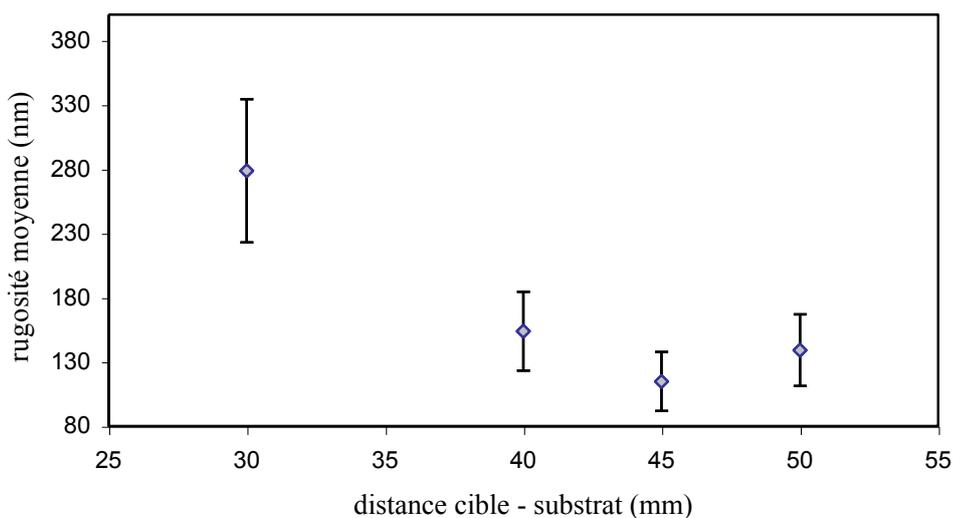


Figure II.18 : Variation de la rugosité moyenne en fonction de la distance cible-substrat

La figure II.18 représente l'évolution de la rugosité moyenne des films avec la distance cible-substrat (d). La courbe obtenue passe par un minimum pour $d = 45$ mm. Les valeurs élevées de la rugosité pour les faibles valeurs de d ($d \leq \sim 35$ mm) s'expliquent par une repulvérisation du lithium en surface due à une vitesse élevée des espèces du plasma. Il s'ensuit la formation de la phase déficiente en lithium LiNb_3O_8 (cf. § II.3.3.3) susceptible d'induire une augmentation de la rugosité [10].

Pour les fortes valeurs de d ($d \geq \sim 50$ mm), l'augmentation de la rugosité est liée à une mobilité moindre des espèces qui arrivent sur le substrat ; elles ont perdu de l'énergie au cours des collisions successives lors de leur trajet entre la cible et le substrat et atteignent ce dernier avec une énergie cinétique réduite.

II.2.2. Estimation de la composition des dépôts par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (R.B.S.)

Les analyses ont été effectuées par Monsieur J. Perrière dans le Groupe de Physique des Solides de l'Université Paris VII. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II.19.

Sa partie essentielle est un accélérateur de particules de type Van de Graff qui produit le faisceau d'ions. Un système d'aimants et de fentes permet de sélectionner une partie monoénergétique du faisceau. Ce dernier est ensuite dirigé dans l'enceinte d'analyse où règne un vide secondaire. Le porte-échantillon est placé au centre, le détecteur est relié au système d'acquisition de données.

Pour les films de niobate de lithium, l'irradiation s'effectue avec des particules α (^4He) d'énergie 2 MeV, ce qui correspond à une profondeur d'analyse de l'ordre de 1 μm (la profondeur maximum analysée est la profondeur d'où sont rétrodiffusées des particules α qui sont détectées avec une énergie quasi-nulle ; elle dépend de la nature du matériau).

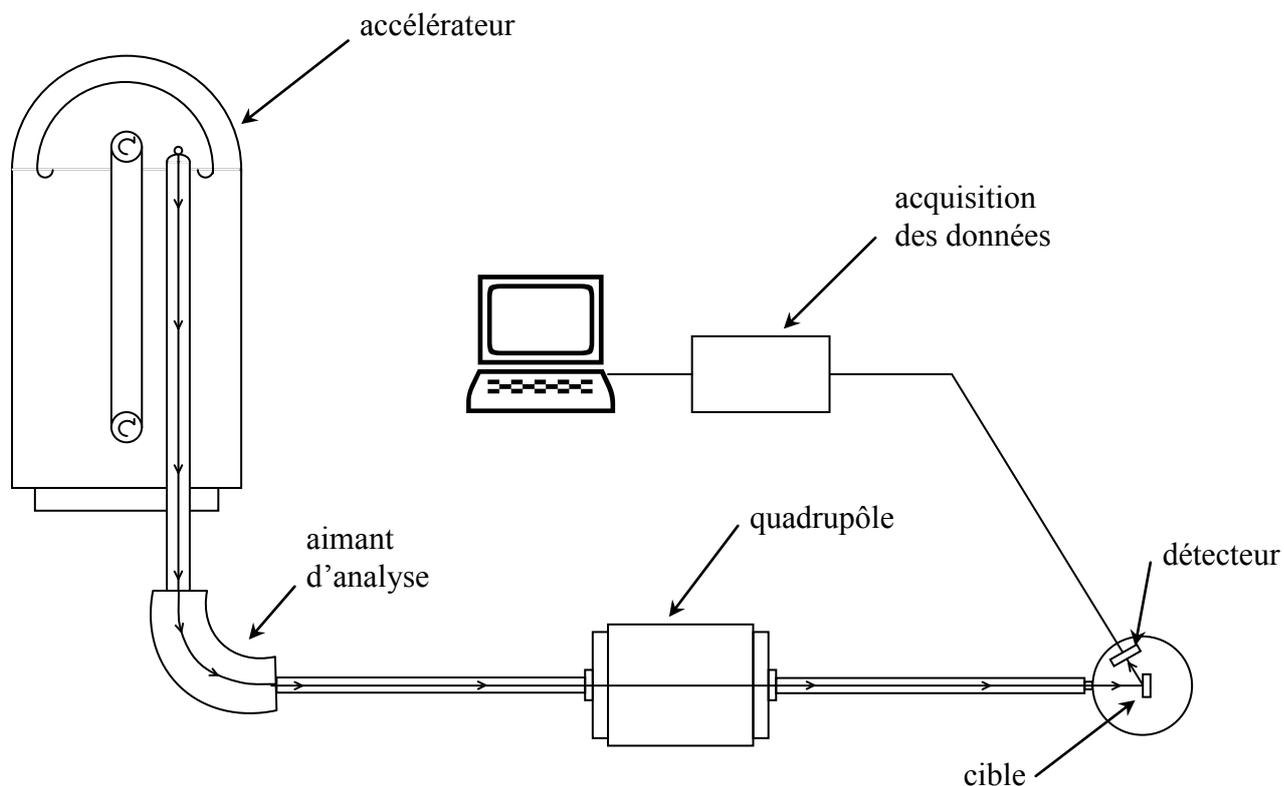


Figure II.19 : Dispositif expérimental

Les figures II.20 et II.21 représentent respectivement les spectres α obtenus avec une cible de niobate de lithium et un dépôt élaboré sur un substrat en saphir positionné à 40 mm de la cible et chauffé à une température de 800°C, sous une pression d'oxygène de 0,1 Torr.

Pour la cible, une bonne corrélation entre les points de mesure et la courbe théorique est obtenue avec la composition idéale $\text{Li}_1\text{Nb}_1\text{O}_3$. Cependant, et compte tenu de la faible masse des atomes de lithium, ceux-ci ne sont « visibles » en R.B.S. que par l'intermédiaire de leur pouvoir d'arrêt. Aussi, sans toucher au niobium, on peut diminuer la concentration en lithium (10 à 15 %) et augmenter celle en oxygène (3% environ) sans induire une grosse variation sur la courbe de simulation. La précision de la quantification dépend de la masse de l'élément.

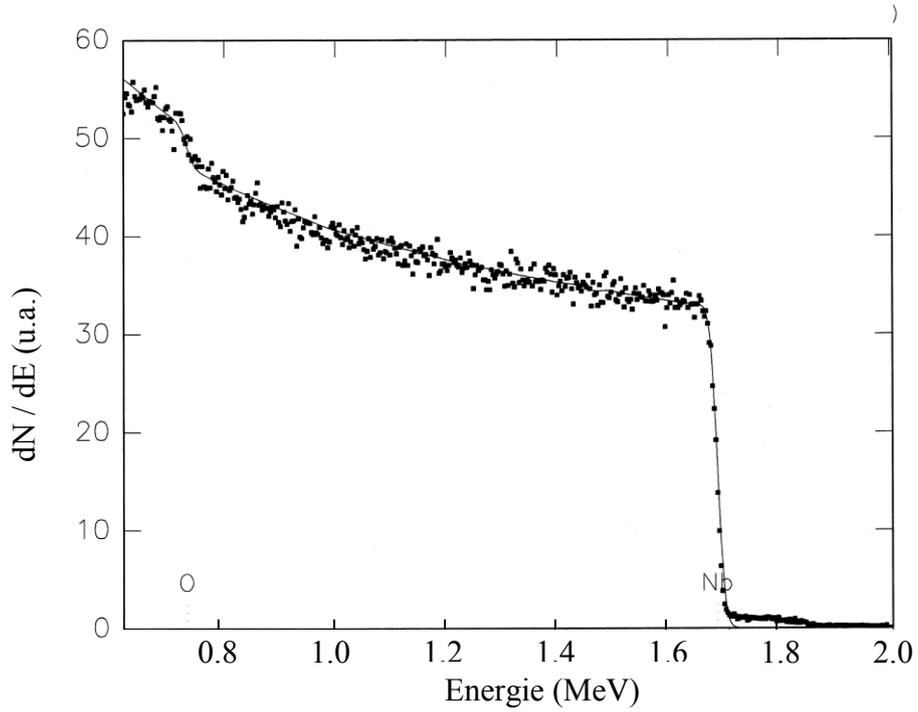


Figure II.20 : Spectre R.B.S. d'une cible de niobate de lithium

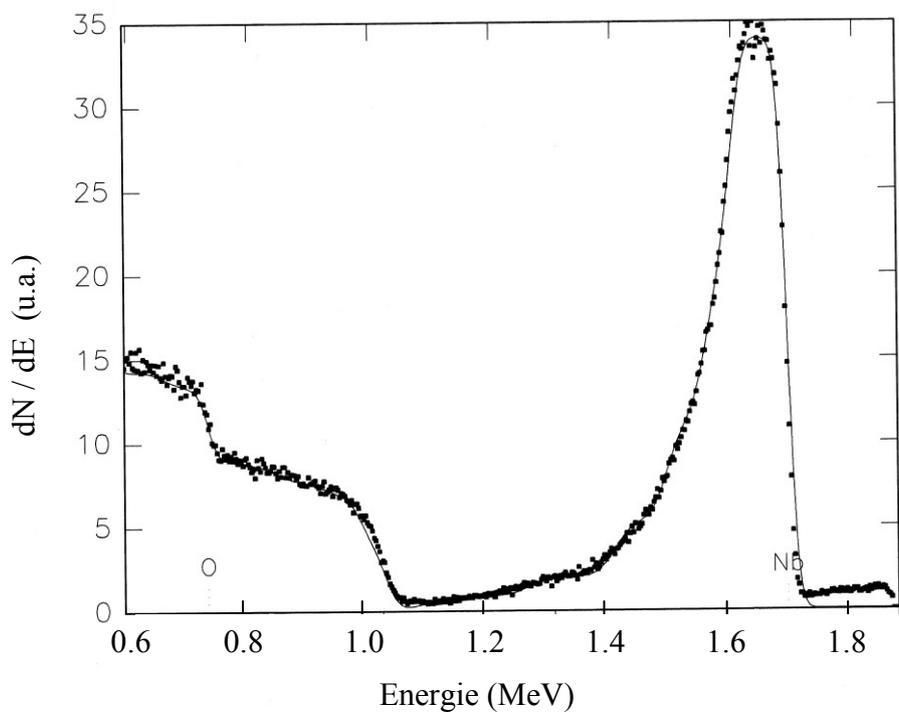


Figure II.21 : Spectre R.B.S. d'un dépôt de niobate de lithium sur saphir

Elle est très bonne pour le niobium, un peu moins pour l'oxygène et encore moins pour le lithium. Des informations quantitatives plus précises sur le lithium sont possibles en effectuant un dosage par réaction nucléaire (N.R.A.).

Pour le dépôt, la composition est estimée à $\text{Li}_{0,95}\text{Nb}_{1,05}\text{O}_3$ (avec la même remarque sur les concentrations en lithium et en oxygène) ce qui traduit une très légère déficience en lithium. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette perte en lithium :

- Température du substrat trop élevée,
- Processus collisionnels dans le panache plasma,
- Repulvérisation du film à la surface du substrat.

Il faut également noter que la rugosité du film pose un problème pour cette analyse, puisque les pouvoirs d'arrêts des ions sont tabulés pour les matériaux massifs. Pour une même perte d'énergie, les ions pénétreront en fait plus profondément dans un échantillon présentant une certaine rugosité à la surface. Il s'ensuit que toutes les particules α ne verront pas la même épaisseur de film, et par conséquent pour une même énergie de détection, des particules α auront « vu » des épaisseurs différentes de film et de substrat.

Un moyen de tenir compte de cela est de simuler des couches mélangées LiNbO_3 (film) et Al_2O_3 (substrat) de concentrations variables.

II.2.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Compte tenu de l'application visée, nous nous sommes attachés à obtenir des couches de niobate de lithium à la fois stœchiométriques ($\text{Li}_1\text{Nb}_1\text{O}_3$) et ayant une texture cristallographique orientée selon l'axe c , perpendiculaire au substrat. Les paramètres les plus influents sur l'orientation sont la température du substrat et la pression d'oxygène [28]. Ces paramètres permettent de maîtriser la nature des phases mises en jeu lors de la croissance, mais aussi de contrôler l'orientation cristallographique de ces films. Nous allons donc, dans une première étape, suivre l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés structurales des films de LiNbO_3 .

II.2.3.1. Influence de la température de dépôt

Nous avons fait varier la température du substrat de 400°C à 850°C. Il faut rappeler que cette température est celle fournie par le thermocouple placé à l'arrière du porte-échantillon ; elle donne donc simplement une indication de la valeur dans la mesure où le contact substrat / porte-substrat est thermiquement imparfait et la conductivité thermique du substrat est faible.

Tous les autres paramètres (pression d'oxygène, distance cible - substrat, fluence laser) restent, pour cette série en température, fixés aux valeurs précisées dans le tableau ci-dessous (tableau II.6) :

| Pression d'oxygène | Distance cible - substrat | Fluence | Taux de récurrence du laser | Durée du dépôt | Epaisseur |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------|
| 0,1 Torr | 40 mm | 3 J/cm ² | 10 Hz | 5 min. | 0,65 µm |

Tableau II.6 : Conditions de dépôt utilisées pour l'étude de l'influence de la température

La caractérisation des propriétés structurales de chaque film a été effectuée par diffraction de rayons X à l'aide du montage décrit figure II.4 sur une plage angulaire allant de $2\theta = 15^\circ$ à $2\theta = 90^\circ$.

La connaissance des valeurs en 2θ des raies de diffraction et des fiches JCPDS permet de déterminer la nature des phases cristallines présentes dans le dépôt et leurs orientations par rapport au substrat.

La figure II.22 présente les diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour des échantillons réalisés à différentes températures de dépôt.

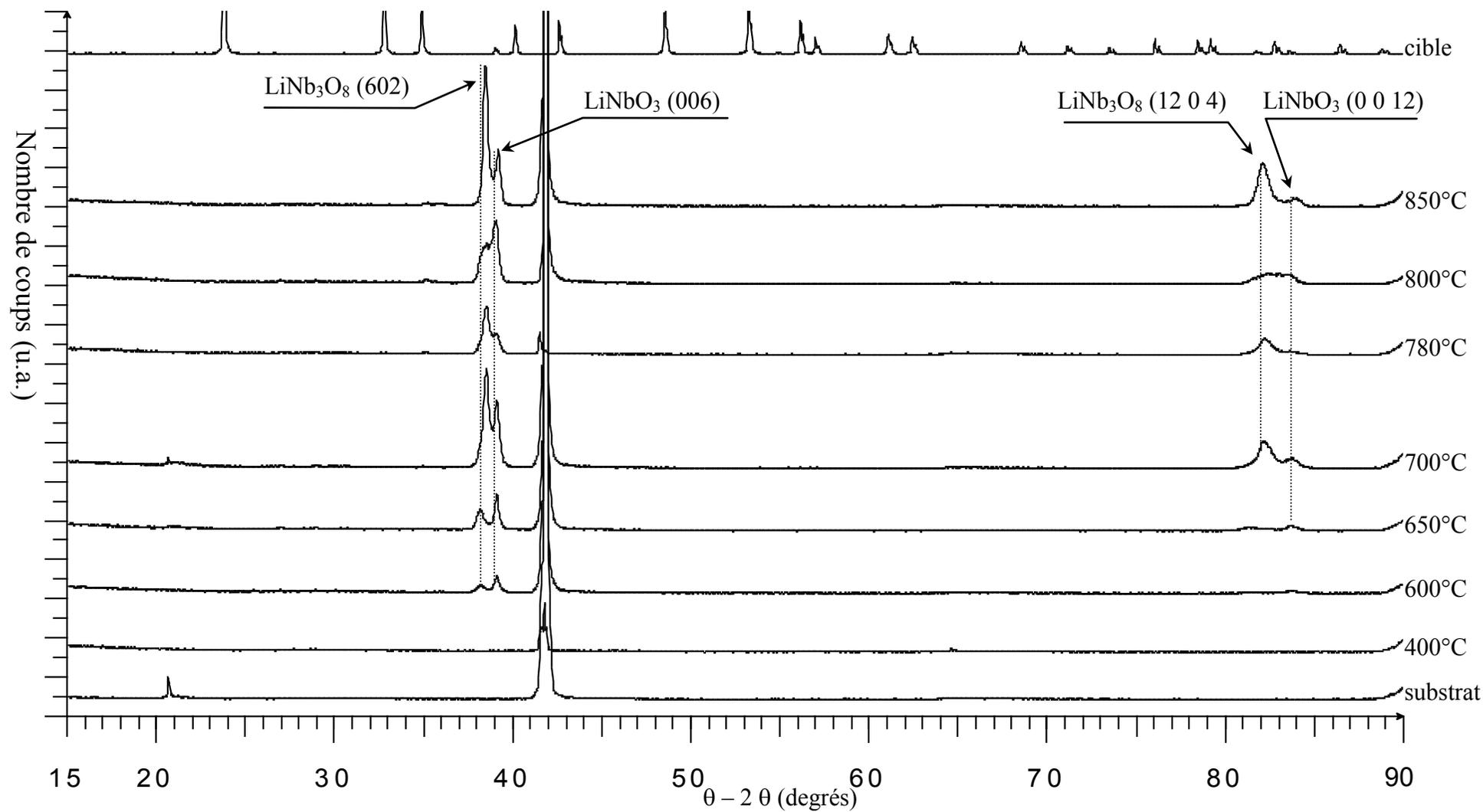


Figure II.22 : Evolution des diagrammes de diffraction de rayons X avec la température de dépôt

A basse température ($T < 600^{\circ}\text{C}$), le matériau n'est pas orienté et seul le pic (0001) du saphir est observable.

A partir de 600°C , les films sont orientés et on observe la coexistence de deux phases cristallines : LiNbO_3 et LiNb_3O_8 .

Les proportions relatives des phases LiNbO_3 et LiNb_3O_8 évoluent avec la température. L'augmentation de l'intensité du pic correspondant à la phase LiNb_3O_8 à 850°C traduit une évaporation du lithium liée à sa très grande volatilité.

II.2.3.2. Influence de la pression en oxygène

Quelle que soit la technique de dépôt employée, l'oxygène joue un rôle essentiel puisque le composé déposé est un oxyde. Il intervient en deux endroits différents pendant la phase de dépôt :

- dans la phase gazeuse, par son action sur le plasma,
- au voisinage de la couche en croissance durant la cristallisation du matériau déposé.

Contrairement à ce qui se passe avec des éléments métalliques, le transport de l'oxygène de la cible vers le substrat, lors d'un dépôt par ablation laser, n'est pas assuré avec certitude en raison de la facilité avec laquelle cet élément passe en phase gazeuse. L'apport d'oxygène provenant de la cible n'est donc pas suffisant lors de la formation du réseau cristallin. C'est la raison pour laquelle le dépôt et le recuit (comme nous le verrons dans le paragraphe suivant) sont effectués en présence d'une atmosphère d'oxygène en vue d'améliorer l'état de cristallisation et les propriétés du dépôt.

Afin de favoriser la croissance des dépôts avec la phase LiNbO_3 et l'orientation (00 ℓ), nous avons donc optimisé la valeur de la pression d'oxygène durant le dépôt. Des études antérieures [2-10] ont montré que le domaine de variation de la pression était limité, par une valeur inférieure nécessaire à la croissance de films possédant la stœchiométrie en oxygène requise, et une valeur supérieure au-delà de laquelle il n'y a plus croissance du film. Nous avons donc fait varier la pression en oxygène de 0,01 à 0,5 Torr (soit 1,33 à 66 Pa). Les autres paramètres de croissance des couches sont reportés dans le tableau II.7.

| Pression d'oxygène | Distance cible - substrat | Fluence | Taux de répétition du laser | Durée | Température |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------|--------------------|
| variable | 40 mm | 3 J/cm ² | 10 Hz | 5 min. | 800°C |

Tableau II.7 : Paramètres de croissance des couches

Pour cette série de dépôts, l'analyse des diagrammes de diffraction de rayons X (figure II.23) montre une évolution de la phase majoritaire avec la pression en oxygène.

A 0,1 Torr, la phase majoritaire est LiNbO₃ avec une orientation préférentielle (006).

Pour des valeurs supérieures, le dépôt est mal orienté ; cela s'explique par la diminution de l'énergie cinétique des espèces qui arrivent sur le substrat, due aux collisions subies dans le panache plasma et par l'augmentation de l'épaisseur du film (fig II.8).

Pour une pression d'oxygène inférieure à 0,1 Torr, c'est la phase LiNb₃O₈ qui est majoritaire ce qui traduit une perte de lithium dans les films. Elle résulte très probablement d'une repulvérisation du lithium en surface due à une vitesse trop élevée des particules qui se déposent.

En conclusion, nous n'avons pas pu élaborer des films de niobate de lithium présentant la seule phase LiNbO₃ à partir de cibles stœchiométriques. Toutefois, en travaillant avec une température de substrat fixée à 800°C et une pression d'oxygène de 0,1 Torr, on constate que la proportion de la phase déficiente en lithium, LiNb₃O₈, diminue.

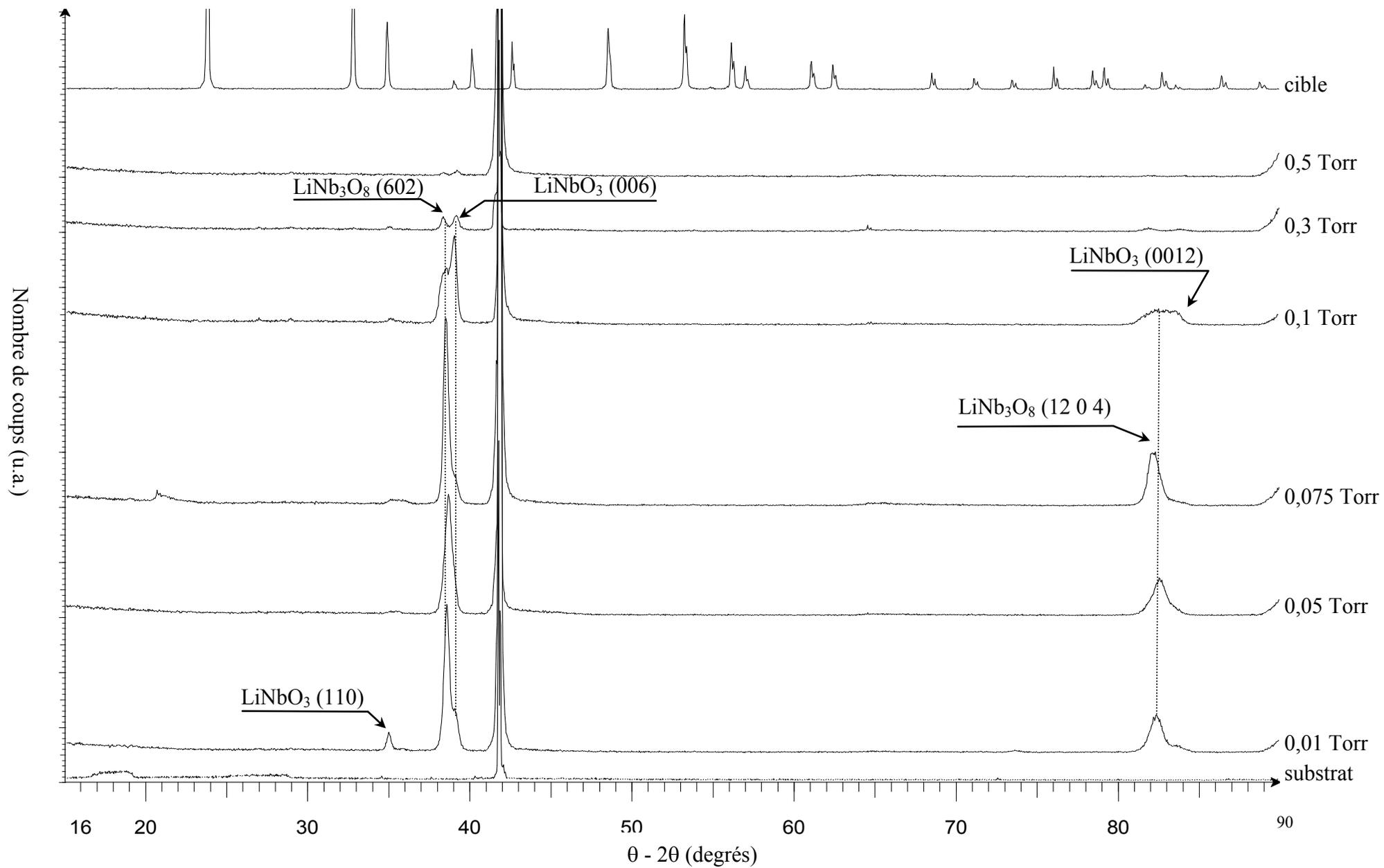


Figure II.23 : Influence de la pression en oxygène sur les diagrammes de diffraction des rayons X

II.2.3.3. Influence d'un recuit

L'objectif de cette étape est de favoriser la cristallisation et l'oxygénation des dépôts. Le recuit est effectué dans un four régulé en température, en présence d'une atmosphère d'oxygène.

L'influence des paramètres de recuit, et notamment la température, est étudiée en suivant l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X.

Pour mesurer le rôle de ce paramètre, nous avons effectué un seul dépôt sur un substrat de 1 cm^2 , que nous avons ensuite coupé en quatre. Cette procédure permet de s'affranchir des problèmes de reproductibilité pouvant intervenir lors de l'élaboration des films. Les conditions de dépôt et de recuit sont regroupées dans les tableaux II.8 et II.9.

| Température | Pression d'oxygène | Distance cible - substrat | Fluence laser | Durée |
|--------------------|---------------------------|----------------------------------|----------------------|--------------|
| 800°C | 0,1 Torr | 40 mm | 3 J/cm ² | 5 min. |

Tableau II.8 : paramètres de dépôt

| Température | Montée en température | Refroidissement | Pression en oxygène | Durée |
|-------------------------|------------------------------|------------------------|----------------------------|--------------|
| Variable 800 à 950°C | 600°C/heure | < à 600°C/heure | 5. 10 ⁴ Pa | 2h00 |

Tableau II.9 : paramètres de recuit

L'évolution des phases cristallines et des orientations préférentielles en fonction de la température de recuit a été déterminée par diffraction des rayons X (figure II.24).

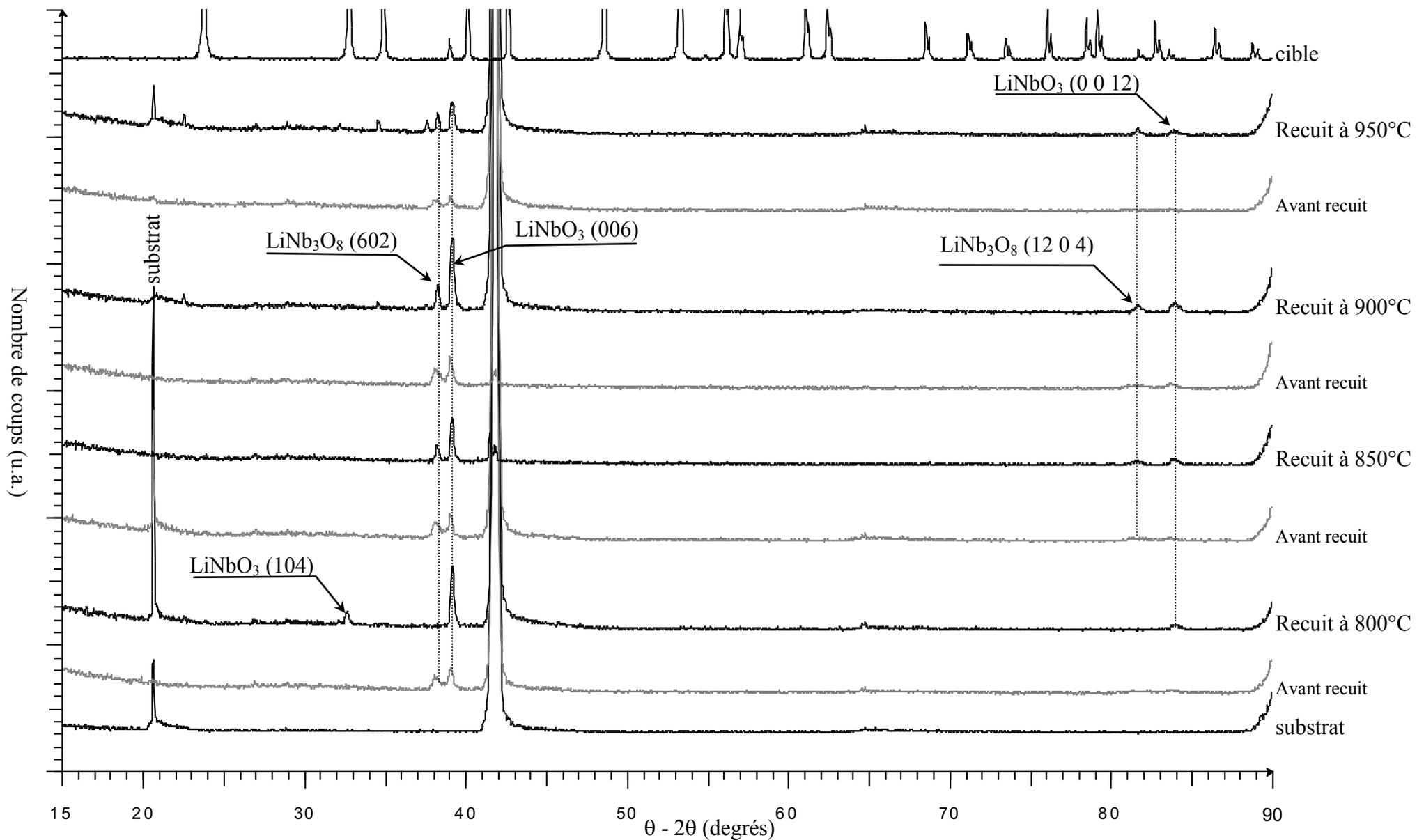


Figure II.24 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des films en fonction de la température de recuit

Le dépôt recuit à 800°C présente la seule phase LiNbO_3 avec un mélange de deux orientations (006) et (104). Au-delà de 800°C, les deux phases LiNbO_3 et LiNb_3O_8 coexistent et de nouvelles orientations apparaissent à partir de 900°C. La raie observée, de façon aléatoire, pour un angle $2\theta = 20,8^\circ$ correspond à une contribution du deuxième ordre de la famille de plans (006) du substrat de saphir.

Compte tenu de l'objectif fixé qui est d'obtenir des films minces de niobate de lithium épitaxiés, la température de recuit optimale est située entre 800 et 850°C.

Les recuits ayant une influence positive sur la qualité cristallographique des films, nous avons effectué de façon systématique après le dépôt un recuit de nos couches. Le paragraphe suivant présente l'influence de la température de dépôt sur des films recuits.

II.2.3.3.1. Influence de la température de dépôt

Les conditions de dépôt et de recuit des différents films sont regroupées dans les tableaux II.10 et II.11.

| Température | Pression en oxygène | Distance cible - substrat | Fluence | Taux de répétition |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Variable 400 à 850°C | 0,1 Torr | 40 mm | 3 J/cm ² | 10 Hz |

Tableau II.10 : Paramètres de dépôt pour la série en température

| Température | Pression en oxygène | Vitesse de montée en température | Refroidissement | Durée |
|--------------------|----------------------------|---|------------------------|--------------|
| 850°C | 5. 10 ⁴ Pa | 600°C/heure | < à 600°C/heure | 2h00 |

Tableau II.11 : Paramètres de recuit

Les diagrammes de diffraction des rayons X (figure II.25) montrent que la nature des phases présentes, leur orientation et l'intensité diffractée évoluent fortement avec la température de dépôt.

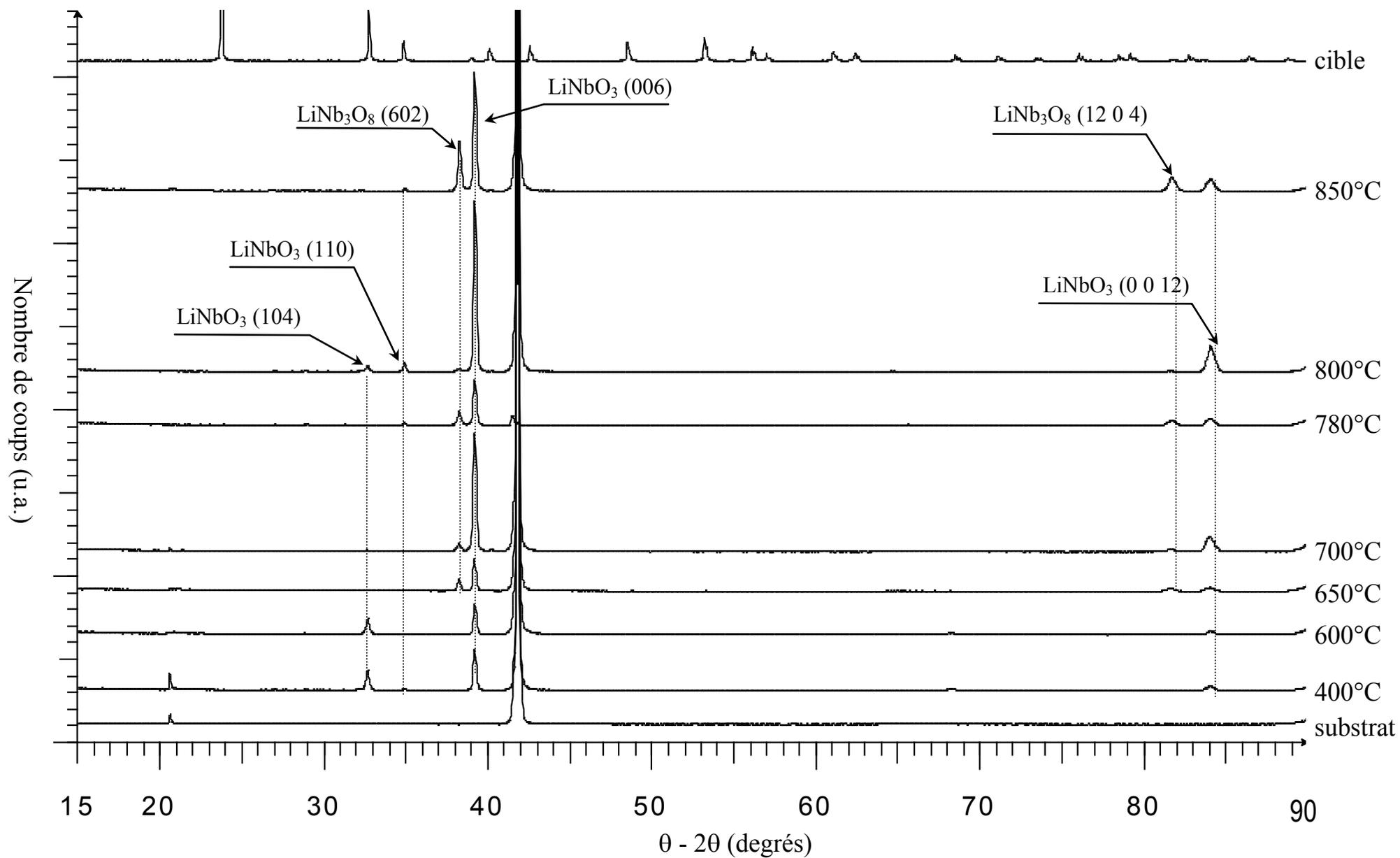


Figure II.25 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X, avec la température de dépôt, de films recuit

L'influence de la température de dépôt sur l'orientation du film peut être quantifiée à l'aide du facteur d'orientation F . Ce facteur est, pour la phase LiNbO_3 , le rapport des intensités intégrées des raies de type (00ℓ) sur la somme des intensités intégrées des pics de l'échantillon étudié.

$$F = \frac{\sum I_{(00\ell)}}{\sum I_{(hkl)}}$$

Le facteur d'orientation varie de 0 pour des films non orientés à 1 pour des films totalement orientés. Ce facteur constitue donc un moyen de quantification du degré d'organisation du matériau selon la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon. La précision sur ce facteur est de 1 à 10 % environ.

La figure II.26 présente la variation du facteur d'orientation du matériau en fonction de la température de dépôt.

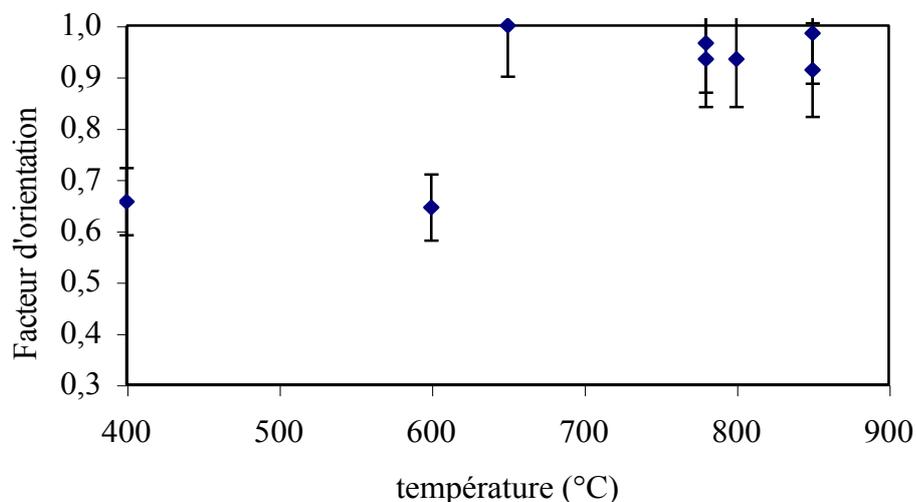


Figure II.26 : Variation du facteur d'orientation en fonction de la température

- Jusqu'à 600°C, le facteur d'orientation, voisin de 65%, traduit la coexistence de plusieurs orientations au sein du film : (006) et (104).
- Au-delà de 600°C et jusqu'à 800°C, les deux phases LiNb_3O_8 (déficiente en lithium) et LiNbO_3 sont présentes.
- A 800°C, la phase LiNb_3O_8 n'est pratiquement pas observée et le facteur d'orientation voisin de 90% montre que la couche est fortement texturée (006).

Au-delà de 800°C, on a à nouveau coexistence des deux phases LiNb_3O_8 et LiNbO_3 , l'augmentation de la phase déficiente en lithium s'expliquant par une évaporation de celui-ci liée à la température.

En conclusion, on constate que la température de dépôt conditionne fortement la nature des phases présentes ainsi que leurs orientations. Pour des températures inférieures à 400°C, le matériau n'est pas orienté. Lorsque la température augmente, la cristallisation a lieu d'abord de manière désordonnée dans la phase LiNbO_3 , puis on observe une coexistence des deux phases LiNb_3O_8 et LiNbO_3 . La première disparaît à 800°C et on obtient pour cette température une orientation préférentielle (006) du film. Au-delà, des températures trop élevées entraînent une évaporation du lithium et l'apparition de la phase LiNb_3O_8 .

II.2.3.3.2. Influence de la pression en oxygène

Afin de suivre l'influence de la pression en oxygène lors du dépôt sur des films recuits, cette série a été réalisée avec une température de substrat de 800°C dans des conditions (fluence, distance cible-substrat, recuit) identiques à celle de la série précédente, en faisant varier la pression dans la gamme 0,01 - 0,5 Torr (tableaux II.12 et II.13).

| Pression en oxygène | Distance cible - substrat | Fluence | Température | Taux de répétition |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------|
| Variable 0,01 à 0,5 Torr | 40 mm | 3 J/cm ² | 800°C | 10 Hz |

Tableau II.12 : Paramètres de dépôt

| Température | Pression en oxygène | Vitesse de montée en température | Refroidissement | Durée |
|--------------------|----------------------------|---|------------------------|--------------|
| 850°C | 5. 10 ⁴ Pa | 600°C/heure | < à 600°C/heure | 2h00 |

Tableau II.13 : Paramètres de recuit

La diffraction des rayons X montre (figure II.27) que la phase LiNbO_3 est présente, quelle que soit la pression en oxygène.

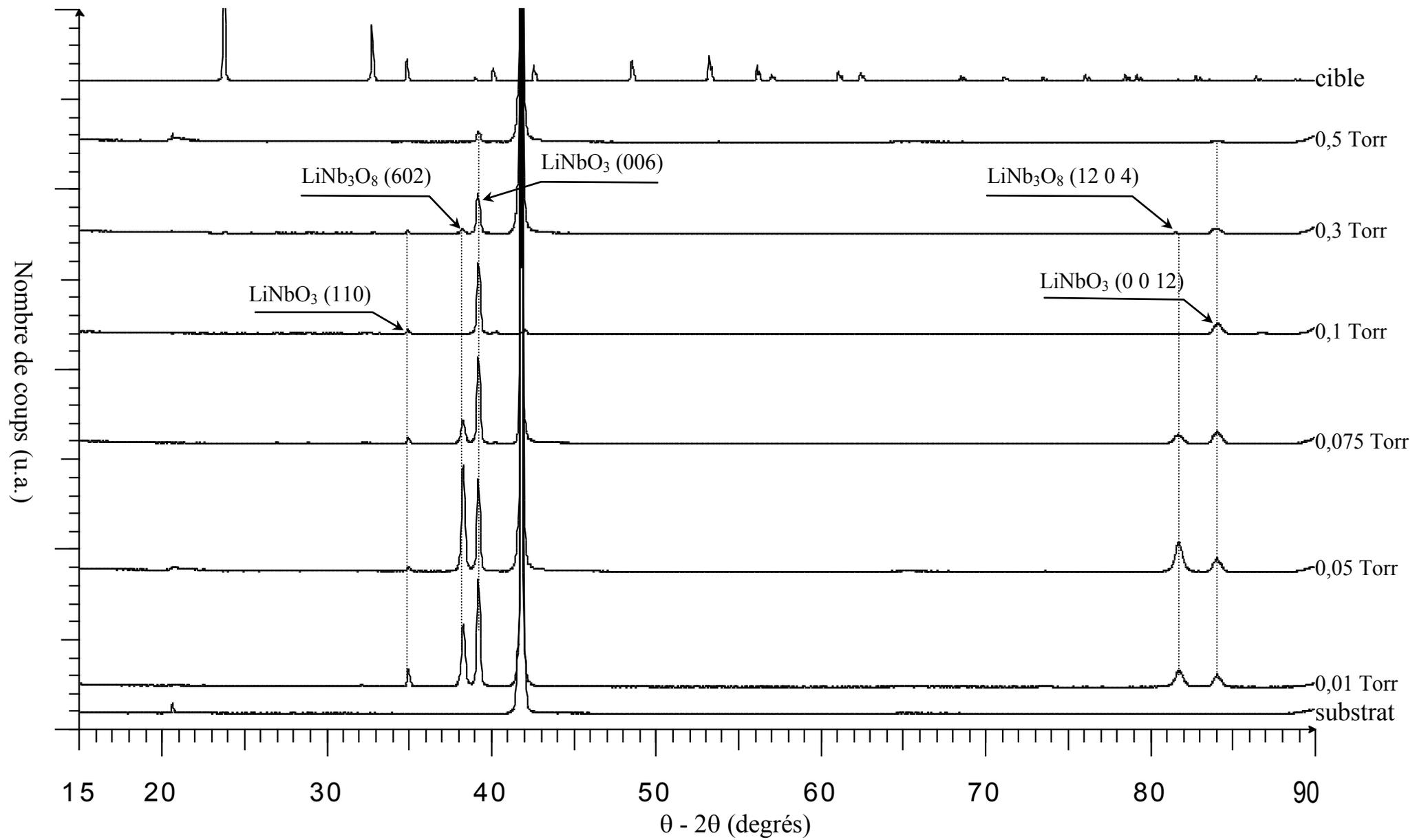


Figure II.27 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la pression d'oxygène après recuit

Comme pour les films non recuits, on constate que :

- pour les pressions d'oxygène inférieures à 0,1 Torr, la phase déficiente en lithium apparaît (figure II.28) : elle résulte d'une pulvérisation du lithium en surface due à une énergie cinétique élevée des espèces du plasma ;
- au-dessus de 0,1 Torr, les dépôts sont moins bien orientés : les nombreuses collisions entre les particules éjectées de la cible et les molécules du gaz ambiant induisent une diminution de la vitesse des espèces qui se déposent, qui ont de ce fait moins d'énergie pour s'arranger dans une structure bien ordonnée.
- L'orientation (006) de la phase LiNbO_3 est toujours majoritaire bien que le facteur d'orientation évolue peu (figure II.28).

Contrairement aux résultats obtenus sur des films non recuits, il existe une pression d'oxygène, 0,1 Torr, pour laquelle la seule phase LiNbO_3 est présente avec une orientation préférentielle (006) (facteur d'orientation > 90 %).

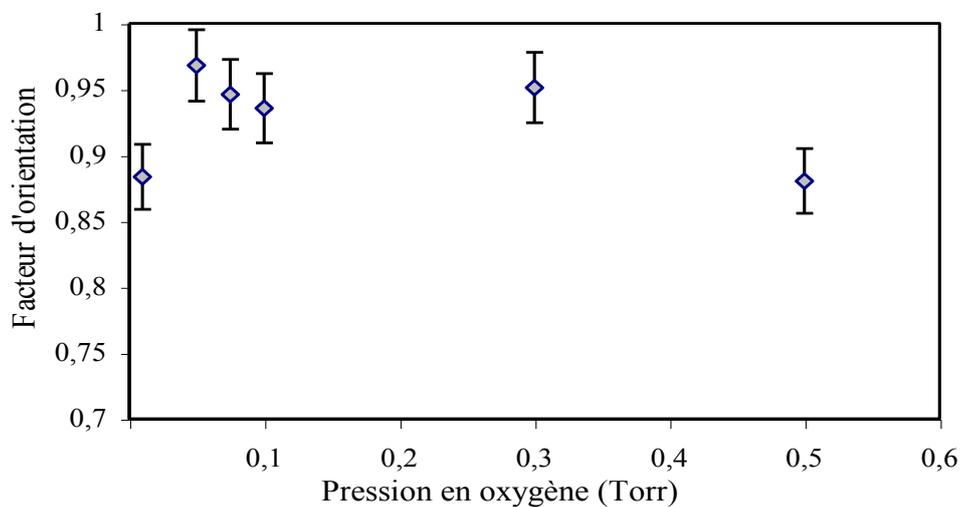


Figure II.28 : Variation du facteur d'orientation avec la pression d'oxygène

II.2.3.3.3. Influence de la distance cible - substrat

Afin de déterminer la distance cible - substrat optimale pour l'obtention de dépôt mono-phasés (LiNbO_3) et mono-orientés (00ℓ), nous avons réalisé cette série avec une température du substrat fixée à 800°C et une pression d'oxygène de 0,1 Torr. Les recuits ont été effectués dans les mêmes conditions que celles définies dans le paragraphe précédent.

Les phases et orientations cristallines évoluent avec la distance cible - substrat comme le montrent les diagrammes de diffraction de rayons X et le facteur d'orientation (figures II.29 et II.30).

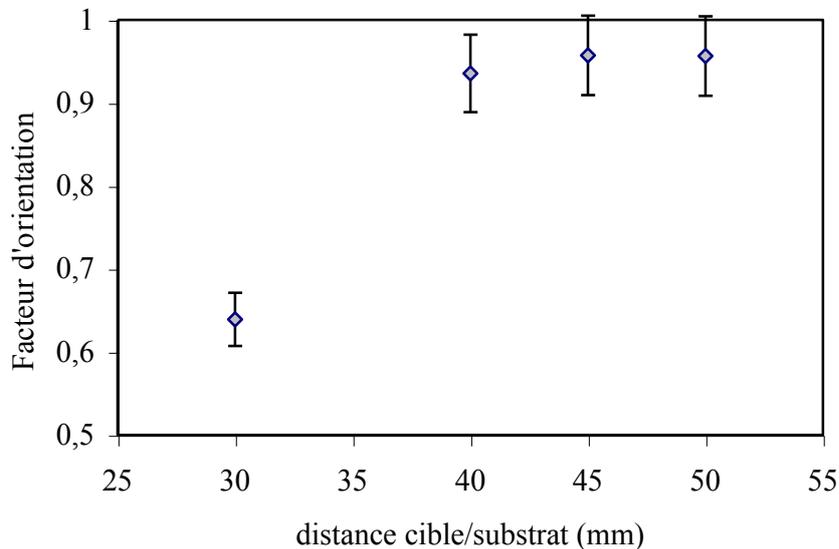


Figure II.29 : Evolution du facteur d'orientation avec la distance cible-substrat

La perte du lithium, observée avec la présence de la phase LiNb_3O_8 , est minimale lorsque la distance cible- substrat (d) est voisine de 40 mm. Pour les valeurs de d plus faibles, elle résulte de la repulvérisation du lithium en surface ; pour les valeurs plus fortes, elle est liée aux processus collisionnels entre le lithium et l'oxygène ambiant.

Le facteur d'orientation est sensiblement constant lorsque la distance cible - substrat est supérieure ou égale à 40 mm et diminue fortement aux faibles valeurs de d . Ceci s'explique par une augmentation de l'épaisseur déposée lorsque la distance cible - substrat diminue, induisant une croissance de plus en plus désordonnée du film.

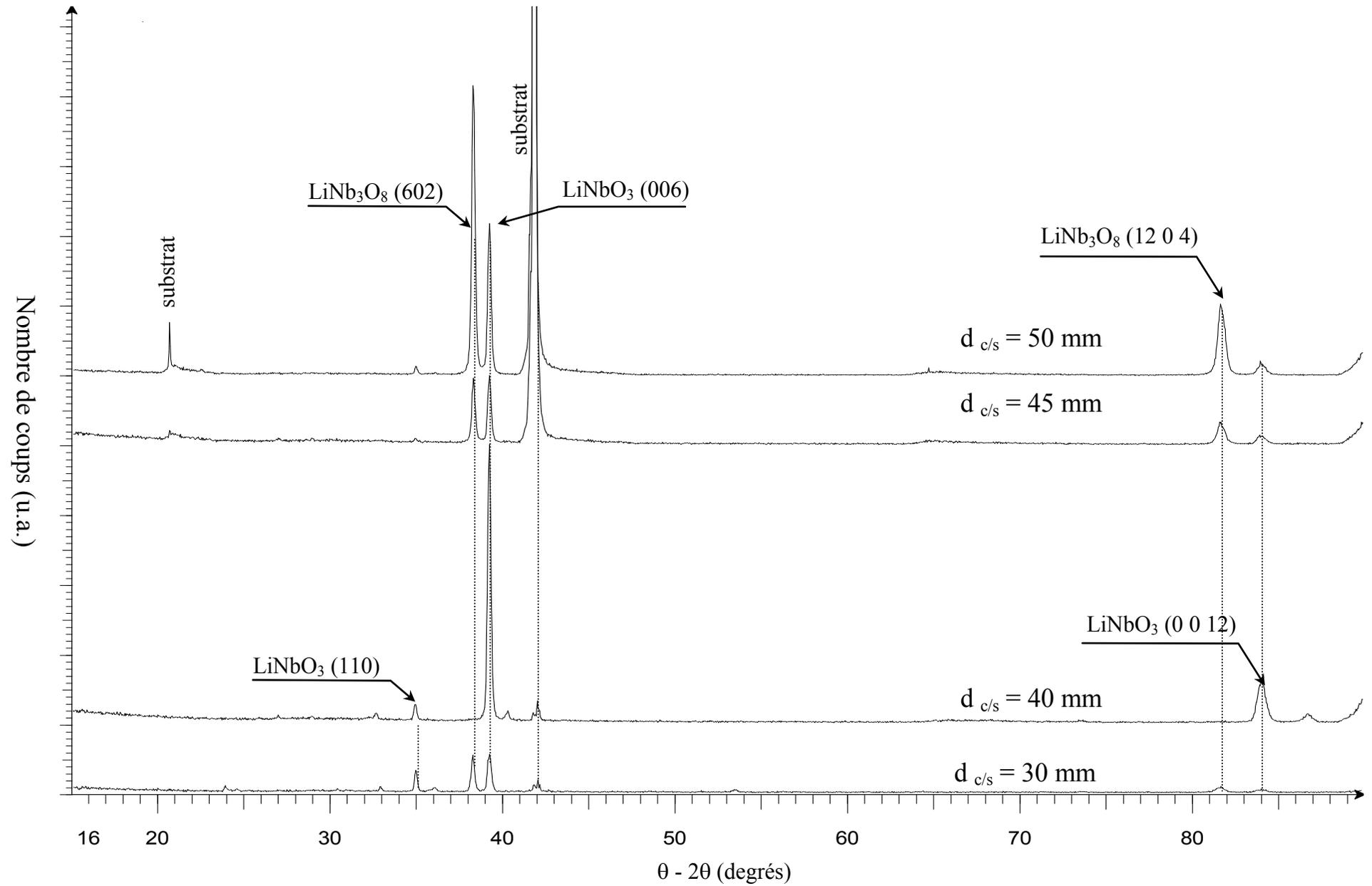


Figure II.30 : Evolution du diagramme de diffraction de rayons X en fonction de la distance cible-substrat

II.2.4. Caractérisations microstructurales de couches minces épitaxiées

L'optimisation des paramètres de dépôt a conduit à l'obtention de films ayant une composition proche de la stœchiométrie souhaitée et texturés selon la direction (006). La couche peut donc être considérée a priori comme un polycristal comportant des désorientations plus ou moins importantes entre les cristallites.

Les tableaux ci-dessous rappellent les valeurs des paramètres de dépôt et de recuit utilisés:

| Température (°C) | Pression d'oxygène (Torr) | Fluence (J/cm ²) | Distance cible-substrat (mm) | Fréquence de tirs laser |
|------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| 800 °C | 0,1 Torr | 3 J/cm ² | 40 mm | 10 Hz |

Tableau II.14 : Conditions de dépôt conduisant à l'obtention de dépôts texturés

| Température | Pression en oxygène | Vitesse de montée en température | Refroidissement | Durée |
|-------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------|-------|
| 850°C | 5. 10 ⁴ Pa | 600°C/heure | < à 600°C/heure | 2h00 |

Tableau II.15 : Paramètres de recuit

Si les caractérisations par diffraction des rayons X en configuration Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) permettent d'obtenir rapidement des indications sur la texture et les phases présentes au sein des films, elles sont insuffisantes pour établir les relations d'épitaxie susceptibles d'exister entre la couche et le substrat, et pour effectuer une analyse microstructurale des films. Ce type d'informations ne peut être obtenu que par des méthodes de caractérisations particulières assez lourdes et longues à mettre en œuvre. C'est pourquoi nous avons choisi de les appliquer à l'échantillon réalisé dans les conditions optimales présentées dans le tableau ci-dessus.

L'ensemble des caractérisations par diffraction des rayons X et le traitement des données qui suivent ont été réalisés à l'ENSCI de Limoges dans le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface sous la direction de René Guinebretière et en collaboration avec Alexandre Boulle.

II.2.4.1. Détermination des relations d'épitaxie entre le film et le substrat

II.2.4.1.1. Evaluation de la désorientation des plans cristallins : mesure par "Rocking Curve"

Le montage utilisé est celui décrit dans le paragraphe II.1.5.3.2.1. La Rocking Curve permet de mesurer la désorientation relative des plans cristallins constitutifs de la couche par rapport à ceux du substrat. La largeur et la forme de la courbe observée représentent une image du degré de désorientation des cristallites.

La figure II.31 présente la rocking curve obtenue pour les plans (006).

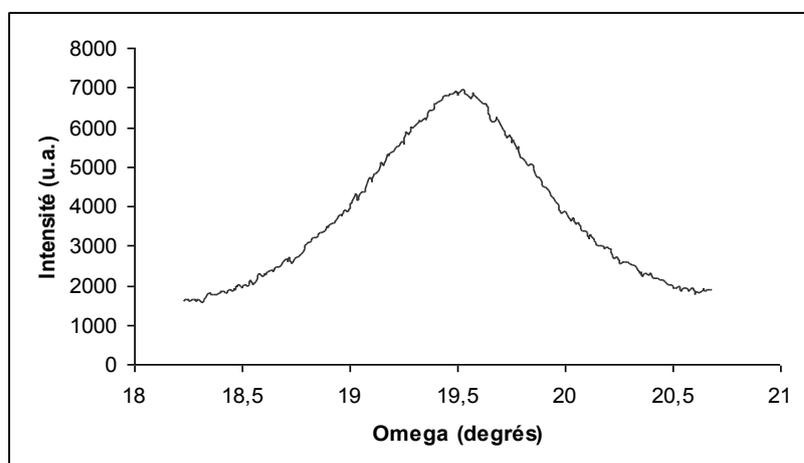
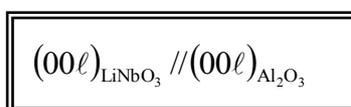


Figure II.31 : Rocking curve de la raie de diffraction (006) du LiNbO_3

Ces résultats nous permettent d'établir la relation suivante entre la couche et le substrat :



A partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur de la "rocking curve", nous avons pu estimer, en première approximation, la désorientation relative des familles de plans, c'est à dire la distribution angulaire des cristallites autour de la direction de texture, appelée mosaïcité.

La valeur mesurée est de $\sim 1,51^\circ$.

Ce type de mesure permet de donner une estimation relativement correct de la mosaïcité mais reste néanmoins peu précis, par rapport aux résultats que peut apporter une mesure effectuée à

partir de la carte du réseau réciproque, pour caractériser la désorientation des familles de plans diffractants.

II.2.4.1.2. Détermination de l'orientation dans le plan : mesure par " Φ -scan"

La couche étudiée présentant une orientation normale avec les plans (001) du LiNbO_3 parallèles avec les plans (001) du substrat en saphir, il s'agit maintenant de déterminer si dans ces plans (001), les directions cristallographiques des différents cristaux constitutifs de la couche ont une orientation quelconque ou si ces directions sont orientées de la même façon dans tous les cristaux (orientation dans le plan).

Dans ce dernier cas, on pourra établir les relations d'épitaxie entre le film de niobate de lithium et le substrat de saphir.

Pour déterminer l'orientation dans le plan, il est nécessaire [20] de faire diffracter une autre famille de plans ($h'k'l'$) dont l'intersection avec les plans (hkl) est une direction cristallographique caractéristique. En prenant comme référence la position angulaire des plans (001), connaissant l'angle entre tous les plans ($h'k'l'$) et ces plans (001), on peut déterminer l'angle d'incidence sous lequel la couche doit être irradiée pour qu'une famille ($h'k'l'$) puisse être en position de Bragg.

Si l'on irradie le film selon l'angle d'incidence adéquat, on n'observera un signal de diffraction que si les plans correspondants sont en position de Bragg. Si l'orientation dans le plan (001) est aléatoire, quelle que soit la position autour de l'axe ϕ , il y aura diffraction, par contre, si cette orientation est strictement définie, on observera un signal uniquement pour certaines valeurs de ϕ .

Les écarts angulaires entre ces valeurs dépendent uniquement de la symétrie cristalline de la phase considérée.

Pour mettre en évidence une orientation dans le plan, nous avons choisi la famille de plans (018) du LiNbO_3 et nous avons réalisé des mesures pas à pas en faisant varier l'angle ϕ tout en conservant l'angle d'incidence à une valeur telle que les plans (018) soient irradiés sous l'angle de Bragg.

Dans un premier temps, nous avons effectué un ϕ -scan sur le substrat afin d'obtenir un angle ϕ de référence.

Puis, un " ϕ -scan" de la couche a été enregistré (figure II.32).

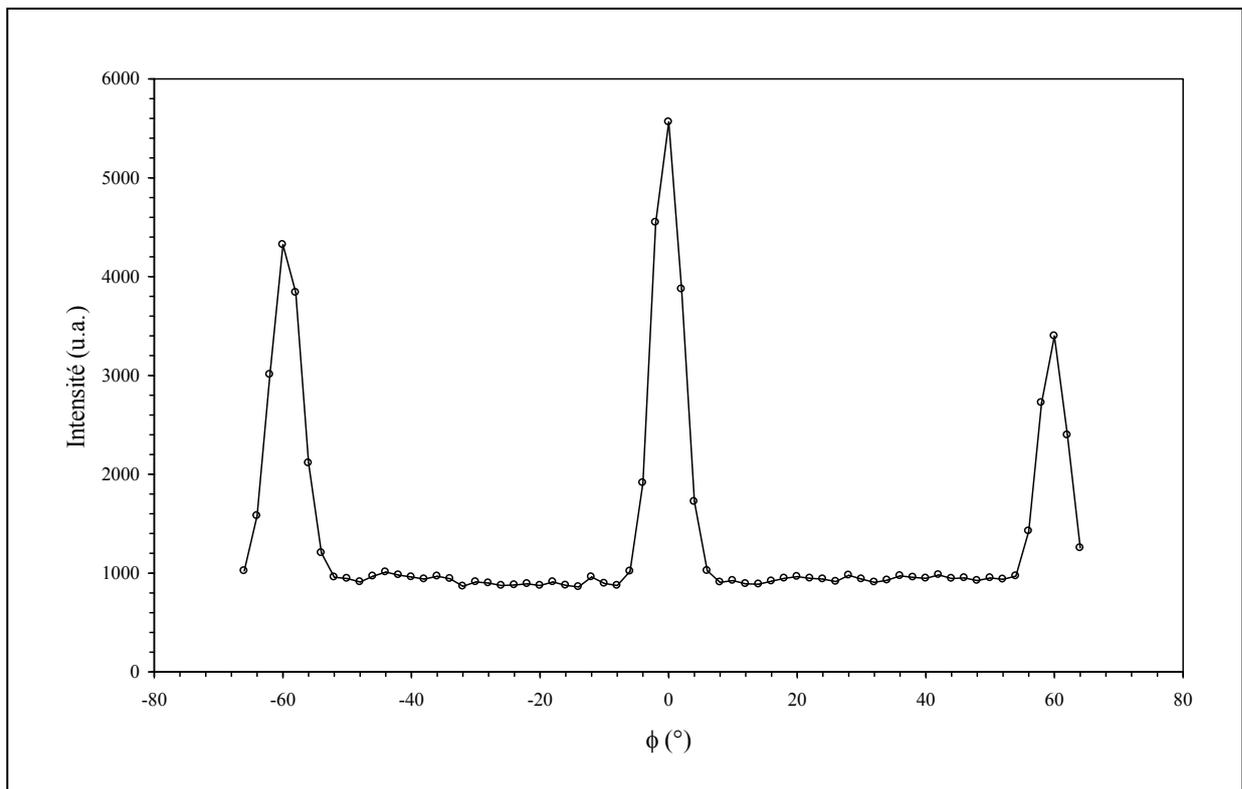


Figure II.32 : ϕ -scan sur les familles de plans (018) de la couche de niobate de lithium

La largeur des pics mesurée lors d'un Φ -scan n'est pas nulle. Elle représente la désorientation relative en ϕ des différents cristaux constitutifs de la couche.

L'angle $\phi = 0$ correspond à la direction [100] dans le plan de l'interface substrat – couche.

Le diagramme effectué sur la couche présente trois pics séparés de 60° . Il s'agit en fait de deux ensembles de pics séparés de 120° , distincts, correspondant à deux types de grains ayant leur direction cristallographique désorientée de 60° dans le plan (001).

Ces résultats, déjà mis en évidence par ailleurs [10, 30, 31], peuvent être interprétés de la façon suivante [32] : les atomes d'oxygène du saphir forment un réseau hexagonal compact légèrement distordu (cf. chapitre I) tel que leur répartition présente une symétrie d'ordre 6. Le dépôt ayant été réalisé sous une forte pression d'oxygène (0,1 Torr) et à haute température (800°C), on peut supposer que la surface du substrat est formée par une monocouche d'oxygène ayant la symétrie du volume.

Les premières espèces arrivant sur le substrat, lors de la croissance du film, ont alors la possibilité de choisir entre six lieux qui correspondent en fait à deux types de trois positions désorientés de 60° (figure II.33)

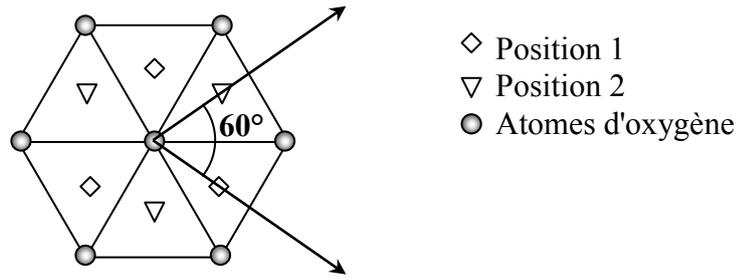


Figure II.33 : Réseau d'oxygène du saphir et sites de nucléation possibles

L'étude du parallélisme entre les familles de plans (018) du film et du substrat permet d'établir les relations suivantes par rapport aux directions cristallographiques :

$$\boxed{[100]_{LiNbO_3} // \begin{cases} \langle 100 \rangle_{Al_2O_3} \\ \langle 110 \rangle_{Al_2O_3} \end{cases}}$$

La courbe reportée figure II.32 montre donc qu'il existe une orientation dans le plan. Associée à l'orientation normale déjà démontrée (paragraphe II.2.4.1.1), elle permet d'établir les relations d'épitaxie suivantes :

$$(00\ell)_{LiNbO_3} // (00\ell)_{Al_2O_3}$$

$$[100]_{LiNbO_3} // \begin{cases} \langle 100 \rangle_{Al_2O_3} \\ \langle 110 \rangle_{Al_2O_3} \end{cases}$$

La qualité cristallographique de la couche ayant été démontrée avec l'établissement de relations d'épitaxie entre le film et le substrat, il nous a alors été possible d'approfondir l'analyse microstructurale du film à l'aide de méthodes d'investigation plus élaborées.

II.2.4.2. Analyse microstructurale

Les informations quantitatives sur la microstructure de la couche sont déduites de la cartographie du réseau réciproque. Nous avons effectué une mesure complète ($\omega - 2\theta$ scan) de la distribution d'intensité diffractée par notre échantillon autour des pics de diffraction (006) du substrat et de la couche.

La figure ci-dessous présente ces résultats après conversion de la figure de diffraction dans les coordonnées du réseau réciproque (figure II.34)

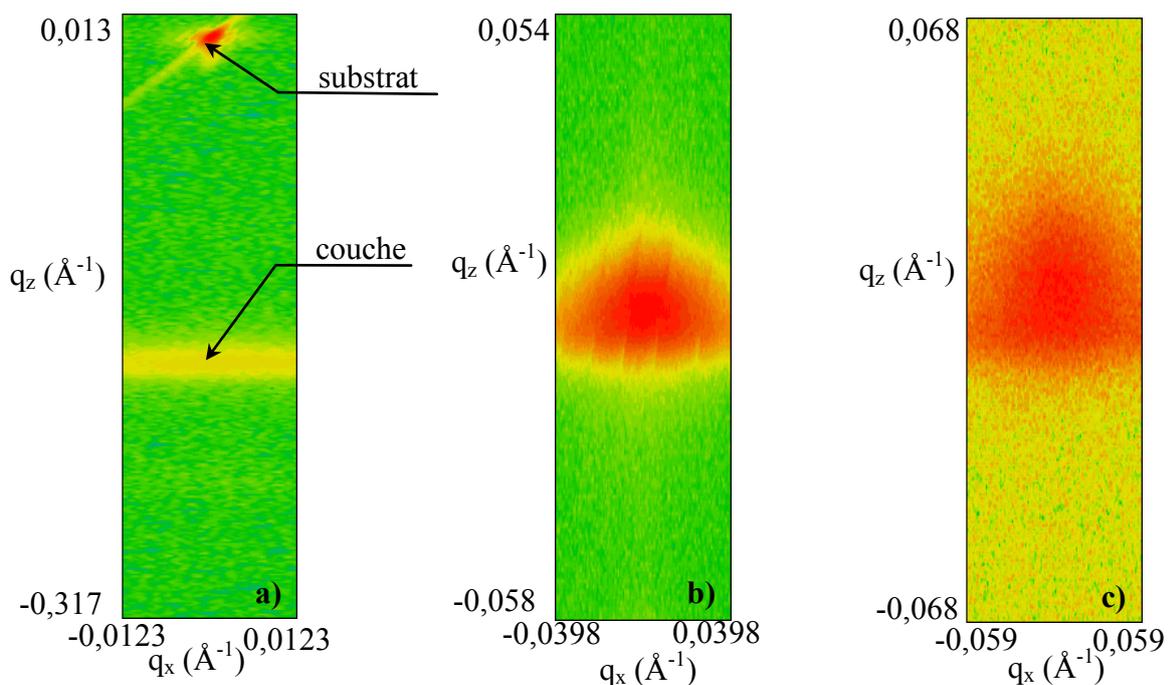


Figure II.34 : Cartographie du réseau réciproque d'une couche de LiNbO_3 :
a) LiNbO_3 (006) + Al_2O_3 (006) ; b) LiNbO_3 (006) ; c) LiNbO_3 (0012)

La tâche ponctuelle et de forte intensité (figure II.34a) correspond à la diffraction de l'orientation (006) du substrat de saphir ; celle du dessous, allongée, à la couche de niobate de lithium.

A partir d'une cartographie établie de cette façon, il est possible d'extraire différents types de distribution unidimensionnelle de l'intensité diffractée.

En reportant pour chaque angle $\omega = \theta$ l'intensité diffractée en 2θ , on obtient un " θ - 2θ scan". Ce tracé correspond à une coupe parallèlement à l'axe q_z . Les coupes selon l'axe q_x sont appelées " ω -scan", elles sont obtenues en reportant l'évolution de l'intensité diffractée à 2θ fixé lorsque l'angle d'incidence ω varie. L'analyse de ces résultats que nous développerons dans les paragraphes suivants permet d'évaluer les paramètres microstructuraux du film étudié.

II.2.4.2.1. Analyse des résultats – coupe selon q_z

A partir des cartes obtenues dans le réseau réciproque pour les deux raies de la même famille de plans (006) et (0012), il est possible d'extraire, en analysant des sections effectuées parallèlement à l'axe q_z , des informations sur les paramètres microstructuraux dans le sens de l'épaisseur de la couche.

Les figures II.35 et II.36 représentent respectivement les sections effectuées selon l'axe q_z des cartes dans le réseau réciproque des raies (006) et (0012) de la couche de niobate de lithium. L'intérêt d'effectuer deux mesures réside dans le fait que ces deux raies, appartenant à la même famille de plans, doivent fournir des informations étroitement corrélées.

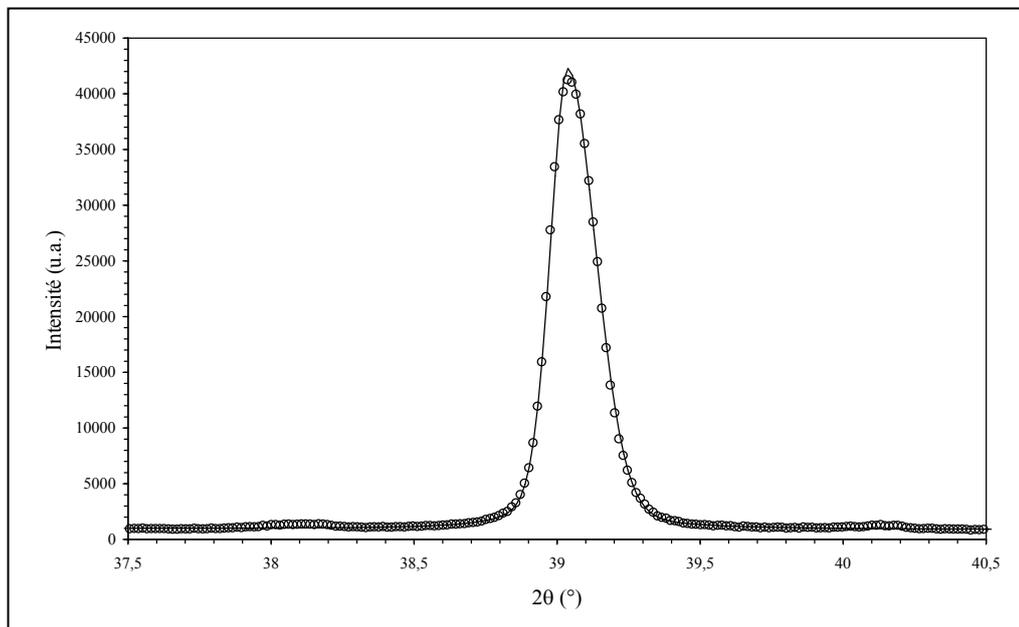


Figure II.35 : Coupe selon q_z de la carte du réseau réciproque de l'orientation (006) de la couche de LiNbO_3

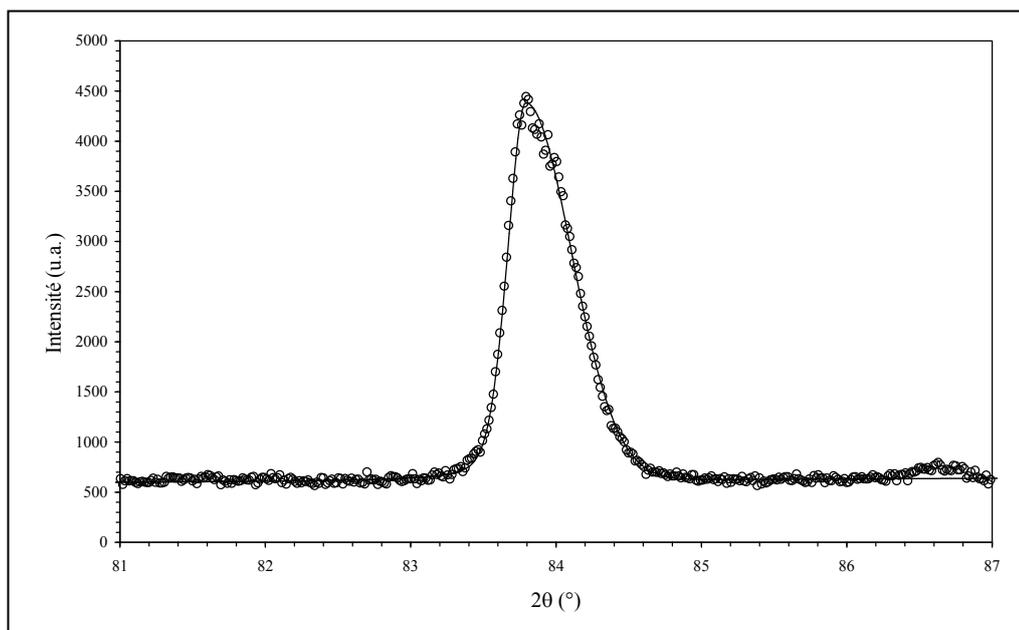


Figure II.36 : Coupe selon q_z de la carte du réseau réciproque de l'orientation (0012) de la couche de LiNbO_3

Le signal obtenu est en fait une représentation du produit de convolution entre la fonction d'appareil et une fonction tenant compte des caractéristiques microstructurales du film traduisant notamment la densité de défauts qu'il contient.

Dans un premier temps, la position du pic de diffraction permet, à l'aide de la loi de Bragg, de remonter précisément à la valeur du paramètre de maille c de la couche et de la comparer à celle théorique (tableau II.15)

| Paramètre de maille c mesuré du film | Paramètre de maille c théorique du LiNbO_3 | Déformation relative |
|---|--|-------------------------|
| 13,841 Å | 13,8581 Å | - 0,12 % |

Tableau II.15 : Paramètre de maille c du niobate de lithium et déformation relative

On constate que le paramètre cristallin c diffère légèrement de la valeur théorique, ce qui peut s'expliquer :

- soit par un effet de contrainte (en compression) du film,
- soit par une légère déficience en lithium.

Par ailleurs, les figures II.35 et II.36 mettent en évidence une dissymétrie des courbes traduisant des microdéformations dans le film. L'évolution quantitative des paramètres microstructuraux a été réalisée en modélisant les profils des distributions d'intensité par des fonctions de Voigt et en traitant les largeurs obtenues selon une approche développée initialement par J. Langford [33] à partir des travaux de G. K. Williamson et W.H. Hall [34]. Cette méthode d'analyse basée sur la mesure des largeurs intégrales des raies a été développée pour l'étude d'échantillons polycristallins.

Si l'on considère que la largeur des raies, en dehors de la contribution de l'appareil, est due d'une part à la taille finie des cristaux et d'autre part à la taille finie des microdéformations présentes dans ces cristaux, on peut écrire que les contributions à la largeur de ces deux effets s'écrivent respectivement [35] :

$$\beta_T = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{et} \quad \beta_D = \eta \tan \theta$$

L est la dimension moyenne des cristaux dans la direction définie par la normale aux plans diffractants rapportée au volume de ces cristaux, tandis que η correspond à la contrainte apparente. G.K. Williamson et W.H. Hall [34] ont proposé de considérer que la taille et les microdéformations

induisaient chacun un élargissement de forme lorentzienne. Le produit de convolution de deux lorentziennes étant une lorentzienne, l'élargissement total résultant β est alors lorentzien et la largeur totale s'écrit comme la somme de la largeur de chacune des contributions. On peut écrire :

$$\frac{\beta_p \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

ou encore

$$\beta^* = \frac{1}{L} + \frac{\eta}{2} d^*$$

Si l'on trace l'évolution de β^* en fonction de d^* , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine donne l'inverse de la taille et la pente, la valeur des microdéformations.

L'élargissement induit par la dimension finie des cristaux ainsi que celui provoqué par la présence de microdéformations n'est pas lorentzien. En 1978, J.I. Langford a généralisé la méthode de G.K. Williamson et W.H. Hall en proposant de modéliser les raies de diffraction par des fonctions de Voigt qui sont des produits de convolutions de gaussiennes et de lorentziennes. Ces fonctions beaucoup plus souples permettent d'approcher beaucoup mieux la forme réelle des raies de diffraction. Ces raies sont donc simulées par des fonctions de Voigt et l'on trace des diagrammes analogues à ceux de Williamson et Hall mais pour chacune des contributions gaussienne et lorentzienne des profils. L'effet de taille et celui lié aux microdéformations sont tous les deux considérés comme induisant un élargissement voigtien. On écrit ainsi :

$$\begin{cases} \beta_G^2 = (\beta_G^T)^2 + (\beta_G^D)^2 \\ \beta_L = \beta_L^T + \beta_L^D \end{cases}$$

β_G^T : contribution gaussienne de la taille

β_G^D : contribution gaussienne des distorsions de réseau

β_L^T : contribution lorentzienne de la taille

β_L^D : contribution lorentzienne des distorsions de réseau

J.I. Langford a donc proposé de tracer d'une part l'évolution de la partie lorentzienne de la largeur en fonction du sinus de l'angle de diffraction et d'autre part l'évolution du carré de la partie gaussienne de la largeur en fonction du carré de ce sinus. La détermination de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites obtenues permet d'évaluer respectivement les contributions gaussienne et lorentzienne de la taille et des microdéformations. La valeur de la largeur des fonctions de Voigt

associées d'une part à la taille et d'autre part aux microdéformations est obtenue par recombinaison selon la relation ci-dessous qui lie la largeur d'une fonction de Voigt à ces différentes composantes.

$$\beta_V = \frac{\beta_G e^{-k^2}}{1 - \text{erf}(k)}$$

avec,

$$k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi} \beta_G}$$

Cette méthode est couramment utilisée en diffraction sur échantillons polycristallins ; depuis quelques années, certains auteurs l'ont mise en œuvre pour caractériser la microstructure de couches épitaxiées [36, 13].

Nous avons appliqué cette démarche pour traiter les pics obtenus à l'aide des sections selon q_z des cartes associées aux nœuds (006) et (0012) de LiNbO_3 . Les tracés associés sont reportés sur les figures II.37 et II.38.

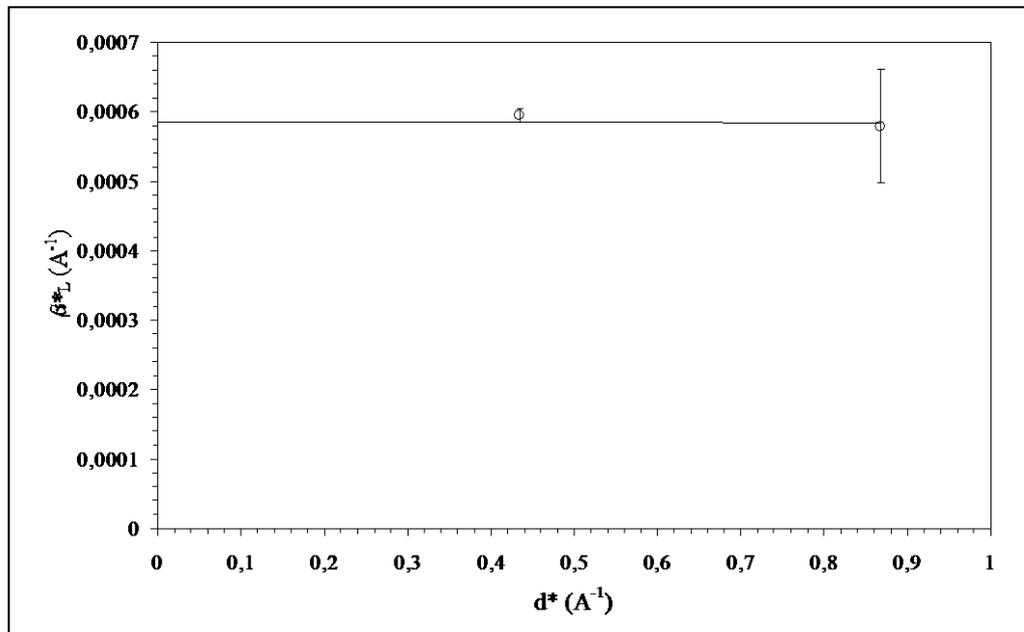


Figure II.37 : Tracé de Williamson et Hall dans la direction [001] des contributions de type Lorentzien

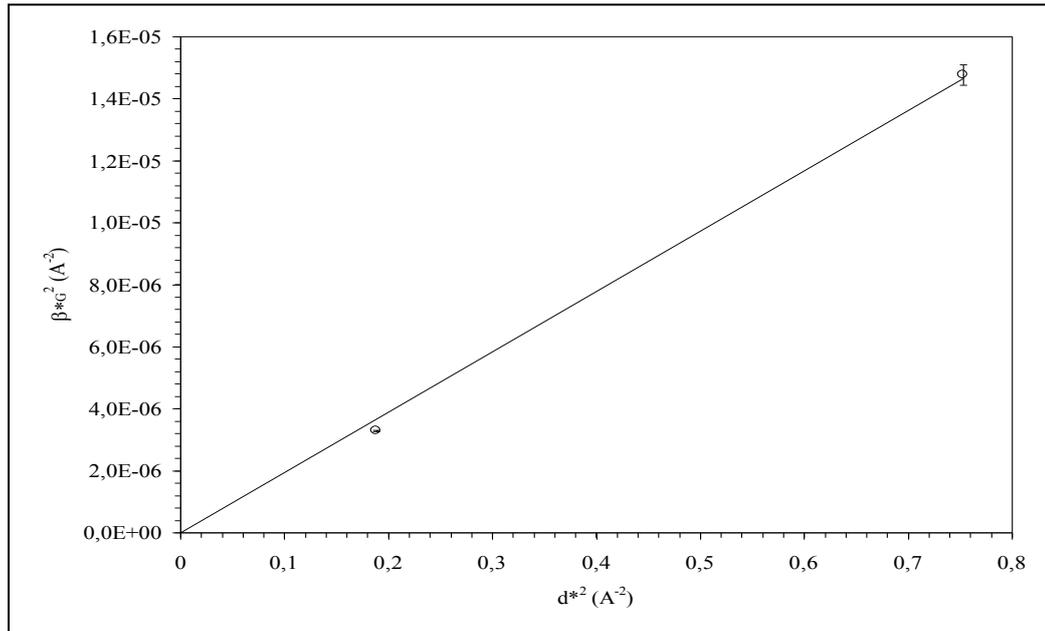


Figure II.38 : Tracé de Williamson et Hall dans la direction [00l] des contributions de type Gaussien

On constate que la pente de la droite pour les contributions de type lorentzien est quasi nulle alors que celle de la droite pour les contributions de type gaussien passe par l'origine. On peut donc en conclure que la largeur gaussienne est associée aux distorsions de réseau (microdéformations) alors que la largeur lorentzienne traduit un effet de taille des cristaux.

Ce résultat permet de déterminer directement la taille moyenne des grains dans le sens de l'épaisseur de la couche. On obtient ainsi :

$$\langle D \rangle_v = 165 \text{ nm,}$$

Cette valeur qui correspond à la dimension verticale des cristaux diffractants peut être interprétée de deux façons différentes : si le film a une épaisseur supérieure à la valeur mesurée, celui-ci est constitué d'un empilement de grains ayant pour taille moyenne, dans le sens de l'épaisseur, la valeur mesurée (couche organisée en colonnes); sinon, cette valeur correspond à l'épaisseur de la couche déposée.

L'épaisseur mesurée par profilométrie a donné une épaisseur moyenne de 510 nm. On peut donc supposer que le film contient environ 3 à 4 domaines cohérents (grains) dans le sens de l'épaisseur.

Le tracé de la figure II.38 permet, à partir de la mesure de la pente de la droite, de remonter à la valeur des microdéformations au sein de la couche.

Nous obtenons une valeur moyenne de :

$$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = 0,17 \%$$

L'analyse de Fourier des profils de raies (simulés par des fonctions de Voigt), représentées sur les figures II.35 et II.36, permet d'accéder à la distribution en taille des cristaux constitutifs de la couche.

Les coefficients de Fourier sont déterminés à partir des largeurs des composantes lorentzienne et gaussienne de la fonction de Voigt ayant servi à simuler les profils de raies. Il est possible de séparer les effets associés aux déformations du réseau de ceux associés à la taille des cristaux.

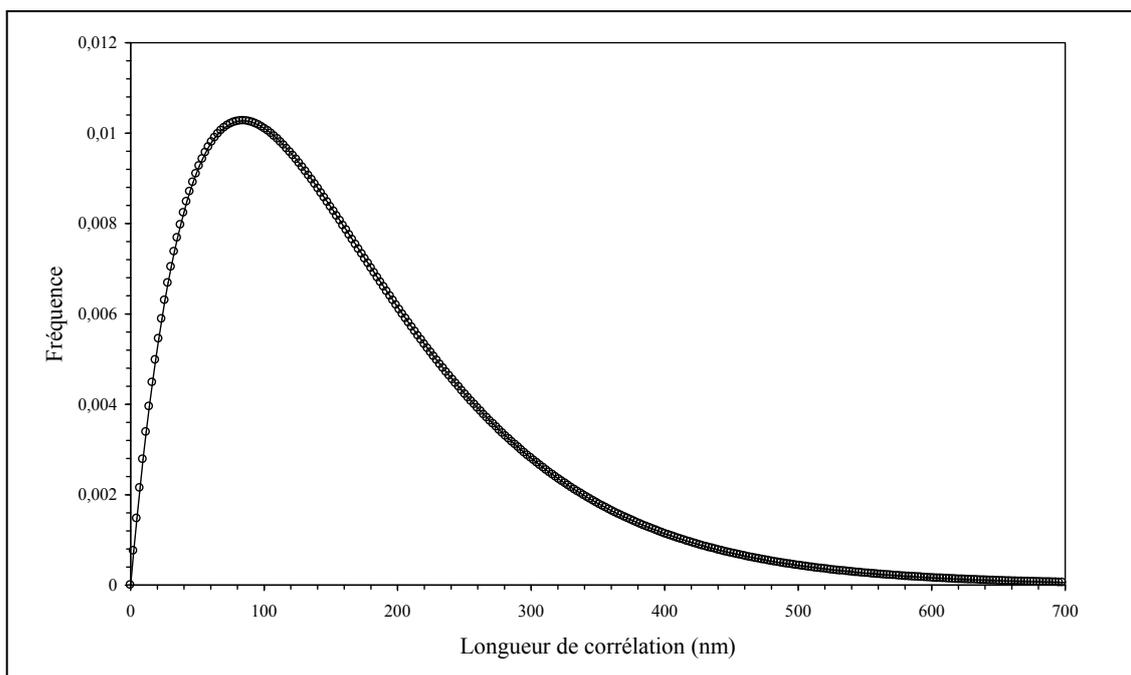


Figure II.39 : Distribution des domaines cohérents calculée par l'analyse de Fourier

On constate que la courbe présente un maximum pour une longueur de ~ 84 nm et que plus l'épaisseur augmente, plus rare sont les cristaux diffractants.

II.2.4.2.2. Analyse des résultats – coupe selon q_x

Les figures II.40 et II.41 sont le résultat de coupes effectuées selon l'axe x des cartes du réseau réciproque (figures II.34 b et c) obtenues respectivement pour les orientations (006) et (0012) de la couche de niobate de lithium.

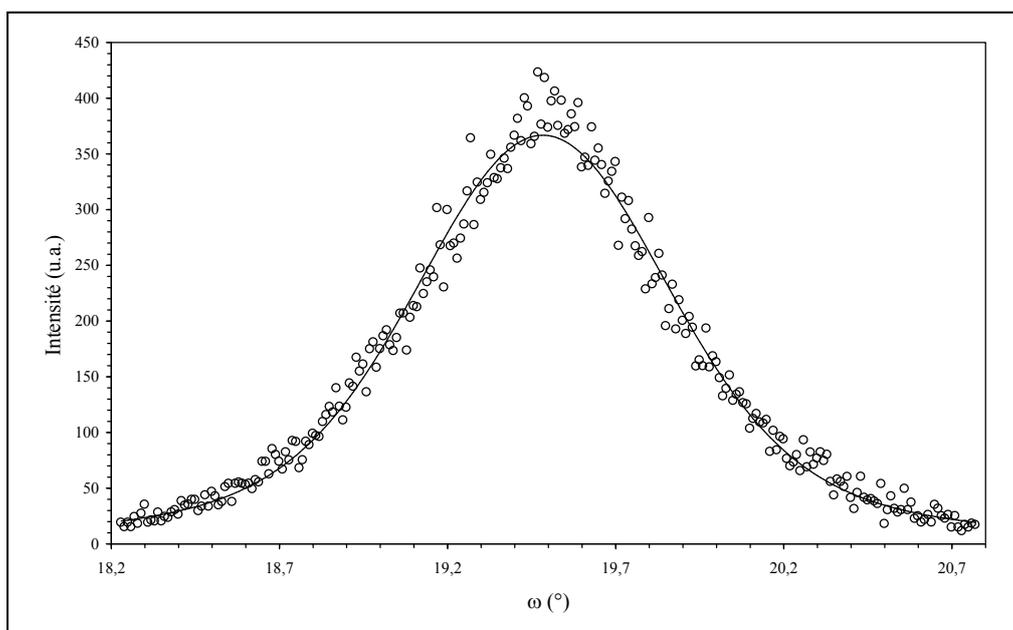


Figure II.40 : "ω-scan" obtenu par section selon q_x de la carte dans le réseau réciproque du pic de diffraction (006) du niobate de lithium

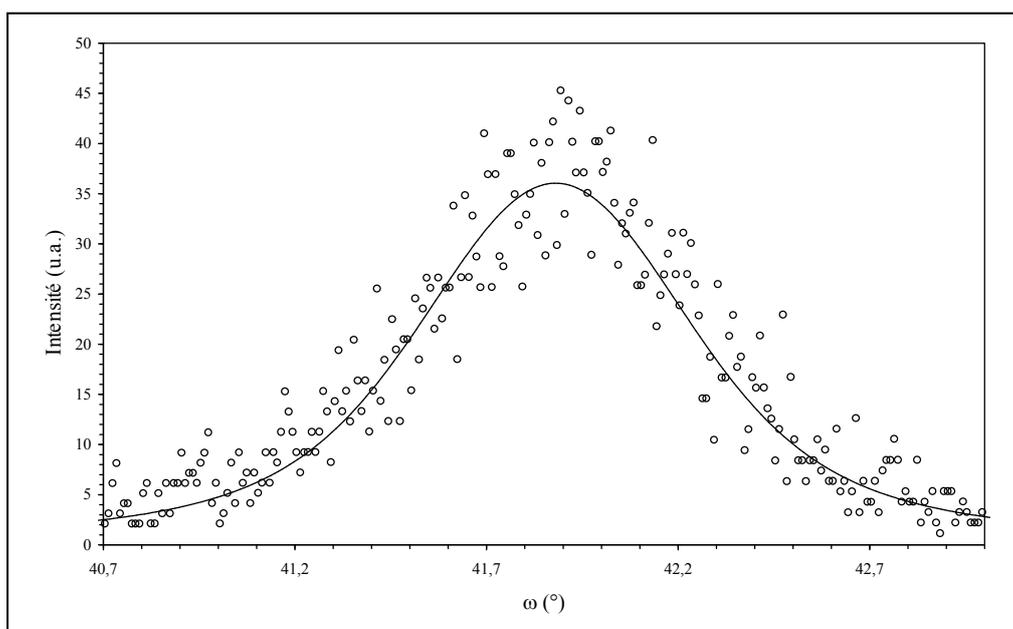


Figure II.41 : "ω-scan" obtenu par section selon q_x de la carte dans le réseau réciproque du pic de diffraction (0012) du niobate de lithium

Elles permettent d'apporter des informations microstructurales dans le plan du film concernant notamment la dimension des cristaux et leur désorientation relative. Les techniques de calculs (méthode de Williamson et Hall) sont appliquées de la même manière que pour les coupes selon q_z aux résultats obtenus sur les sections selon l'axe q_x des cartes mesurées dans le réseau réciproque.

Nous avons pu ainsi déterminer la taille moyenne des cristaux dans le plan de la couche. Celle-ci est de l'ordre de **26 nm**.

Cette mesure permet en outre d'évaluer la mosaïcité de la couche, mais avec une plus grande précision que celle précédemment obtenue par "rocking-curve" (mesure par "rocking-curve" de la mosaïcité $\sim 1,51^\circ$).

Elle est directement donnée par la largeur à mi-hauteur de la section effectuée selon q_x :

soit une mosaïcité de $\sim 1,2^\circ$

II.2.4.2.3. Synthèse de l'analyse microstructurale

Les cristaux constitutifs de la couche ont une dimension verticale moyenne de ~ 165 nm et une dimension latérale moyenne de ~ 26 nm. Ils sont donc très allongés verticalement (croissance colonnaire) et assez désorientés dans le plan (mosaïcité $\sim 1,2^\circ$). Cette valeur assez élevée peut s'expliquer par une perte d'orientation du film liée à son épaisseur relativement importante (~ 510 nm).

Dans l'hypothèse où le film étudié permet le guidage optique, des corrélations peuvent être établies entre les paramètres microstructuraux résultant des conditions d'élaboration et les propriétés physiques macroscopiques (pertes optiques).

En effet, les pertes optiques sont sensibles à la rugosité de surface et à la qualité du volume cristallisé. On peut ainsi séparer les pertes optiques dites de surface (liées à la rugosité) et celles dites de volume. Pour ces dernières, on peut penser que les dimensions verticale et latérale des cristaux diffractants ont une influence : une faible taille des cristaux implique une multiplication des joints de grains au sein du matériau qui peuvent être la source d'une augmentation des pertes optiques.

La caractérisation microstructurale du film a également permis de déterminer le paramètre de maille c du niobate de lithium. La valeur obtenue (13,858 Å), est assez proche de la valeur théorique (13,841 Å), bien que légèrement inférieure.

Cette différence peut s'expliquer par l'existence d'une faible contrainte (en tension) au sein du film ou par une déficience en lithium. Le fait que le paramètre c du film soit très proche de la valeur théorique est intéressant car le film a peu de contraintes à relaxer (même si c'est la première hypothèse qui est valable). Or, la relaxation est souvent accompagnée de fissures à la surface du dépôt [10] (non observées sur le film étudié), qui empêche toute propagation de la lumière.

II.2.4.3. Conclusion

L'étude de l'influence des divers paramètres de croissance sur la composition et l'orientation des films nous a permis d'obtenir des couches épitaxiées ayant une composition proche de la stœchiométrie souhaitée. Néanmoins, les applications optiques visées imposent une contrainte supplémentaire : une rugosité de surface moyenne inférieure à $\lambda/20$ [10] où λ correspond à la longueur d'onde de la lumière guidée (soit $R_a < 30$ nm pour $\lambda = 632,8$ nm). Les rugosités mesurées jusqu'alors sont de l'ordre de 100 à 150 nm soit trois à cinq fois supérieures au seuil critique. Ceci pose donc un problème tant au niveau des caractérisations (impossibilité d'injecter de la lumière dans le film) que pour une application optique (pertes trop importantes). Cette morphologie de surface très perturbée est liée à la présence de gouttelettes à la surface des films comme le montrent les images en microscopie électronique à balayage (§ III.4). Le paragraphe suivant va donc être consacré à l'origine des gouttelettes et aux différentes techniques permettant de prévenir ou limiter leur apparition sur le substrat.

Nous présenterons les solutions que nous avons mises en œuvre ainsi que les résultats obtenus.

Bibliographie du chapitre II

- [1] R. SRINIVASAN J. Vac. Sci. Technol. B1 (4) 923, (1983)]
- [2] Y. SHIBATA, K. KAYA, K. AKASHI, Appl. Phys. Lett. 61 (8), (1992).
- [3] A.M. MARSH, S.D. HARKNESS, F. QIAN, R.K. SINGH, Appl. Phys. Lett. 62, pp 952 (1993).
- [4] S.H. LEE, T.K. SONG, T.W. NOH, J.H. LEE, Appl. Phys. Lett. 67, pp 43 (1995).
- [5] S.B. OGALE, R.N. DIKSHIT, S.J. DIKSHIT, S.M. KANETHAR, J. Appl. Phys. 71, pp 5718 (1992)
- [6] C.N. AFONSO, J. GONZALO, F. VEGA, E. DIEGUEZ, J.C.C. WONG, C. ORTEGA, J. SIEJKA, G. AMSEL, Appl. Phys. Lett. 66, pp 1452 (1995).
- [7] J. GONZALO, C.N. AFONSO, J.M. BALLESTEROS, A. GROSMAN, C. ORTEGA, J. Appl. Phys. 82, pp 3129 (1997).
- [8] D. GHICA, C. GHICA, M. GARTNER, V. NELEA, C. MARTIN, A. CAVALERU, I.N. MIHAILESCU, Appl. Surf. Science 138-139, pp 617 (1999)
- [9] Z.C. WU, W.S. HU, J.M. LIU, M. WANG, Z.G. LIU, Materials .Letters.34, pp 332, (1998)
- [10] P. AUBERT, Croissance épitaxiale par ablation laser de niobate de lithium sur saphir <001> : Structure cristalline et propriétés optiques, Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 , 1996
- [11] R. GUINEBRETIERE, A. DAUGER, O. MASSON, B. SOULESTIN, Phil. Mag. Vol. A79, p 1517-1531 (1999)
- [12] A. BOULLE, C. LEGRAND, R. GUINEBRETIERE, J.P. MERCURIO, A. DAUGER, Thin Solid Films Vol. 391, p 42-46 (2001)
- [13] A. BOULLE, C. LEGRAND, R. GUINEBRETIERE, J.P. MERCURIO, A. DAUGER, Phil. Mag. Vol. A82, p 615-631 (2002)
- [14] O. MASSON, R. GUINEBRETIERE, A. DAUGER, J. Appl. Cryst., Vol. 29, p 540-546, (1996)
- [15] A. BOULLE, C. LEGRAND, R. GUINEBRETIERE, J.P. MERCURIO, A. DAUGER, J. Appl. Cryst., Vol. 34, p 699-703, (2001)
- [16] A. GABRIEL, F. DANVEGNE, G. ROSENBAUM, Nucl. Instrum. Methods, Vol. 152, p191-194 (1978)

- [17] J. BALLON, V. COMPARAT, J. POUJE, Nucl. Instrum. Methods, Vol. 217, p213-216 (1983)
- [18] A. BOULLE, O. MASSON, R. GUINEBRETIERE, A. DAUGER, Appl. Surf. Sci., Vol. 180, p 322-327 (2001)
- [19] P.F. FEWSTER, Critical Review in Solid State and Mat. Sci., Vol. 22, p 69 (1997)
- [20] R. GUINEBRETIERE, Radiocristallographie sur échantillons polycristallins
- [21] A. BOULLE, L. PRADIER, O. MASSON, R. GUINEBRETIERE, A. DAUGER, Appl. Surf. Sci., sous presse.
- [22] A. CATHERINOT, Ecole thématique du CNRS, GARCHY, p219, 1996.
- [23] C. GIRAULT, Etude du transport des espèces dans le panache plasma créé lors de l'interaction entre divers types de lasers (I.R., visible, U.V.) et de matériaux (métaux, polymères, céramiques oxydes), Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Université de Limoges, 1990
- [24] M.H. YEH, K.S. LIU, I.N. LIN, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, pp 2247 – 2452 (1995)
- [25] C.GIRAULT, D. DAMIANI, J. AUBRETON, A. CATHERINOT, Applied Physics Letters 54 (20), 2035, (1989)
- [26] D. KELLER, « Nucléation – Croissance de films minces supraconducteurs d'YBaCuO par ablation laser sur substrat de MgO », thèse de docteur en sciences (Université de Paris 6), (1994)
- [27] B. ANGLERAUD, Thèse de l'Université de Limoges, 1995.
- [28] B.HOLZAPFEL, R. ROAS, L. SCHULTZ, P. BAUER et G. SAEMANN-ISCHENKO, Appl. Phys. Lett. 61 (26), pp 3178 (1992)
- [29] A. GUINIER, Diffraction des rayons X, Ed. Dunod (1956), Chap. XII, p482.
- [30] F. VEIGNANT, M. GANDAIS, P. AUBERT, G. GARRY, Thin Solid Films 336 p163-167 (1998)
- [31] X. LANSIAUX, Croissance de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation R.F. cathodique magnétron. Caractérisations optiques et électriques, Thèse de doctorat en électronique, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis - 2001
- [32] H.S. KONG, B.L. JIANG, J.T. GLASS, G.A. ROZGONYI, J.Appl. Phys., Vol.63, p2645, (1988)
- [33] J.I. LANGFORD, J. Appl. Cryst., Vol. 11, p 10-14 (1978)
- [34] G.K. WILLIAMSON, W.H. HALL, Act. Met. Vol. 1, p 22-31 (1953)
- [35] B.E. WARREN, "X-ray diffraction" Addison Wesley, 1969

- [36] T. METZGER, R. HÖPLER, E. BORN, O. AMBACHER, M. STUTZMANN, R. STÖMMER, M. SCHUSTER, H. GÖBEL, S. CHRISTIANSEN, M. ALBRECHT, H.P. STRUNK, *Phil. Mag.* Vol. A77, p 1013-1025 (1998)

CHAPITRE III

ETUDE DES TECHNIQUES APPLIQUEES A LA REDUCTION DE LA RUGOSITE DE SURFACE

Sommaire du Chapitre III

Etude des techniques appliquées à la réduction de la rugosité

| | |
|--|-----|
| III.1. Origine des gouttelettes..... | 125 |
| III.2. Etude bibliographique des techniques dédiées à la réduction du taux de particules dans les films..... | 128 |
| III.2.1. Techniques de dépôt avec sélection temporelle..... | 128 |
| III.2.2. Techniques utilisant un cache (shadow mask)..... | 129 |
| III.2.3. Technique utilisant deux faisceaux lasers croisés..... | 130 |
| III.2.4. Technique de dépôt par ablation laser "hors axe"..... | 131 |
| III.2.5. Techniques avec champ électrique ou magnétique..... | 131 |
| III.3. Etude expérimentale..... | 132 |
| III.3.1. Influence de la fluence laser | 132 |
| III.3.2. Influence de la nature de la cible | 133 |
| III.3.3. Influence de la position du substrat dans l'enceinte..... | 134 |
| III.3.4. Influence d'un champ électrique | 138 |
| III.4. Morphologie des films | 141 |
| III.5. Conclusion | 143 |
| Bibliographie du chapitre III..... | 144 |

III.1. Origine des gouttelettes

La présence de gouttelettes à la surface des films est le principal inconvénient de la méthode de croissance par ablation laser.

La nature et les caractéristiques (taux de création, énergie, vitesse, taille, composition chimique et microstructure) des particules produites dépendent à la fois des conditions d'élaboration et du type de matériau. Elles peuvent être classées en trois catégories selon que la matière éjectée de la cible est dans la phase solide, liquide ou gazeuse.

Les particules générées à l'état de vapeur sont de l'ordre du nanomètre tandis que celles générées sous forme solide ou liquide sont respectivement dans le domaine du micron et sub-micronique. Les premières sont sphériques ou polyédriques, celles issues de la phase liquide sont sphériques, celles issues de la phase solide ont des formes plutôt irrégulières [1].

L'étude de nos films par microscopie électronique à balayage montre que les gouttelettes présentes à la surface sont de forme sphérique avec un diamètre moyen de 0,5 à 1 μm . Il semble donc que ce sont des particules générées sous forme liquide qui viennent se déposer sur les films.

La cause principale d'éjection de gouttelettes liquides se trouve dans la dynamique de l'interface solide – liquide [2].

Les principaux paramètres liés à la formation de gouttelettes liquides sont la fluence et la longueur d'onde du laser, ainsi que la nature de la cible. Le taux et la taille des particules provenant de la condensation d'espèces à l'état de vapeur sont eux fortement influencés par la pression du gaz ambiant et par la distance cible – substrat.

La fluence laser :

Pour un matériau et une longueur d'onde déterminés, la fluence est le paramètre qui a le plus d'influence sur la taille et la densité des gouttelettes. Pour modifier la fluence, on peut agir soit sur l'énergie par impulsion du laser soit sur la taille du spot au niveau de la cible. Il est couramment observé que, pour une énergie constante, la densité de particules sur le substrat augmente avec la focalisation du faisceau.

La longueur d'onde du laser :

Dans le cas des films de YBaCuO, il a été montré que la taille et la densité des particules étaient plus importantes avec un laser Nd:YAG opérant dans l'I.R. qu'avec un laser à excimères, émettant dans l'U.V. (figure III.1) [3]. Bien que les mécanismes mis en jeu soient encore mal définis, certaines hypothèses ont été avancées. Koren et al. [3] ont supposé que l'absorption du rayonnement U.V. par les particules éjectées de la cible induisait une fragmentation des agrégats dans la plume plasma et par suite une réduction du nombre et de la taille des gouttelettes. Plus vraisemblablement, le principal effet de la longueur d'onde sur la génération de particules résulte de la différence des coefficients d'absorption lorsque différentes longueurs d'onde sont utilisées.

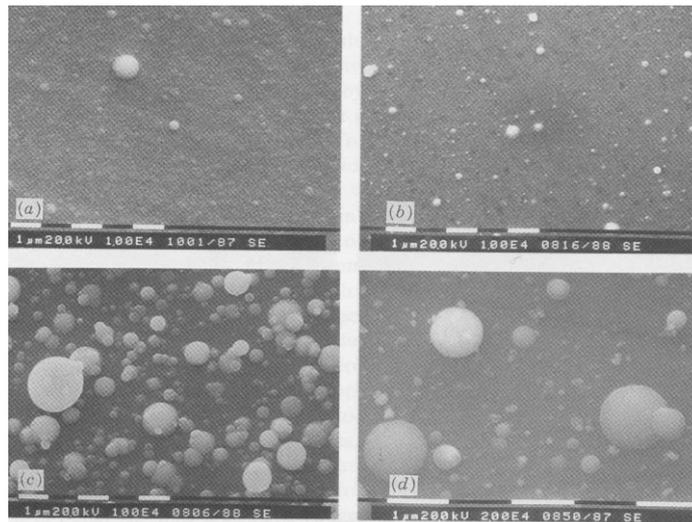


Figure III.1 : Photographies par microscopie électronique à balayage de films YBaCuO obtenus par ablation laser à (a) 266 nm, (b) 355 nm, (c) 533 nm, (d) 1064 nm [4]

La pression ambiante :

L'utilisation d'un gaz ambiant permet de compenser les pertes possibles d'un constituant de la cible, par exemple de l'oxygène pour les dépôts d'oxydes. Elle conduit à une augmentation du nombre de collisions entre les espèces éjectées de la cible et les molécules

du gaz ambiant, et donc à une diminution du libre parcours moyen des espèces dans l'enceinte : à une pression de 1 mTorr, le libre parcours moyen est de l'ordre de 5 cm, il passe à 0,05 cm pour une pression de 100 mTorr.

- dans le premier cas, les espèces vaporisées effectuent en moyenne une collision lors du trajet cible-substrat. Les gouttelettes présentes dans le film sont alors essentiellement celles qui ont été générées sous forme liquide et qui résultent de l'interaction laser-cible.

- dans le second cas, les collisions sont susceptibles d'induire un phénomène de "nucléation-croissance" des espèces gazeuses conduisant à la formation de particules [5].

Comme la diffusion est responsable du mécanisme de croissance, le temps résiduel des particules dans la vapeur conditionne alors leur taille.

La distance cible-substrat :

Les effets spécifiques de la distance cible-substrat et de la pression du gaz ambiant sont étroitement corrélés. En effet, une augmentation de pression induit une diminution de la longueur de la plume plasma [2]. La morphologie de surface du film dépend alors fortement de la position du substrat par rapport à cette longueur.

Dans le cas d'une cible YBaCuO [6], la distance cible – substrat doit être au moins égale à la longueur de la plume.

Autres paramètres :

L'état de surface de la cible et sa densité ont également une influence sur le taux de génération des particules. Misra et al. [7] ont rapporté que des cibles polies produisent moins de gouttelettes ; cependant, cet effet est limité par rapport à ceux des autres paramètres, notamment la longueur d'onde et la fluence. L'utilisation de cibles densifiées (induisant une modification de la conductivité thermique du matériau) conduit elle aussi à une réduction du taux de particules.

III.2. Etude bibliographique des techniques dédiées à la réduction du taux de particules dans les films

Différentes techniques ont été proposées pour limiter le taux de gouttelettes sur le substrat. Elles utilisent soit une géométrie différente de celle communément utilisée (plan du substrat perpendiculaire au plan de la cible et non parallèle), soit un système de sélection temporelle ou encore un masque entre la cible et le substrat et ce, avec ou sans champ électrique ou magnétique. Toutes ces méthodes semblent donner de bons résultats bien que présentant des vitesses de dépôt fortement réduites par rapport à la méthode conventionnelle, et des films parfois non congruents.

III.2.1. Techniques de dépôt avec sélection temporelle

Ce type de sélection mécanique est basé sur le fait que les gouttelettes ont une vitesse plus faible que les espèces atomiques ou moléculaires. Leur vitesse typique est de l'ordre de 2.10^3 à 5.10^4 cm/s [8] ce qui est au moins un ordre de grandeur inférieur aux espèces atomiques ou moléculaires.

Une première solution a été décrite par Dupendant [9] : elle utilise un disque perforé et nécessite une parfaite synchronisation entre le faisceau laser et la vitesse de rotation du substrat afin que les espèces rapides se déposent toujours sur la même zone du substrat (figure III.2).

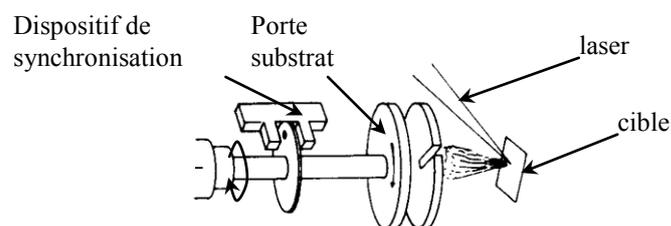


Figure III.2 : Schéma d'une technique de dépôt avec sélection temporelle [9]

Une autre technique, basée sur le même principe de sélection mais plus souple à mettre en œuvre, consiste à faire tourner des ailettes entre la cible et le substrat (figure III.3). La fréquence d'apparition des ailettes, proportionnelle à leur nombre et à la vitesse de rotation,

et la largeur de celles-ci, permettent de laisser passer les espèces les plus rapides, les gouttelettes plus lentes étant elles stoppées.

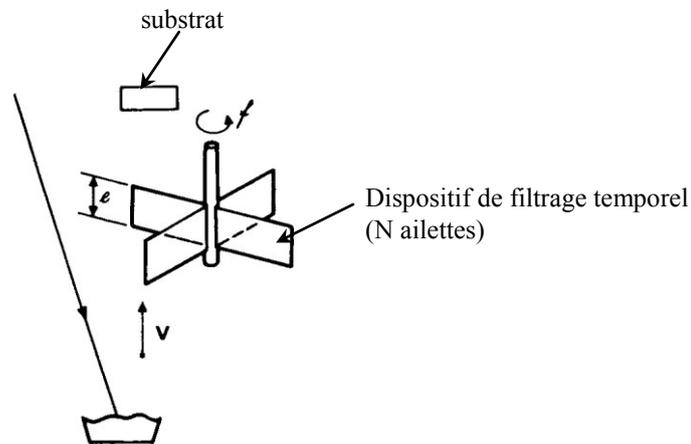


figure III.3 : dispositif de réduction des gouttelettes par filtrage des vitesses

Une troisième technique utilisant les différences de vitesses entre les espèces consiste à faire tourner la cible à grande vitesse (6000 tr/min). Le faisceau laser irradiant une zone excentrée de la cible, les espèces les plus lentes sont déviées de la trajectoire normale, c'est-à-dire perpendiculaire à la cible, par la force centrifuge [10].

III.2.2. Techniques utilisant un cache (shadow mask)

Cette méthode, appelée "Shadow mask" ou "Eclipse method" [11], est assez facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas de modification particulière de la configuration usuelle. Elle requiert simplement l'ajout d'un cache de la taille du substrat entre celui-ci et la cible. Les particules recueillies sur le substrat ont alors subi plusieurs collisions lors du trajet cible-substrat. Les résultats sont satisfaisants puisque les rugosités moyennes mesurées sont de l'ordre du nanomètre mais la vitesse de dépôt est fortement réduite (d'un rapport 1/6). Tachiki [12] associe, au masque situé entre la cible et le substrat, un champ magnétique, créé par un aimant situé derrière le substrat, afin d'augmenter la vitesse de dépôt. Il obtient ainsi une augmentation de celle-ci d'un facteur 2,6.

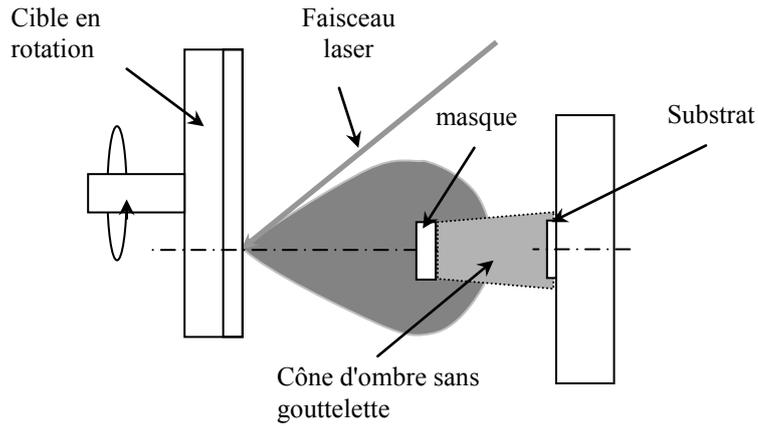


Figure III.4 : dispositif de dépôt avec masque

III.2.3. Technique utilisant deux faisceaux lasers croisés

Gaponov [13] et Gorbunov [14] ont montré que la densité de particules dans les films pouvait également être réduite en utilisant deux cibles identiques irradiées par deux lasers et positionnées symétriquement par rapport au substrat (figure III.5). Dans cette configuration, les plumes se croisent et les collisions provoquent une déviation des plasmas vers le substrat. Les gouttelettes plus lourdes ont une vitesse beaucoup plus faible que celle des plasmas : elles atteignent donc la zone d'intersection lorsque la densité du plasma et leur propre concentration sont devenues trop faibles pour induire un nombre suffisant de collisions susceptibles de les dévier vers le substrat.

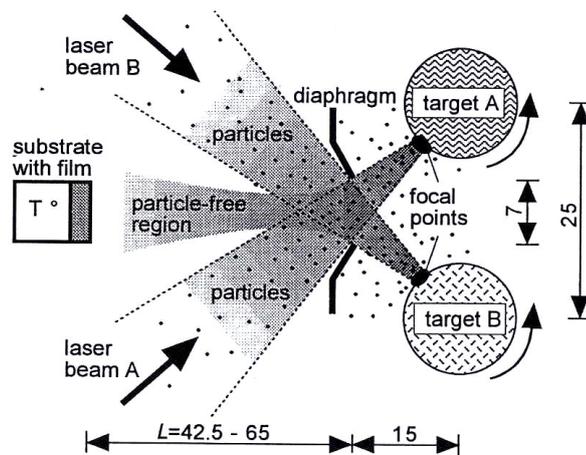


Figure III.5 : dispositif expérimental de réduction de gouttelettes par la technique de faisceaux lasers croisés [14]

III.2.4. Technique de dépôt par ablation laser "hors axe"

Cette technique, dite "off-axis", consiste à placer le substrat parallèlement à l'axe du panache plasma (figure III.6). Dans cette configuration, la densité de particules de taille micronique est fortement réduite. Les espèces atomiques et moléculaires légères diffusent latéralement, suite aux processus collisionnels dans le panache plasma, alors que les particules plus lourdes sont peu déviées de leur trajectoire initiale. La distribution longitudinale des espèces déposées dépend de la pression du gaz ambiant et de la distance cible-substrat.

Cette technique peut conduire dans le cas de dépôts de matériaux composés à des films non congruents.

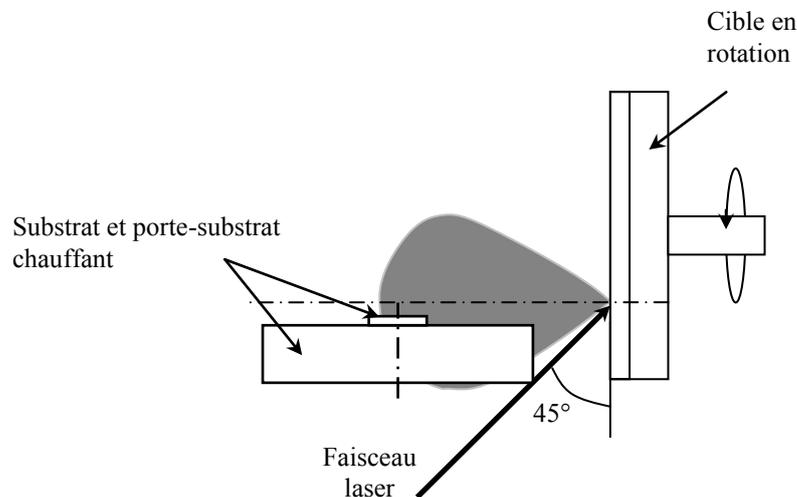


Figure III.6 : dispositif expérimental de dépôt par ablation laser en configuration "hors axe"

III.2.5. Techniques avec champ électrique ou magnétique

Les techniques de dépôt par ablation laser utilisant un champ électrique ou magnétique ont initialement été développées afin de réduire la rugosité des films. Mais rapidement, l'application d'un champ électrique a également révélé l'avantage de pouvoir orienter le film lors de sa croissance [15-18].

Le dispositif avec champ électrique présenté sur la figure III.7 [16] permet d'obtenir des couches de niobate de lithium exemptes de gouttelettes, susceptibles d'être utilisées en tant que guides d'ondes optiques.

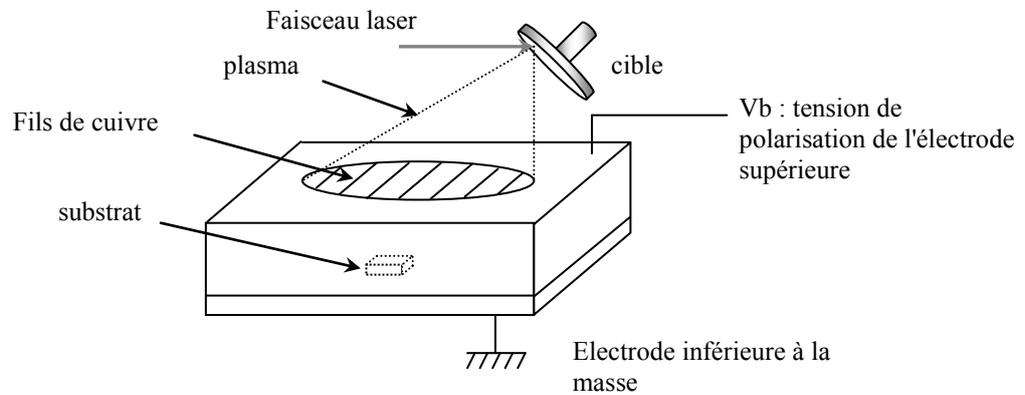


Figure III.7 : Schéma du dispositif d'ablation laser avec champ électrique [16]

III.3. Etude expérimentale

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats obtenus avec les différentes techniques que nous avons utilisées en vue de limiter la présence des gouttelettes à la surface des films.

III.3.1. Influence de la fluence laser

Afin d'améliorer la morphologie de surface des films, nous avons diminué la fluence laser à 1 J/cm^2 (valeur située juste au dessus du seuil d'ablation du niobate de lithium qui est à $0,9 \text{ J/cm}^2$).

Les films obtenus dans ces conditions ne mettent pas en évidence une réduction significative de la rugosité ; par contre, la vitesse de dépôt est fortement réduite et l'analyse par diffraction des rayons X montre que les dépôts sont moins bien cristallisés.

III.3.2. Influence de la nature de la cible

Trois types de cibles ont été utilisées afin de suivre l'influence de la nature de la cible sur la rugosité et la vitesse de dépôt (figure III.8) :

- des cibles frittées polycristallines élaborées au SPCTS (1)
- des cibles fortement densifiées achetées à la société CERAC : la densité de ces cibles est de l'ordre de 91% de la densité théorique (2)
- des cibles monocristallines d'orientation (0001) (3)

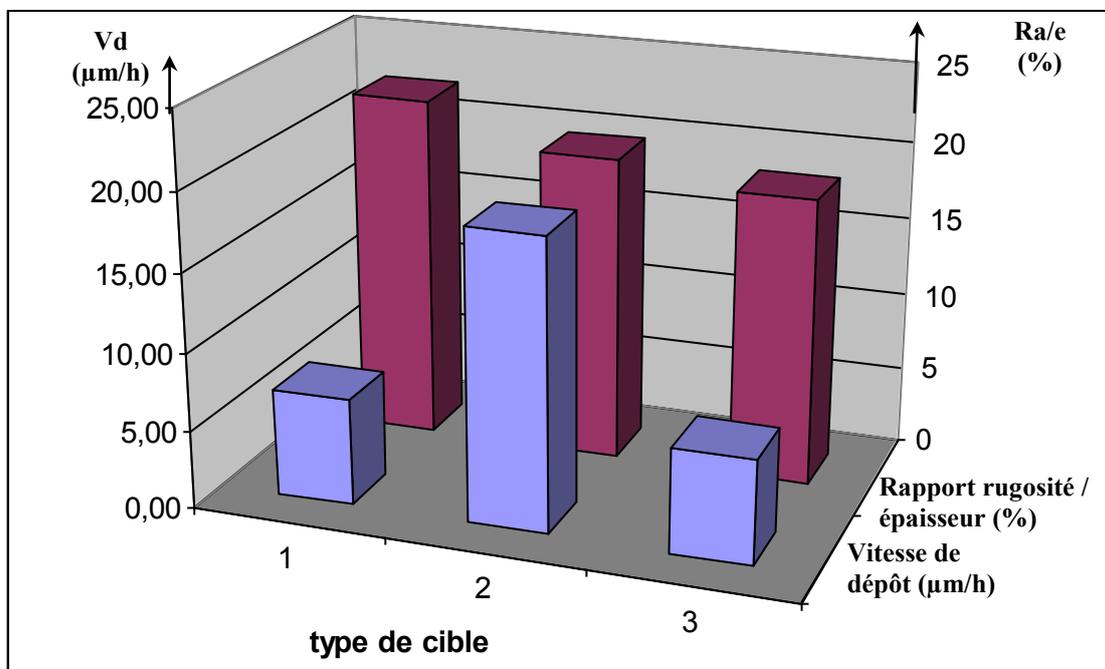


Figure III.8 : Evolution de la vitesse de dépôt et du rapport "rugosité sur épaisseur" en fonction de la nature de la cible

Il apparaît que les films élaborés à partir des cibles densifiées ou des cibles monocristallines présentent une morphologie de surface encore très perturbée mais avec un taux de gouttelettes (traduit par la valeur moyenne de la rugosité) inférieur à celui des films ayant une densité moindre. Ce résultat est conforme aux observations effectuées dans la littérature (cf. paragraphe III.1) : le taux de particules dans les films diminue lorsque la

densité des cibles augmente. Cela est lié à la variation de la conductivité thermique du matériau : une diminution de la densité se traduit par une augmentation de la porosité et donc par une diminution de la conductivité thermique.

Outre la densité, l'efficacité d'ablation est également corrélée à la réflectivité du matériau. Son augmentation dans le cas d'une cible monocristalline explique la diminution de la vitesse de dépôt.

Malgré une diminution de la rugosité des films observée avec l'utilisation de cibles densifiées ou monocristallines, les valeurs restent largement supérieures au seuil tolérable pour une application des couches en tant que guides d'onde optique.

Nous avons donc tenté de minimiser le taux de particules sur le substrat en étudiant une nouvelle configuration de dépôt.

III.3.3. Influence de la position du substrat dans l'enceinte

La position du substrat, relativement au panache plasma issu de l'interaction entre le laser et la cible, a une très grande importance sur les caractéristiques des films déposés. Son influence peut s'exercer sur la stœchiométrie, la répartition transverse des espèces dans le plasma n'étant pas uniformément répartie [19], mais aussi sur la répartition en épaisseur celle-ci suivant une loi en $\cos^n\theta$ (n élevé, variant de 7 à 16 selon l'axe de symétrie pour un ferrite [20]).

Nous avons étudié deux positionnements différents du substrat :

- substrat décalé par rapport à la cible :

La configuration de dépôt est représentée sur la figure III.9.

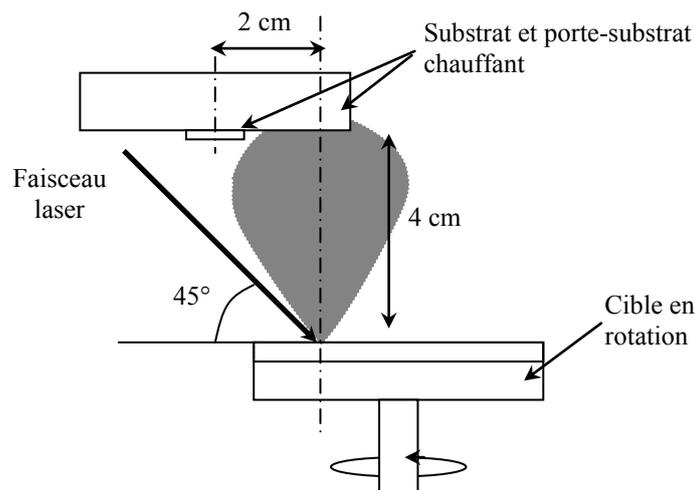


Figure III.9 : Vue de dessus de la configuration de dépôt avec le substrat décalé par rapport à la cible

Dans cette configuration, le substrat est décalé de telle sorte qu'il ne soit pas directement à l'intérieur du cône délimitant le panache plasma.

Les conditions de dépôt sont les mêmes que dans la configuration classique, à savoir utilisation d'une cible densifiée, pression d'oxygène de 0,1 Torr, température de substrat égale à 800°C, fluence de 3 J/cm². Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant.

| échantillon | Durée (min.) | Épaisseur moyenne, e _a (nm) | Rugosité moyenne, Ra (nm) | Ra/e _a (%) |
|-------------|--------------|--|---------------------------|-----------------------|
| 86 | 41 | 1013,3 | 207,5 | 20,48% |
| 89 | 5 | 572,1 | 161,3 | 28,19% |

Tableau III.1 : Épaisseur et rugosité en configuration "substrat décalé"

Aucune diminution significative de la rugosité n'est observée ce qui semble indiquer que conformément à ce qui a déjà été observé pour d'autres matériaux [21, 8], l'émission des gouttelettes se fait dans toutes les directions à partir de la cible.

- Substrat en configuration "hors axe" :

Parmi les techniques utilisées afin de réduire la densité de gouttelettes sur le film, la méthode dite 'off-axis' est la plus couramment utilisée [15-18]. Elle présente l'avantage d'être peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

La configuration de ce dispositif est celle décrite sur la figure III.6.

Le tableau III.2 présente les résultats obtenus avec une cible densifiée, sous une pression d'oxygène de 0,1 Torr, une température de 800°C et une fluence de 3 J/cm², le centre du substrat étant maintenu à 3 cm de la cible.

| échantillon | Durée (min.) | Épaisseur moyenne, e _a (nm) | Rugosité moyenne, Ra (nm) | Ra/e _a (%) | Vd (µm/h) |
|-------------|--------------|--|---------------------------|-----------------------|-----------|
| 83 | 30 | 258,1 | 30,1 | 11,7 % | 0,52 |
| 85 | 30 | 239,0 | 49,3 | 20,6 % | 0,48 |
| 88 | 50 | 319,8 | 57,8 | 18,1 % | 0,38 |
| 90 | 35 | 429,0 | 57,0 | 13,3 % | 0,74 |
| 95 | 30 | 299,0 | 16,6 | 5,6 % | 0,60 |

Tableau III.2 : Épaisseur et rugosité des films obtenus en configuration 'off-axis'

Ce tableau met en évidence une forte réduction de la rugosité et de la vitesse de dépôt. Les rugosités de surface des films d'épaisseur inférieure à 300 nm permettent d'envisager des pertes optiques acceptables et la possibilité d'effectuer un couplage par prisme afin d'injecter la lumière dans les guides.

Une analyse des échantillons par diffraction des rayons X a ensuite permis de déterminer si cette nouvelle configuration conduisait à la phase LiNbO₃ désirée, avec la bonne orientation.

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus (figure III.10) mettent en évidence la présence de la phase LiNbO₃ avec une orientation majoritaire de type (006) mais aussi celle d'une phase parasite Nb₂O₅ déficiente en lithium.

L'apparition de cette phase traduit donc une perte de lithium dans le film, confirmant le fait que la technique de dépôt "off-axis" peut conduire dans le cas de matériaux composés à des films non congruents.

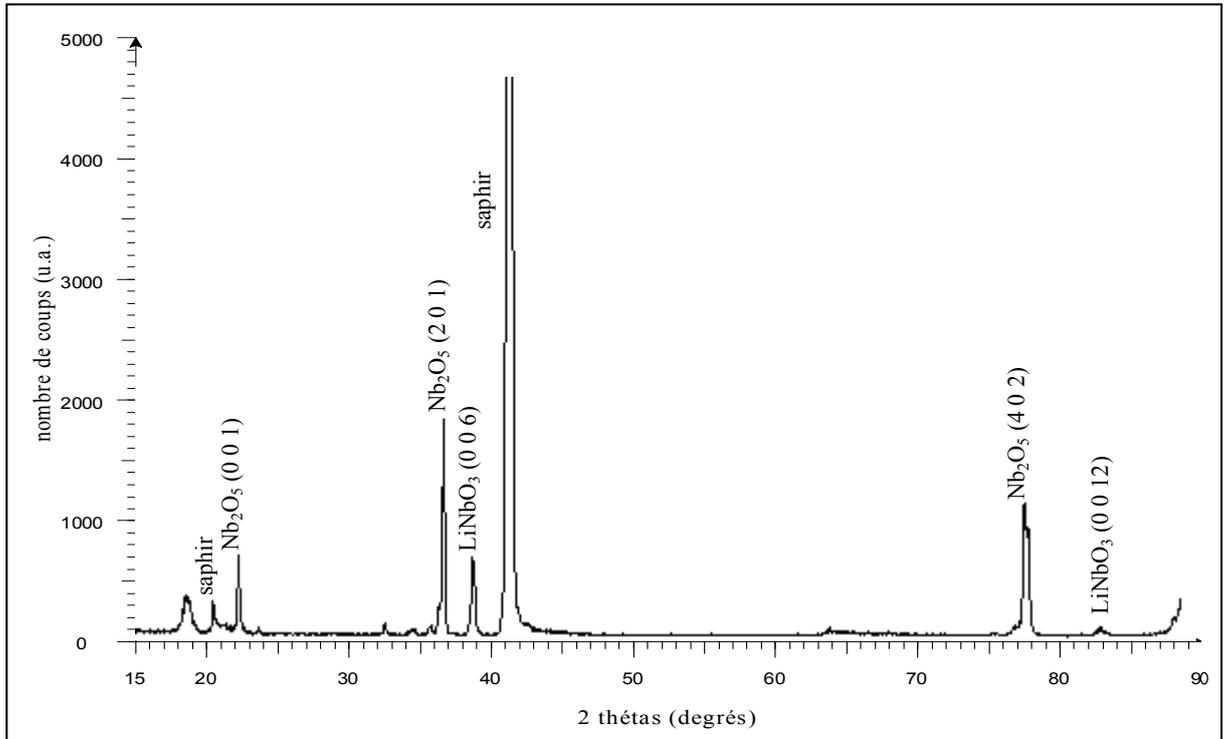


Figure III.10 : Diagramme de diffraction des R.X pour un dépôt réalisé en configuration 'hors axe'

Pour remédier à ce problème, nous avons travaillé dans les mêmes conditions expérimentales avec une cible enrichie en lithium ($\text{Li}_{1,5}\text{NbO}_3$).

On constate alors (figure III.11) :

- une très nette diminution de la phase parasite Nb_2O_5 ;
- que le niobate de lithium apparaît toujours avec l'orientation dominante (006) mais que l'orientation (104) est également présente.

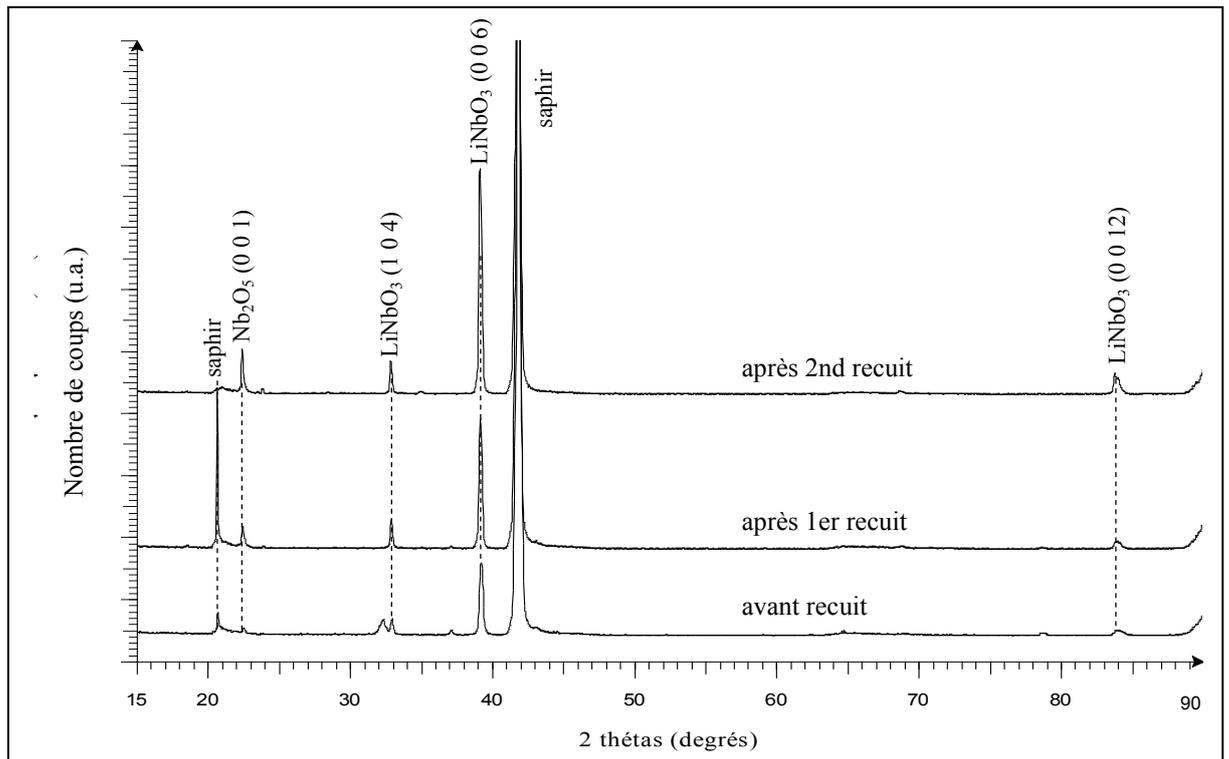


Figure III.11 : Diagramme de diffraction des R.X pour un dépôt réalisé en configuration 'hors axe' avec une cible enrichie en lithium ($Li_{1,5}NbO_3$).

En conclusion, la technique de dépôt "hors axe" permet de réduire la rugosité des films jusqu'à des valeurs permettant leur utilisation en tant que guides d'onde. Cependant, on observe une détérioration des propriétés cristallographiques des couches et la réduction de la phase parasite Nb_2O_5 , déficiente en lithium, impose l'utilisation de cibles enrichies en cet élément.

III.3.4. Influence d'un champ électrique

L'application d'un champ électrique ou magnétique a montré [22] qu'il était possible de dévier les espèces chargées et ainsi d'effectuer une ségrégation des particules ablatées : les gouttelettes insensibles au champ ne sont pas déviées de leur trajectoire initiale au contraire des ions qui subissent, eux, une diffusion significative.

La géométrie du dispositif de dépôt "off-axis" ayant permis de réduire le taux de gouttelettes présentes dans les films, il nous a paru intéressant d'associer cette configuration et l'utilisation d'un champ électrique.

Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure III.12.

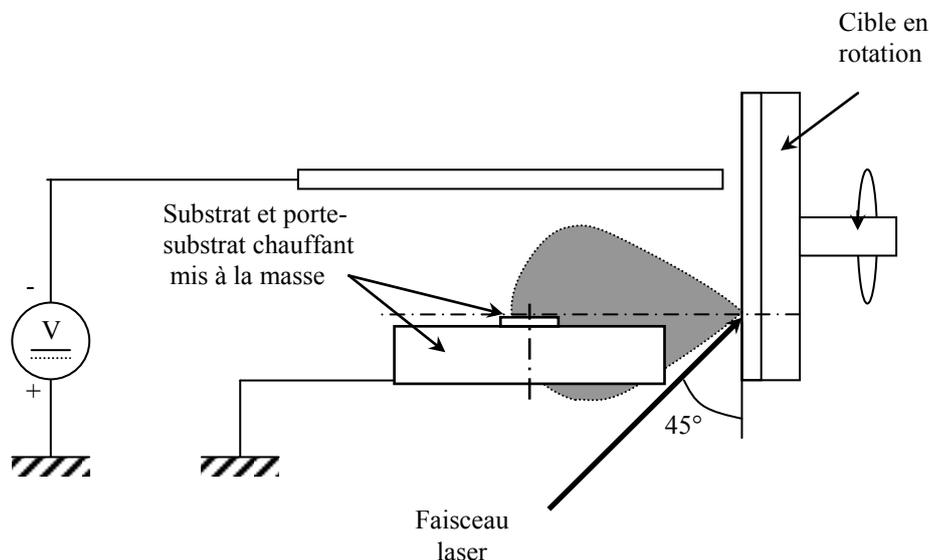


Figure III.12 : Schéma du dispositif expérimental associant la méthode 'off-axis' avec un champ électrique

Les essais que nous avons réalisés ont eu pour but d'observer les effets d'un champ électrique continu sur les caractéristiques des films (vitesse de dépôt, rugosité, cristallisation,...). Le champ électrique appliqué est de l'ordre de 15 à 20 kV/m correspondant à une différence de potentiel entre l'électrode et la masse de 200 à 300 V.

Les dépôts suivants, de durée 30 minutes, ont été réalisés avec une cible densifiée, à une distance cible – centre du substrat de 3 cm, une fluence de 3 J/cm², une pression d'oxygène de 0,1 Torr et une température de 800 °C

| échantillon | Épaisseur moyenne, e_a (nm) | Rugosité moyenne, R_a (nm) | R_a/e_a (%) | Vitesse de dépôt ($\mu\text{m/h}$) |
|-------------|-------------------------------|------------------------------|---------------|--------------------------------------|
| 100 | 228 | 26,2 | 11,48 | 0,46 |
| 101 | 142 | 20,6 | 14,48 | 0,28 |
| 103 | 217 | 17,5 | 8,05 | 0,44 |

Tableau III.3 : Caractéristiques des films obtenus avec application d'un champ électrique en configuration "off-axis"

Comme nous pouvons le constater, les résultats présentés ci-dessus sont sensiblement identiques à ceux obtenus dans les mêmes conditions sans champ électrique (cf. tableau III.2). Les effets du champ électrique semblent se faire sentir surtout au niveau de la cristallisation et donc de l'orientation des films. En effet on observe, de façon générale, une augmentation de l'intensité du pic (104) de la phase LiNbO_3 . Le dépôt 101 est ainsi monorienté (104) (figure III.13).

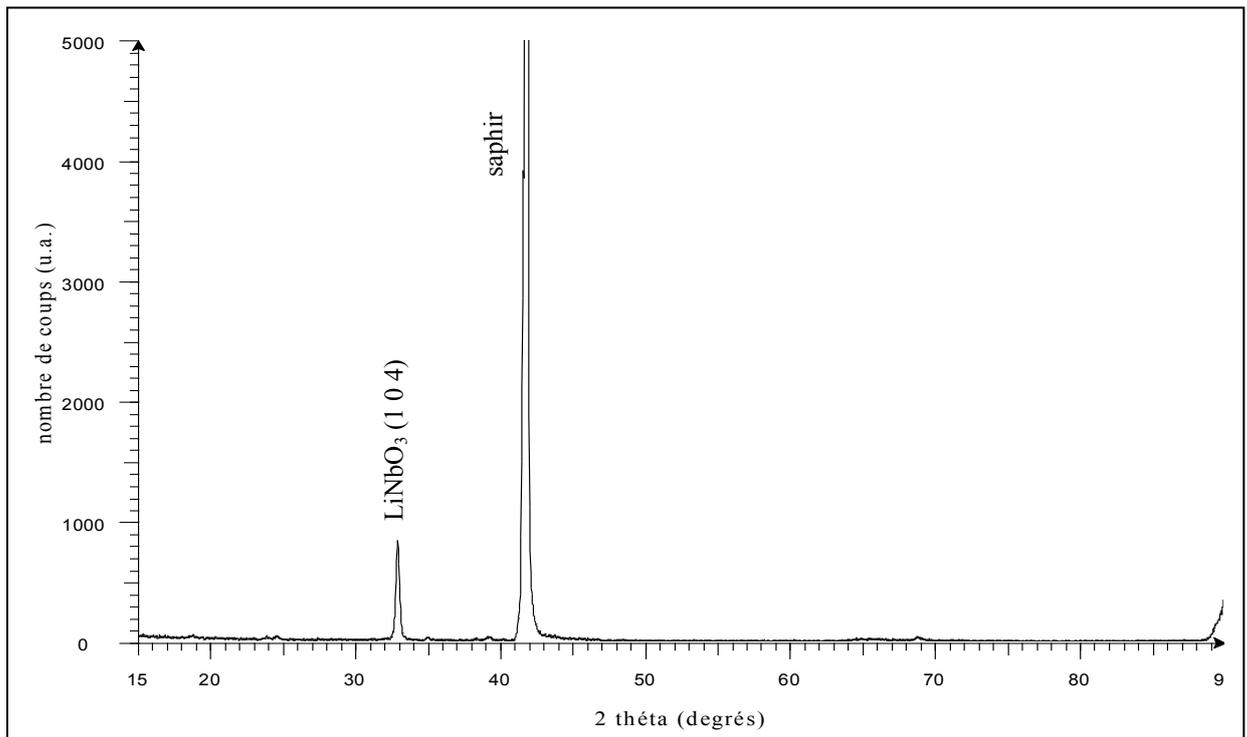


Figure III.13 : Diagramme de diffraction des R.X pour un dépôt réalisé en configuration 'hors axe' sous champ électrique.

L'application d'un champ électrique dans une direction déterminée conduit donc à une modification de l'orientation préférentielle des films de niobate de lithium, comme cela a déjà été observé par W.S. HU [23].

III.4. Morphologie des films

Les observations ont été effectuées avec le microscope électronique à balayage décrit dans le paragraphe II.1.5.4.

Les échantillons à caractériser ne nécessitent pas de préparation particulière ; il faut cependant qu'ils soient propres pour ne pas contaminer la chambre d'analyse du microscope où règne un vide poussé, et pour qu'aucune impureté de surface ne vienne gêner l'observation.

Les échantillons sont collés sur les supports avec de la colle d'argent de manière à assurer un bon contact électrique. Lorsque ce n'est pas le cas, des effets de charge de l'échantillon peuvent avoir lieu et gêner l'observation. Les échantillons utilisés étant des diélectriques, ils doivent être métallisés.

La figure III.14 présente les photographies en microscopie électronique à balayage de deux films réalisés respectivement dans la configuration de dépôt standard et dans la configuration "hors axe". Les deux photographies (figure III.14) ont été réalisées en fixant la distance focale de travail à 12,8 mm avec une tension d'accélération des électrons de 20 kV. La taille du faisceau a été fixée à 200 nm (spot 6). Enfin, le grandissement obtenu vaut 1000.

Des gouttelettes dont le diamètre atteint quelques microns recouvrent entièrement la surface du film élaboré dans la configuration classique. Au contraire, le dépôt réalisé avec le substrat parallèle à l'axe du plasma présente une surface homogène, qui explique la diminution de la rugosité dans cette configuration. On peut également noter le changement de morphologie du films pour les deux positions de substrat étudiées.

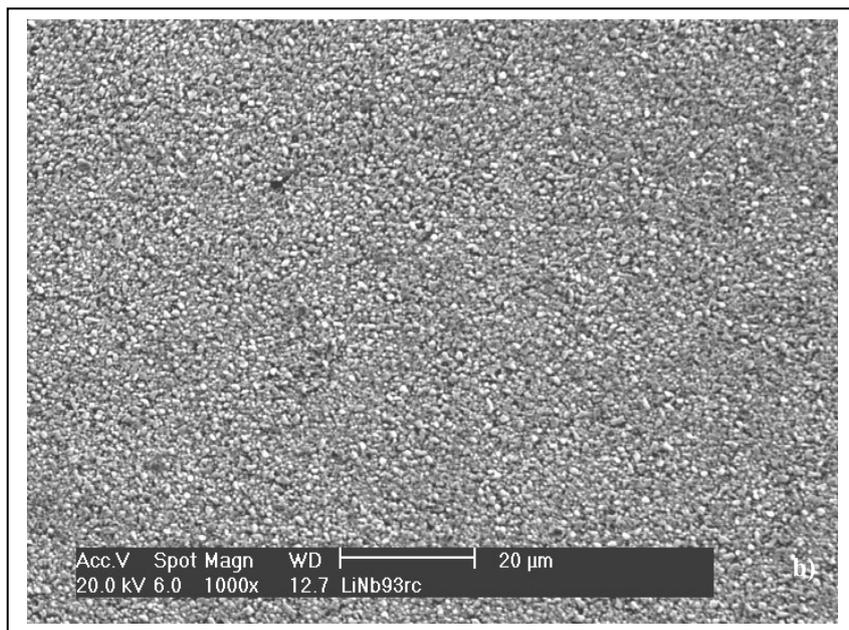
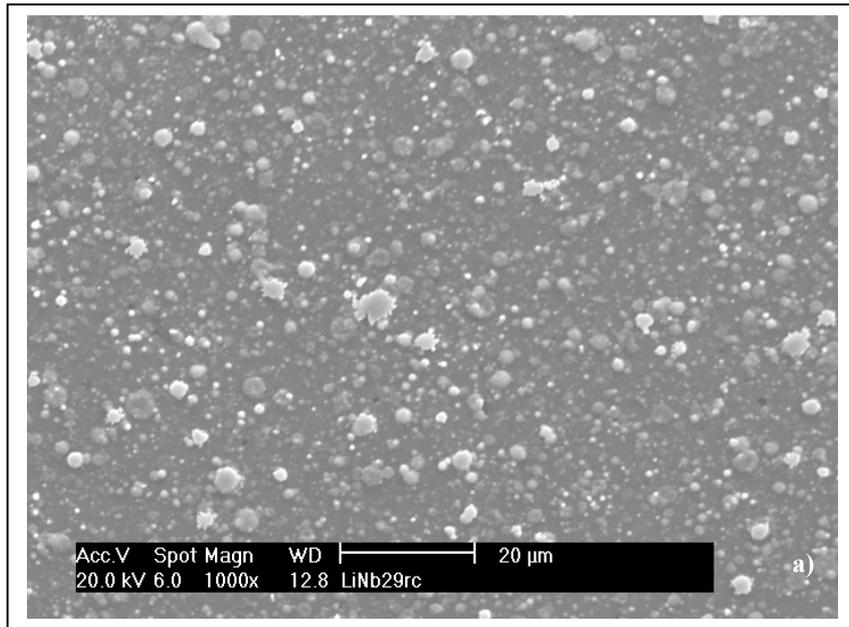


Figure III.14 : dépôts effectués a) en position standard, b) en position hors axe

III.5. Conclusion

Parmi les différents essais visant à limiter le taux de gouttelettes dans les couches, sans toutefois mettre en place des techniques alourdissant de façon notable le montage expérimental, seule la technique de dépôt dite "off-axis" a permis d'élaborer des films présentant une rugosité de surface compatible avec leur utilisation en tant que guides d'ondes optiques ($R_a < \lambda/20$). Cependant, cette technique conduisant à des films non congruents, avec apparition de la phase parasite Nb_2O_5 dans le diagramme de diffraction des rayons X, l'utilisation de cibles enrichies en lithium s'avère nécessaire.

Bibliographie du Chapitre III

- [1] L.C. CHEN, E.L. HALL et K.A. LOU, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 273, p377 (1992)
- [2] A. BASILLAIS, Croissance de couches minces par ablation laser en atmosphère réactive, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2000
- [3] G. KOREN, R.G. BASEMAN, A. GUPTA, M.I. LUTWYTCHE et R.B. LAIBOWITZ, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 56, p2144 (1990)
- [4] W.KAUTEK, B. ROAS et SCHULTZ, *Thin Solid Films*, Vol. 191, p317 (1990)
- [5] D.B. CHRISEY et G.K. HUBLER, « Pulsed Laser Deposition of Thin Films » Ed. Wiley-Interscience publication Chap. 6 p 167-198 (1994)
- [6] P.E. DYER, A. ISSA, P.H. KEY, *Applied Surface Science* Vol. 46, p 89 (1990)
- [7] D.S. MISRA et S.B. PALMER, *Physica* vol. C176, p43 (1991)
- [8] J. HERMANN, Thèse d'habilitation, Orléans (1998)
- [9] H. DUPENDANT, J.P. GAVIGAN, D. GIVORD, A. LIENARD, J.P. REBOUILLAT et Y SOUCHE, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 43, p369 (1989)
- [10] J.T. CHEUNG, H. SANKUR, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, Vol. 15, p 63 (1988)
- [11] D.W. KIM, S.H. LEE, T.W. NOH, *Materials Science and Engineering B56* p 251-255 (1998)
- [12] M. TACHIKI, T. KOBAYASHI, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 38 pp 3642-3645 (1999)
- [13] S.V. GAPONOV, A.A. GUDKOV, A.A. FRAERMAN, *Sov. Phys. Tech. Phys.* Vol. 27, pp1130-1133 (1982)
- [14] A.A. GORBUNOV, W. POMPE, A. SEWING, S.V. GAPONOV, A.D. AKHSAKHALYAN, I.G. ZABRODIN, I.A. KAS'KOV, E.B. KLYENKOV, A.P. MOROZOV, N.N. SALASCHENKO, R.DIETSCH, H. MAI, S. VÖLLMAR, *Applied Surface Science*, Vol. 96-98, p649-655 (1996)
- [15] W.S. HU, Z.G. LIU, D. FENG, *J. Appl. Phys.* 80 (12), p7089, (1996)
- [16] X.L. GUO, W.S. HU, Z.G. LIU, S.N. ZHU, T. YU, S.B. XIONG, C.Y. LIN, *Materials Science and Engineering B53*, pp 278 – 283 (1998)

- [17] Z.G. LIU, W.S. HU, X.L. GUO, J.M. LIU, D. FENG, Appl. Surf. Sci. Vol. 109-110, p 520 (1997)
- [18] R.I. TOMOV, T.K. KABADJOVA, P.A. ATANASOV, S. TONCHEV, M. KANEVA, A. ZHERIKHIN, R.W. EASON, Vacuum, Vol. 58, pp 396-403 (2000)
- [19] C. CHAMPEAUX, Thèse de l'Université de Limoges, (1992).
- [20] L. CANALE, C. GIRAULT, A. BESSAUDOU, A. CELERIER, F. COSSET, J.L. DECOSSAS, J.C. VAREILLE, Appl. Surf. Sci. Vol. 154-155, p 444-448 (2000)
- [21] R.P.J. IJSSELSTEIJN, D.H.A. BLANK, P.G. OUT, F.J.G. ROESTHUIS, J. FLOKSTRA, H. ROGALLA, High TC Superconductor Thin Films, (L. Corraera, ed.) Elsevier, Amsterdam, p 251 (1992)
- [22] R.J. KENNEDY, Thin Solid Films, Vol. 214, p223 (1992)
- [23] W.S. HU, Z.G. LIU, D. FENG, Solid State Communications, Vol. 97, n°6, pp 481 – 485 (1996)

CHAPITRE IV

CARACTERISATIONS OPTIQUES

Sommaire du chapitre IV

Caractérisations optiques

| | |
|---|-----|
| IV.1. Introduction..... | 151 |
| IV.2. Théorie de l'optique guidée planaire | 152 |
| IV.2.1. Introduction..... | 152 |
| IV.2.2. Notion d'indice effectif..... | 152 |
| IV.2.3. Théorie électromagnétique..... | 154 |
| IV.2.4. Les pertes optiques..... | 157 |
| IV.2.5. Application aux couches minces de niobate de lithium sur substrat de saphir | 158 |
| IV.2.5.1. Indices de réfraction des matériaux utilisés | 158 |
| IV.2.5.2. Détermination des angles critiques..... | 159 |
| IV.2.5.3. Calcul de l'épaisseur minimale nécessaire pour guider le mode fondamental ... | 160 |
| IV.2.5.4. Calcul de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du film | 161 |
| IV.2.5.5. Distribution du champ électrique pour les modes guidés..... | 164 |
| IV.3. Etude et conception du dispositif expérimental..... | 167 |
| IV.3.1. Excitation des modes guidés | 167 |
| IV.3.1.1. Les méthodes d'excitation..... | 167 |
| IV.3.1.1.1. Couplage en bout [5]..... | 167 |
| IV.3.1.1.2. Couplage par biseau [5] | 167 |
| IV.3.1.1.3. Couplage distribué [5]..... | 168 |
| IV.3.2. Présentation de la spectroscopie des lignes noires..... | 170 |
| IV.3.2.1. Principe général [7] | 170 |
| IV.3.2.2. Application à la détermination des indices et épaisseurs | 171 |
| IV.3.3. Choix du prisme d'injection..... | 172 |
| IV.3.4. Dispositif expérimental | 174 |
| IV.4. Caractérisations..... | 176 |
| IV.4.1. Détermination du domaine angulaire de recherche des lignes noires | 176 |
| IV.4.2. Détermination des indices de réfraction et de l'épaisseur..... | 178 |
| IV.4.2.1. Précision des mesures..... | 179 |
| IV.4.3. Mesure des indices effectifs par spectroscopie des lignes noires | 180 |
| IV.4.3.1. Dépôts réalisés en configuration standard..... | 180 |

| | |
|---|-----|
| IV.4.3.2. Dépôts réalisés en position hors axe..... | 180 |
| IV.4.3.3. Dépôts réalisés en position hors axe avec cache | 182 |
| IV.4.4. Conclusion | 187 |
| Bibliographie du chapitre IV..... | 189 |

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons d'abord nous attacher à décrire de manière générale la théorie qui régit la propagation des ondes électromagnétiques dans les guides plans afin de constituer les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Cela nous permettra de déterminer les grandeurs théoriques propres aux couches obtenues et de justifier les moyens mis en œuvre pour les caractériser.

La seconde partie sera consacrée à la mise en place du banc de caractérisation optique. Elle sera introduite par une brève présentation des moyens d'injection existants afin de justifier notre choix. Une étude théorique s'appuyant sur les bases énoncées dans le premier paragraphe permettra de comprendre la méthode de caractérisation choisie et de définir le matériel à utiliser pour sa mise en œuvre.

Après avoir défini le mode opératoire permettant de déterminer les indices effectifs des films, le troisième paragraphe de ce chapitre présentera les résultats obtenus.

Enfin, un bilan des valeurs expérimentales mesurées conclura ce chapitre avant d'évoquer des solutions envisageables afin d'améliorer les propriétés des couches réalisées.

IV.2. Théorie de l'optique guidée planaire

IV.2.1. Introduction

On appelle guide d'onde optique toute structure permettant de confiner et de propager une onde lumineuse dans une direction donnée. Ce travail de caractérisation optique étant appliqué aux couches minces que nous avons réalisées par ablation laser, cette étude sera limitée aux guides planaires, c'est à dire présentant un confinement transversal de la lumière.

Dans un premier temps, nous rappelons les grandeurs principales attachées aux guides d'ondes électromagnétiques (indice effectif, vecteur d'onde, constante de propagation...). La seconde partie, plus théorique, basée sur le formalisme des équations de Maxwell et les conditions de continuités aux interfaces du guide, définit les phénomènes liés à la propagation des différents modes dans le guide plan. Cela permettra de mieux comprendre les diverses techniques d'excitation de ces modes pour l'étude du couplage.

IV.2.2. Notion d'indice effectif

D'après les lois de Descartes, un rayon lumineux qui se propage dans un film diélectrique (figure IV.1) subit des réflexions partielles ou totales aux interfaces avec les milieux extérieurs selon les valeurs relatives des indices de réfraction et selon les angles d'incidence.

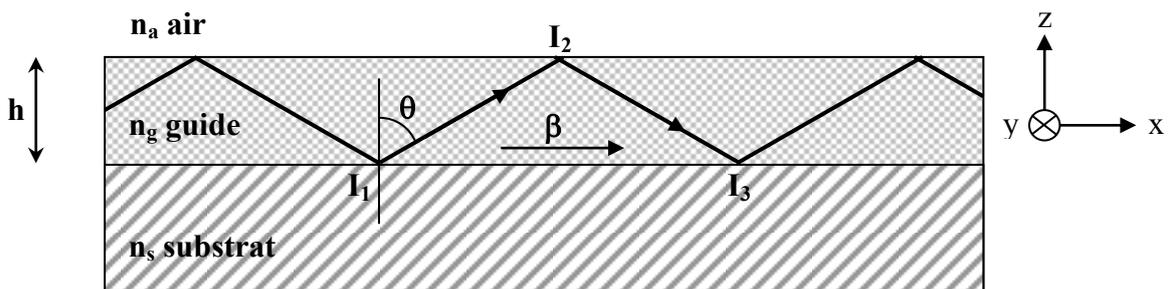


Figure IV.1 : Guide optique plan

On dit qu'il y a propagation guidée lorsqu'un rayon lumineux subit des réflexions totales qui le confinent à l'intérieur du guide et que l'onde électromagnétique sinusoïdale associée interfère avec elle-même de manière constructive.

D'après les lois de Descartes, il n'y a présence de modes guidés dans le milieu d'indice n_g que lorsque les conditions suivantes sont remplies :

$$/1/ \quad \theta > \arcsin\left(\frac{n_a}{n_g}\right) \quad \text{et} \quad \theta > \arcsin\left(\frac{n_s}{n_g}\right)$$

avec la condition $n_g > n_s > n_a$

Dans le cas contraire, on peut se trouver soit en présence de modes de propagation dits « de substrat » soit en présence de modes de propagation dits « d'air » selon les valeurs de θ .

Une onde électromagnétique subit des interférences constructives lorsqu'elle se retrouve en phase avec elle-même après un trajet I_1 - I_2 - I_3 (figure IV.1), ce qui se traduit par la relation :

$$/2/ \quad k \cdot n_g \cdot \cos\theta \cdot h - \varphi_{gs} - \varphi_{ga} = m\pi \quad (m \text{ entier})$$

avec la condition $n_g > n_s > n_a$,

et dans laquelle les quantités φ_{gs} et φ_{ga} représentent les déphasages dus à la réflexion aux interfaces guide-substrat et guide-air. Leurs expressions sont déterminées en utilisant les équations de propagation et les relations de continuité des champs électromagnétiques.

La relation /2/, généralement appelée "équation de dispersion", met en évidence le fait que la propagation lumineuse ne peut se faire que pour des modes discrets (c'est-à-dire seulement pour certaines valeurs de l'angle θ).

La **constante de propagation β** de l'onde sinusoïdale associée à un rayon lumineux est égale à la composante longitudinale du vecteur d'onde \vec{k} (c'est-à-dire selon la direction de propagation x).

$$/3/ \quad \beta = k \cdot n_g \cdot \sin\theta$$

avec :

$$/4/ \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$$

On définit la quantité $n_g \cdot \sin \theta$ comme étant l'**indice effectif** du guide pour le mode de propagation considéré :

$$/5/ \quad n_m = \frac{\beta}{k}$$

C'est l'indice que voit l'onde dans la direction de propagation.

IV.2.3. Théorie électromagnétique

Dans ce paragraphe, nous ne détaillerons pas les développements établis à partir des équations de Maxwell et des relations de continuité des champs aux interfaces permettant d'interpréter les phénomènes physiques liés à la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux diélectriques. Ces calculs ayant été clairement décrits par ailleurs [1], nous nous efforcerons d'en rappeler les principaux résultats afin de les appliquer plus particulièrement aux guides plans.

Dans un milieu diélectrique linéaire, isotrope, non magnétique et sans pertes, la permittivité relative, $\epsilon = n^2$, est réelle, et les champs électromagnétiques doivent satisfaire les relations constitutives du milieu :

$$/6-1/ \quad \vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \vec{E}$$

$$/6-2/ \quad \vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H}$$

De plus, ils doivent satisfaire aux équations de Maxwell linéaires dans lesquelles les termes \vec{j} (densité de courant) et ρ (densité volumique de charge) sont nuls puisque l'on se place dans le cas où les sources sont suffisamment éloignées. Par ailleurs, il faut tenir compte des conditions de continuités aux interfaces. On montre [1] que les solutions de l'équation de propagation sont de la forme :

$$/7/ \quad \vec{V} = e^{-j(\omega t - \beta x)} \cdot \begin{pmatrix} V_x(z) \\ V_y(z) \\ V_z(z) \end{pmatrix}$$

où \vec{V} représente \vec{E} ou \vec{H}

Ces solutions se présentent sous la forme d'ondes sinusoïdales dont la direction de propagation est selon x et dont l'amplitude ne dépend que de z.

L'équation de propagation peut alors s'écrire :

$$/8/ \quad \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 \cdot \gamma^2 \right] \vec{V}(z) = \vec{0}$$

où $\gamma^2 = n^2(z) - \frac{\beta^2}{k^2}$ dans lequel $n(z)$ décrit le profil d'indice du guide.

Selon le signe de γ^2 , les solutions sont exponentielles (modes évanescents ou exponentiels) ou sinusoïdales (modes guidés) :

- $\beta \geq k.n_g$: γ est imaginaire pur dans les trois milieux et il n'y a **pas de solution** non nulle satisfaisant les conditions aux limites,

- $k.n_s \leq \beta \leq k.n_g$: γ est réel dans le milieu intermédiaire et imaginaire pur ailleurs, les solutions sont donc sinusoïdales dans le guide et évanescentes de part et d'autre. Il y a confinement de l'énergie dans le guide, on parle alors de **modes guidés**,

- $k.n_a \leq \beta \leq k.n_s$: γ est réel dans le substrat ; ce sont les **modes de substrat ou modes à fuite**, la propagation s'effectue avec des ondes partiellement transmises dans le substrat.

- $\beta \leq k.n_a$, l'énergie n'est confinée dans aucun milieu.

L'application des solutions /7/ dans les équations de Maxwell montre que toute solution peut être décomposée en deux ondes :

- une onde transverse électrique TE dont le vecteur champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence ($H_y = E_x = E_z = 0$; H_x et H_z ne dépendent que de E_y),

- une onde transverse magnétique TM dont le vecteur champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence ($E_y = H_x = H_z = 0$; E_x et E_z ne dépendent que de H_y),

et s'exprimer par une combinaison linéaire de ces deux ondes.

Le champ électromagnétique est donc entièrement déterminé par la connaissance des champs transverses E_y et H_y .

Comme nous l'avons vu précédemment, selon le signe de γ^2 , les champs peuvent être propagatifs ou évanescents. Dans le cas d'un guide plan à saut d'indice, il est possible d'exprimer les champs dans les différents milieux en fonction des paramètres suivants :

$$/9-1/ \quad \gamma_a^2 = n_m^2 - n_a^2$$

$$/9-2/ \quad \gamma_g^2 = n_g^2 - n_m^2$$

$$/9-3/ \quad \gamma_s^2 = n_m^2 - n_s^2$$

Ce qui conduit, en utilisant les relations de continuités aux interfaces et en résolvant un système de quatre équations à quatre inconnues, aux relations suivantes :

- dans le cas d'une onde TE :

$$/10-1/ \quad k \cdot \gamma_g \cdot h - \tan^{-1} \left[\frac{\gamma_a}{\gamma_g} \right] - \tan^{-1} \left[\frac{\gamma_s}{\gamma_g} \right] = m \cdot \pi \quad (m \text{ entier})$$

- dans le cas d'une onde TM :

$$/10-2/ \quad k \cdot \gamma_g \cdot h - \tan^{-1} \left[\frac{n_g^2}{n_a^2} \cdot \frac{\gamma_a}{\gamma_g} \right] - \tan^{-1} \left[\frac{n_g^2}{n_s^2} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_g} \right] = m \cdot \pi \quad (m \text{ entier})$$

Ce sont les **équations de dispersion**, respectivement des modes TE ou TM. Pour une valeur de m donnée, on n'a qu'une seule valeur de β possible, notée β_m . Le guidage de la lumière ne se fera donc que pour les valeurs de la constante de propagation β_m qui satisfont l'une ou l'autre des relations /10-1/ et /10-2/ selon la polarisation choisie. Le mode guidé « numéro m » sera caractérisé par son indice effectif n_m tel que $\beta_m = k \cdot n_m$.

Dans le cas du guide plan à saut d'indice, seules les ondes TE ou les ondes TM sont susceptibles de se propager.

Par ailleurs, les relations /10-1/ et /10-2/ montrent qu'il existe, pour une longueur d'onde donnée, une valeur minimale de h appelée **épaisseur de coupure du mode m** , que l'on notera h_m , en dessous de laquelle ce mode ne pourra être guidé. On l'obtient en donnant à la constante de propagation sa plus petite valeur possible. Pour un mode guidé, on doit avoir $k \cdot n_g \geq \beta \geq k \cdot n_s$, la plus petite valeur de β , est donc égale à $k \cdot n_s$.

$$/11/ \quad h_m = \frac{1}{k\sqrt{n_g^2 - n_s^2}} \left[\arctan \left(\frac{n_g^2}{n_a^2} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_a^2}{n_g^2 - n_s^2}} \right) + m\pi \right]$$

L'épaisseur de coupure du guide est obtenue pour le mode fondamental ($m = 0$).

Si les équations /10-1/ et /10-2/ n'admettent qu'une seule solution pour $m = 0$, alors le guide est dit « monomode ». Il est appelé multimode lorsque plusieurs modes peuvent se propager. Pour un guide et un substrat donnés, c'est l'épaisseur du guide qui agit sur le nombre de modes pouvant se propager.

IV.2.4. Les pertes optiques

Dans un matériau, il existe des inhomogénéités qui peuvent être à l'origine de l'atténuation de l'onde au cours de sa propagation. Les matériaux élaborés par les différentes techniques de dépôts sont donc plus ou moins transparents. Cette absorption est le plus souvent exprimée sous la forme d'une atténuation. Une onde électromagnétique se propageant le long de l'axe Ox pourra alors être représentée avec un facteur d'amplitude de la forme $\exp(i.k.n.x)$ avec $n = n_r + i.n_i$, un indice complexe dont la partie imaginaire traduit l'atténuation du matériau : cette absorption provoque une atténuation des modes guidés.

Les rugosités d'interfaces peuvent également être à l'origine de l'atténuation de l'onde optique dans les guides.

De manière générale, les pertes optiques sont exprimées comme étant le rapport de la différence entre les énergies mesurées en deux points sur la distance qui les sépare.

L'atténuation, généralement notée α , est appelé **coefficient d'atténuation** du guide ; elle s'exprime en dB.cm^{-1} .

Si l'on considère que la décroissance de l'intensité lumineuse suit une loi exponentielle :

$$/12/ \quad I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x}$$

alors, l'expression de l'atténuation sera :

$$/13/ \quad \alpha_{\text{dB/cm}} = \frac{1}{L_1 - L_0} \cdot \ln \left(\frac{I_0}{I_1} \right)$$

- où I_0 : intensité mesurée au point d'abscisse L_0 ,
 I_1 : intensité mesurée au point d'abscisse L_1 ,
 $L_1 - L_0$: longueur de guidage de l'onde optique (en cm).

Notre objectif est d'obtenir des guides dont les pertes optiques sont de l'ordre de **1 dB.cm⁻¹**.

IV.2.5. Application aux couches minces de niobate de lithium sur substrat de saphir

Ce paragraphe est destiné à donner les caractéristiques optiques intrinsèques aux matériaux utilisés et à la détermination de celles propres aux couches réalisées.

IV.2.5.1. Indices de réfraction des matériaux utilisés

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire, notés respectivement n_o et n_e , du niobate de lithium et du saphir en fonction de la longueur d'onde de fonctionnement λ , calculés à partir des relations de Sellmeier [2 - 3].

| Longueur d'onde (nm) | Réf. | Niobate de lithium | Saphir |
|----------------------|------|--------------------|----------------|
| 633 | [2] | $n_o = 2,2862$ | $n_o = 1,7654$ |
| 633 | [2] | $n_e = 2,2025$ | $n_e = 1,7575$ |
| 1550 | [3] | $n_o = 2,2159$ | $n_o = 1,7462$ |
| 1550 | [3] | $n_e = 2,1370$ | $n_e = 1,7344$ |

Tableau IV.1 : Indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du niobate de lithium et du saphir

Ces valeurs sont données pour deux longueurs d'onde : l'une communément utilisée pour les caractérisations optiques ($\lambda = 633$ nm), l'autre correspondant à la longueur d'onde utilisée dans le domaine des télécommunications ($\lambda = 1550$ nm).

Le niobate de lithium est un cristal uniaxe négatif, c'est à dire que l'indice ordinaire est plus grand que l'indice extraordinaire.

Les axes physiques (X_1, X_2, X_3) sont définis par convention [4] tel que l'axe X_3 coïncide avec l'axe cristallographique c (système hexagonal), l'axe X_1 , avec un des axes équivalents à l'axe a et l'axe X_2 tel que l'ensemble (X_1, X_2, X_3) forme un trièdre orthogonal direct.

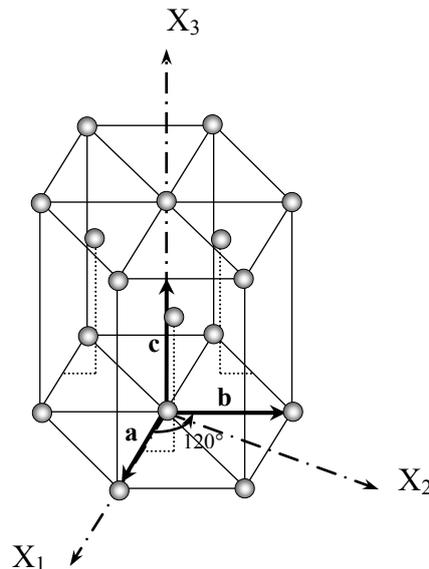


Figure IV.2 : Axes physiques dans une structure hexagonale idéale

Selon cette convention, le niobate de lithium présente un tenseur des indices de réfraction :

$$n_{ij} = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_1 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix}$$

où n_1 correspond à l'indice ordinaire et n_3 , à l'indice extraordinaire.

IV.2.5.2. Détermination des angles critiques

Il existe un angle critique θ , défini au paragraphe IV.2.2, au-delà duquel il y a réflexion totale aux interfaces guide-air et guide-substrat (figure IV.3). Le tableau ci-dessous donne les valeurs des angles calculés à partir des données du tableau IV.1.

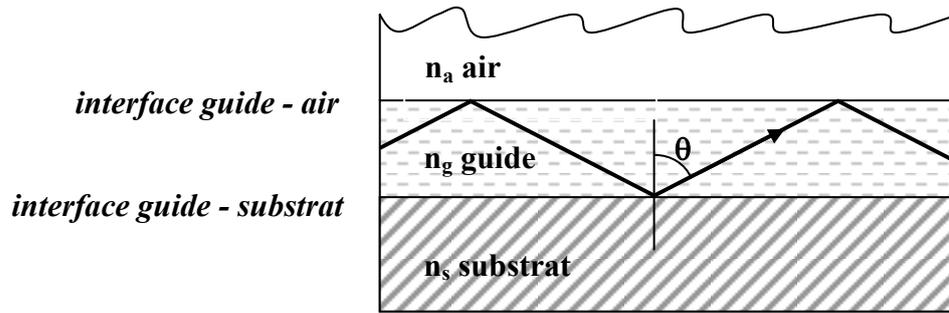


Figure IV.3 : Réflexion totale de la lumière aux interfaces guide-air et guide-substrat

| Mode de propagation / longueur d'onde | Angle critique à l'interface guide - air | Angle critique à l'interface guide - substrat |
|--|---|--|
| mode TE à $\lambda = 633$ nm | 25,94° | 50,55° |
| mode TM à $\lambda = 633$ nm | 27,00° | 52,93° |
| mode TE à $\lambda = 1550$ nm | 26,82° | 52,00° |
| mode TM à $\lambda = 1550$ nm | 27,90° | 54,25° |

Tableau IV.2 : Valeur des angles critiques aux interfaces guide-air et guide-substrat selon le mode de propagation et la longueur d'onde du faisceau incident

IV.2.5.3. Calcul de l'épaisseur minimale nécessaire pour guider le mode fondamental

Nous allons déterminer l'épaisseur minimale h_m (relation /11/) pour guider le mode fondamental $m = 0$ selon une polarisation TE, puis TM en se plaçant dans les conditions limites (valeurs de θ données dans le tableau IV.2). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.3.

- cas d'une onde incidente de polarisation TE :

Le calcul de h_{0TE} se fait à partir de la relation /10-1/, pour $m = 0$, on obtient :

$$/14/ \quad h_{0TE} = \frac{1}{k \cdot \gamma_g} \left(\tan^{-1} \left[\frac{\gamma_a}{\gamma_g} \right] + \tan^{-1} \left[\frac{\gamma_s}{\gamma_g} \right] \right)$$

avec

$$\gamma_a^2 = n_m^2 - n_a^2$$

$$\gamma_g^2 = n_g^2 - n_m^2$$

$$\gamma_s^2 = n_m^2 - n_s^2$$

- cas d'une onde incidente de polarisation TM :

De même, le calcul de h_{0TM} se fait à partir de la relation /10-2/ ; pour $m = 0$, on obtient :

$$/15/ \quad h_{0TM} = \frac{1}{k\gamma_g} \left(\tan^{-1} \left[\frac{n_g^2}{n_a^2} \cdot \frac{\gamma_a}{\gamma_g} \right] + \tan^{-1} \left[\frac{n_g^2}{n_s^2} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_g} \right] \right)$$

| Longueur d'onde | h_0 , polarisation TE | h_0 , polarisation TM |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\lambda = 633 \text{ nm}$ | 54,52 nm | 105,01 nm |
| $\lambda = 1550 \text{ nm}$ | 146,38 nm | 272,73 nm |

Tableau IV.3 : Epaisseurs minimales nécessaires pour guider le mode fondamental en fonction de la polarisation et de la longueur d'onde incidente

IV.2.5.4. Calcul de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du film

A partir de l'équation de dispersion des modes guidés (équations /10-1/ et /10-2/), nous pouvons obtenir les courbes donnant les indices effectifs en fonction de l'épaisseur du guide. Les figures IV.4 et IV.5 présentent ces courbes, respectivement en polarisation TE et en polarisation TM à une longueur d'onde de 633 nm. Les figures IV.6 et IV.7 donnent ces résultats pour une longueur d'onde de 1550 nm, utilisée dans le domaine des télécommunications.

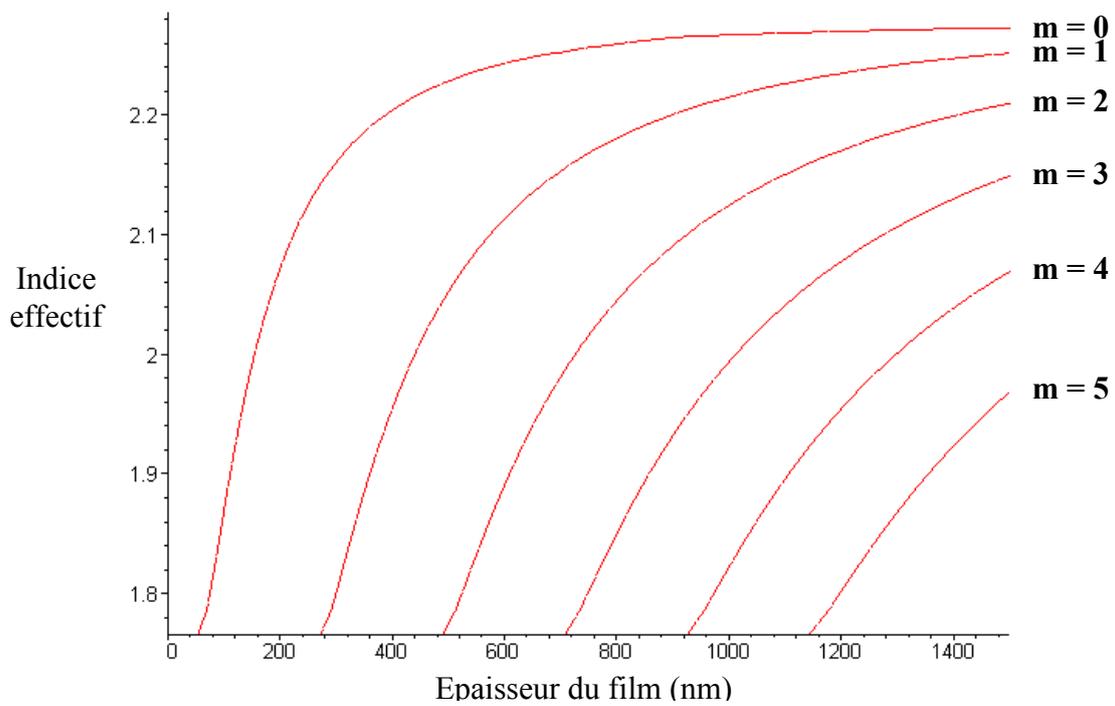


Figure IV.4 : Variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du film pour un mode TE à $\lambda = 633 \text{ nm}$

L'indice effectif est toujours compris entre l'indice du substrat et celui de la couche. Pour pouvoir guider un mode aux longueurs d'onde utilisées dans le domaine des télécommunications, il sera nécessaire de déposer des couches d'épaisseur plus importante, près de 150 nm à $\lambda = 1550 \text{ nm}$, contre 50 nm environ à $\lambda = 633 \text{ nm}$.

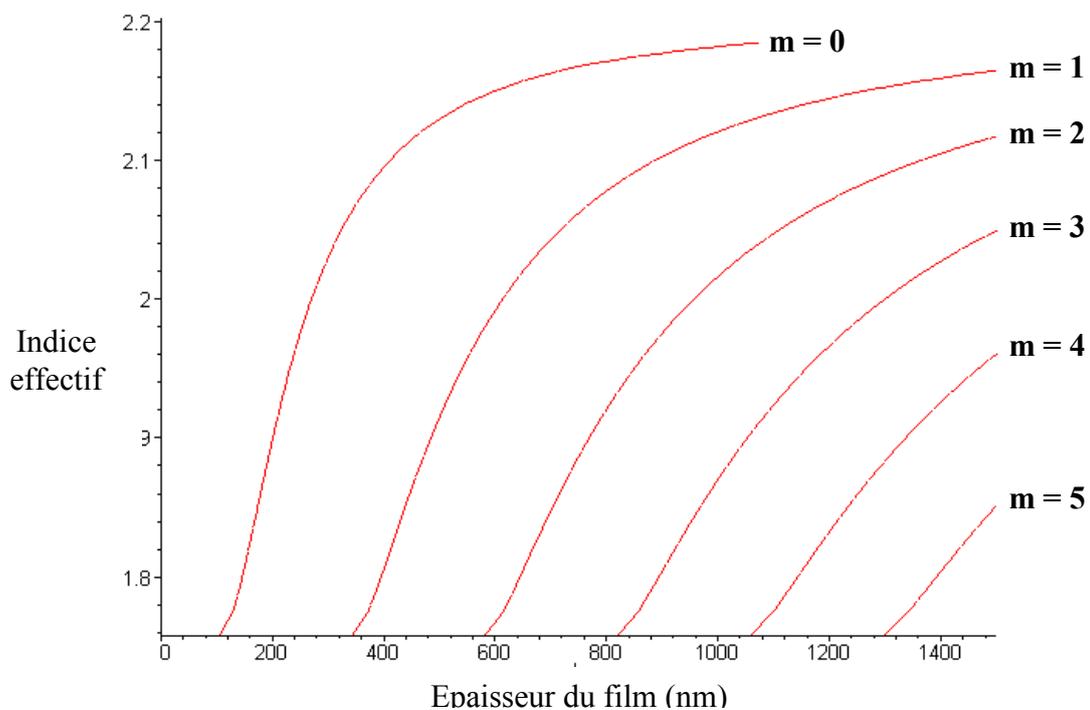


Figure IV.5 : Variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du film pour un mode TM à $\lambda = 633 \text{ nm}$

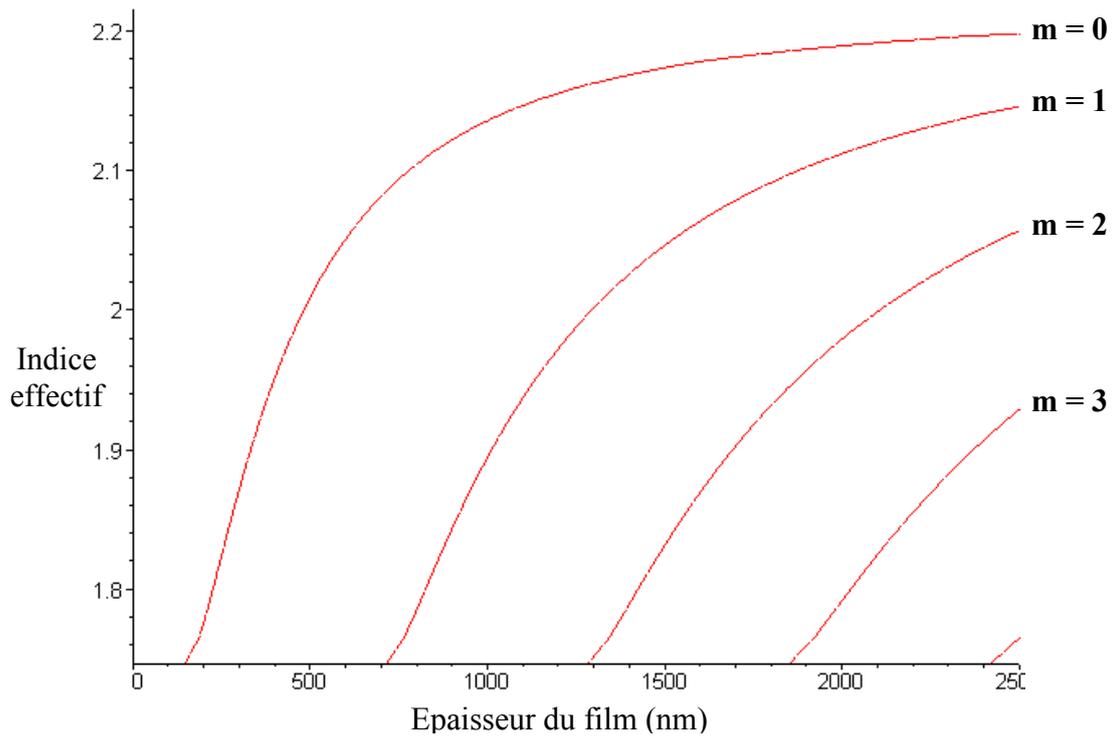


Figure IV.6 : Variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du film pour un mode TE à $\lambda = 1550$ nm

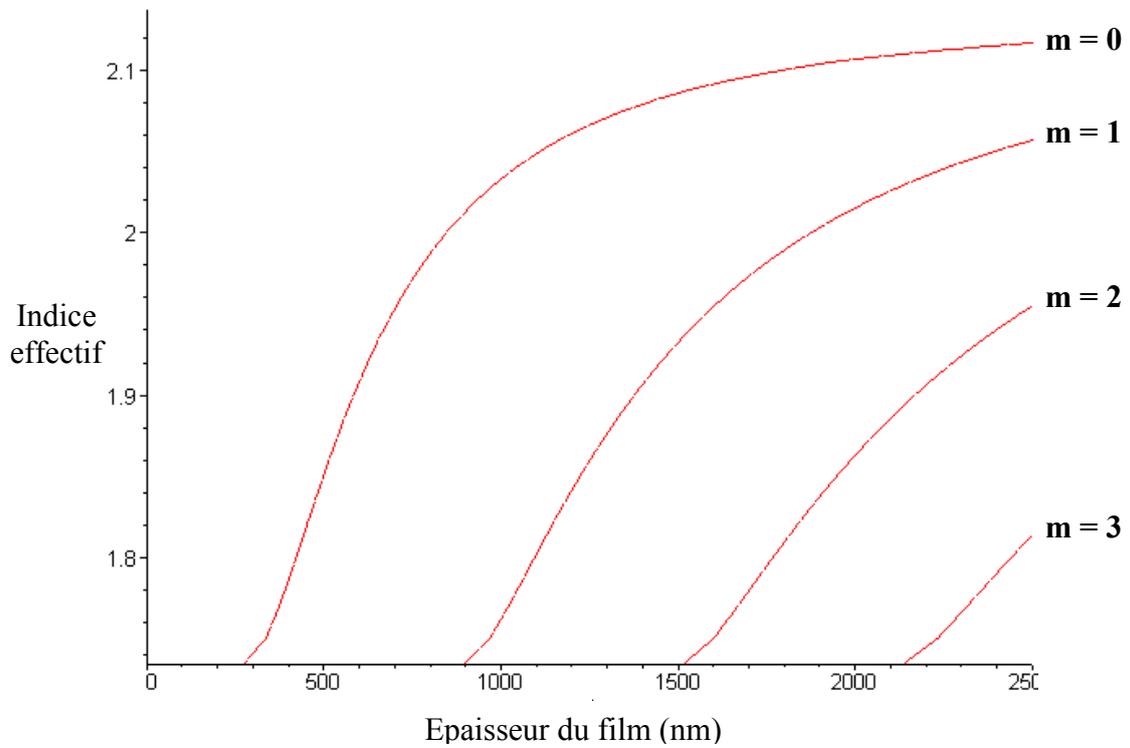


Figure IV.7 : Variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur du film pour un mode TM à $\lambda = 1550$ nm

IV.2.5.5. Distribution du champ électrique pour les modes guidés.

La résolution des équations de Maxwell a permis, au paragraphe IV.2.3, de décrire les champs $\vec{E}(x, z, t)$ et $\vec{H}(x, z, t)$ ainsi que l'expression de l'équation de propagation de ces champs.

Dans le cas du guide plan précédemment décrit (figure IV.1), considéré comme infini selon la direction (Oy) et pour une onde se propageant suivant la direction (Ox), on peut en déduire l'expression des composantes des champs selon leur polarisation.

Dans le cas d'une polarisation transverse électrique (TE), seules les composantes E_y , H_x et H_z interviennent :

$$\frac{\partial^2 E_y(z)}{\partial z^2} + k^2 \gamma_i^2 E_y(z) = 0$$

$$H_x = \frac{1}{j\omega\mu_0} \frac{\partial E_y(z)}{\partial z}$$

$$H_z = -\frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y$$

où γ_i est défini au paragraphe IV.2.5.3 avec l'indice i correspondant au milieu (air, guide, substrat),

β est la constante de propagation,

ω , la pulsation de l'onde électromagnétique,

et μ_0 , la perméabilité magnétique du vide.

Dans le cas d'une polarisation transverse magnétique (TM), ce sont uniquement les composantes H_y , E_x et E_z qui interviennent :

$$\frac{\partial^2 H_y(z)}{\partial z^2} + k^2 \gamma_i^2 H_y(z) = 0$$

$$E_x = -\frac{1}{j\omega\epsilon_0 n_i^2} \frac{\partial H_y(z)}{\partial z}$$

$$E_z = \frac{\beta}{\omega\epsilon_0 n_i^2} H_y$$

Comme nous pouvons le constater, ces relations sont symétriques. C'est pour ces raisons que nous avons choisi de décrire uniquement la répartition du champ pour le mode transverse électrique.

Le calcul et les tracés des répartitions du champ électrique (figures IV.8 et IV.9) a été réalisée avec le logiciel de calcul formel *Maple*. Les courbes sont déterminées à partir des équations de Maxwell et définies par morceaux : dans l'air, le guide et le substrat. L'intensité à l'interface air-guide est normalisée à 1.

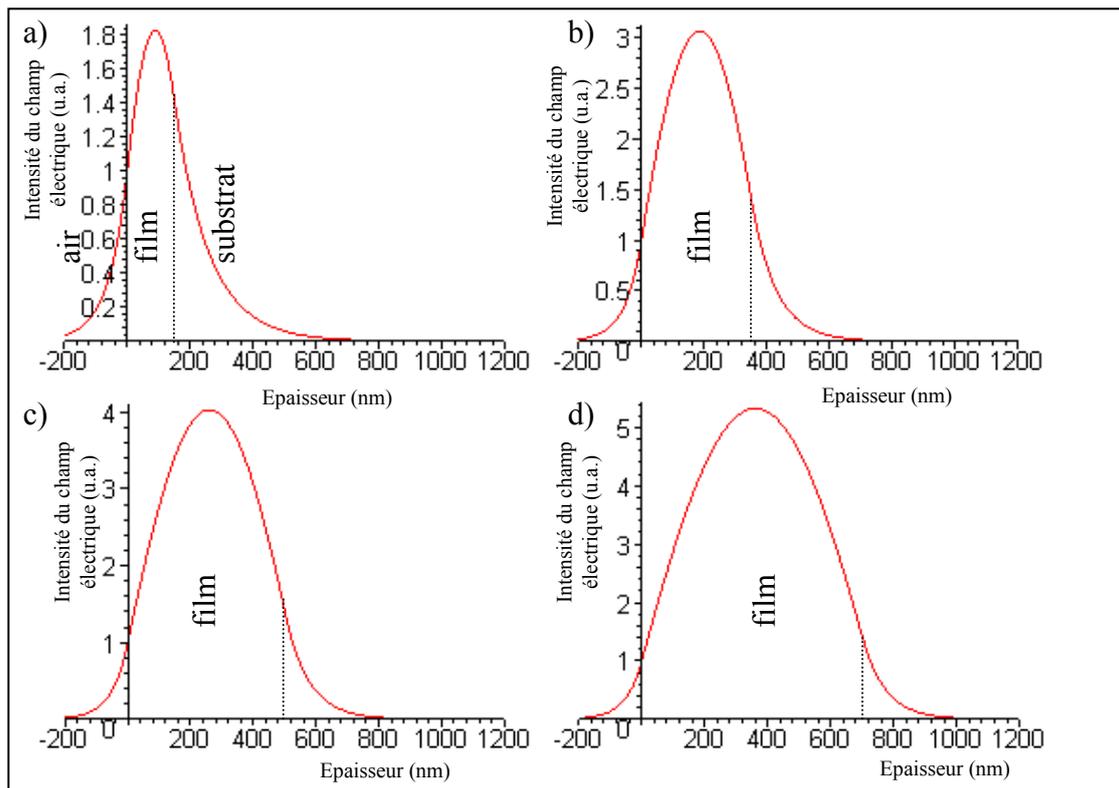


Figure IV.8 : Répartition du champ électrique du mode fondamental pour un guide de niobate de lithium d'épaisseur a) 150 nm, b) 350 nm, c) 500 nm, d) 700 nm

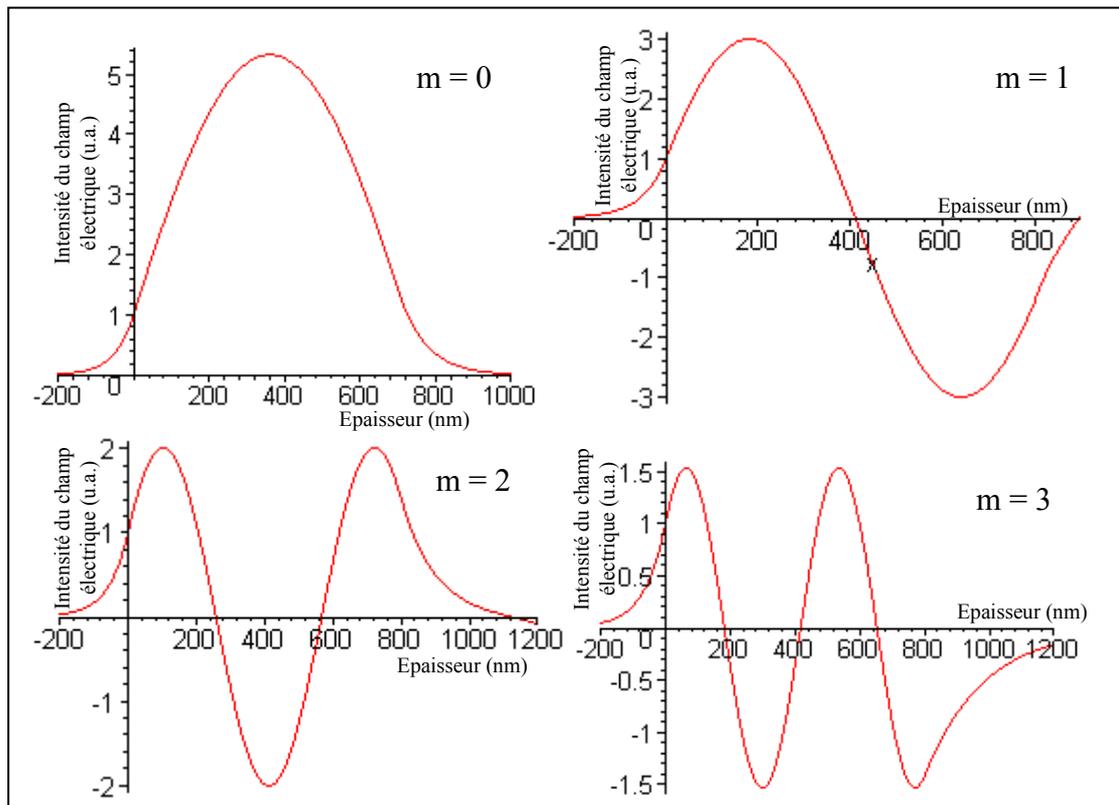


Figure IV.9 : Profil du champ électrique des quatres premiers modes guidés en polarisation transverse électrique pour un guide de 800 nm

La figure IV.8 montre que plus l'épaisseur du film diminue, plus la part d'énergie se propageant dans l'air et le substrat est importante : pour un film d'épaisseur d'épaisseur 65 nm seulement 16 % de l'énergie se propage dans la couche alors que pour 150 nm, on a 75 % d'énergie dans le guide et pour 350 nm, plus de 95 %.

IV.3. Etude et conception du dispositif expérimental

IV.3.1. Excitation des modes guidés

IV.3.1.1. Les méthodes d'excitation

Lorsque l'on est en présence d'une structure guidante, on peut en exciter les modes de différentes manières en perturbant la structure. Les techniques d'excitation les plus courantes sont décrites dans les paragraphes suivants.

IV.3.1.1.1. Couplage en bout [5]

Le couplage en bout, ou couplage par la tranche, nécessite d'interrompre la structure guidante. On couple l'énergie lumineuse soit au moyen d'une onde focalisée dans l'espace libre (venant d'un laser par exemple), soit en utilisant une onde guidée (couplage fibre / guide plan). L'efficacité du couplage dépendra du recouvrement des champs de l'onde excitatrice et de l'onde excitée.

Pour nos films, il est difficile d'utiliser ce type de couplage en raison de leur faible épaisseur qui nécessiterait d'une part un positionnement très précis et d'autre part une focalisation du faisceau sur une très petite dimension.

IV.3.1.1.2. Couplage par biseau [5]

Cette méthode est basée sur la notion de coupure. Elle consiste à amincir l'extrémité du guide d'onde par un biseau sur une distance de 10 à 100 fois la longueur d'onde utilisée. Le biseau provoque une variation de l'angle de réflexion de la lumière autour de l'angle critique. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux films à fort indice. Toutefois, cette méthode présente des inconvénients :

- elle est destructive (le biseau est taillé dans l'échantillon)
- elle est difficile à mettre en œuvre,
- il est difficile d'exciter sélectivement les modes guidés,
- l'efficacité de couplage est de l'ordre de 25 à 40 % selon le type de film mais d'une manière générale, elle dépend surtout de la distribution de l'intensité du faisceau incident.

IV.3.1.1.3. Couplage distribué [5]

On parle de couplage distribué le long du guide lorsqu'on provoque le couplage entre un mode guidé et une onde plane extérieure se propageant dans la même direction. Ce type d'excitation n'est possible que s'il y a accord de phase entre l'onde excitatrice et le mode guidé. La projection de la constante de propagation β_e de l'onde excitatrice selon la direction de propagation doit être égale à celle du mode guidé (β_m).

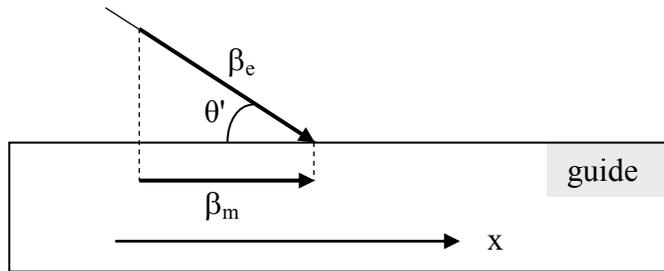


Figure IV.10 : Principe du couplage distribué le long du guide

Il est donc nécessaire que $\beta_e \geq \beta_m$ ce qui revient en fait à poser $n_a \geq n_g$ dans la structure classique de la figure IV.1. Mais l'onde dans la couche d'indice n_g n'est plus alors un mode guidé. On peut contourner ce problème par les moyens suivants :

- couplage par réseau [5] :

Son principe est d'utiliser la diffraction d'une onde incidente se propageant dans l'air ($\beta_e \leq \beta_m$) par un réseau déposé sur le guide (gravure, micro-lithographie,...). Si l'un des ordres de diffraction produits par le réseau de période spatiale Ω satisfait la condition d'accord de phase avec le mode guidé indicé m :

$$/16/ \quad \beta_e \cdot \cos \theta' + 2 \cdot p \frac{\pi}{\Omega} = \beta_m$$

avec β_e : constante de propagation de l'onde excitatrice

β_m : constante de propagation du mode guidé

θ' : angle d'incidence

Ω : pas du réseau

p : entier qui définit l'ordre diffracté

alors, il y a couplage de l'énergie de l'onde incidente vers le mode guidé.

En appliquant cette technique aux films de niobate de lithium réalisés, un rapide calcul permet de donner un ordre de grandeur du pas du réseau. Pour $\lambda = 633$ nm, une incidence proche de l'angle critique et pour le premier mode de l'ordre diffracté celui-ci est sensiblement égal à 300 nm (cf. Annexe 1).

- couplage par prisme [5] :

L'onde incidente se propage dans un prisme de fort indice n_p plaqué sur le guide en maintenant une couche d'indice n_a de faible épaisseur entre les deux, ce qui assure simultanément la condition $\beta_e \geq \beta_m$ (où $\beta_e = k.n_p$) et le caractère guidant. Si la condition d'accord de phase avec le mode guidé m ,

$$/17/ \quad k.n_p \cos \theta = \beta_m,$$

est satisfaite, les deux ondes se couplent par l'onde évanescente à travers la couche intermédiaire d'indice n_a . Le couplage est d'autant plus important que l'épaisseur de cette couche est faible. Cependant, quand elle est trop faible, un découplage vers le prisme se produit : il y a donc une épaisseur optimale [5]. En général, il s'agit d'un gap d'air mais dans certains cas (par exemple, impossibilité d'atteindre le gap minimal à cause d'une rugosité de surface trop importante du dépôt), il peut être nécessaire de remplacer l'air par un milieu d'indice intermédiaire, sous forme liquide ou de gel, proche de celui du guide. Trois paramètres peuvent affecter l'efficacité de couplage : l'épaisseur du gap, le profil d'intensité de l'onde incidente et la section du faisceau à la base du prisme.

Cette dernière technique d'injection permet d'atteindre, en optimisant ces paramètres, une efficacité de l'ordre de 90 à 95% [6]. De plus, elle présente une grande facilité de mise en œuvre (pas de réseau à graver). Enfin, elle est non destructrice puisque aucun clivage ou biseau n'est nécessaire et permet d'effectuer des mesures sélectives car on peut, en modifiant l'angle d'injection, exciter un mode à la fois.

Les diverses raisons mentionnées ci-dessus nous ont conduit à opter pour cette méthode d'injection.

IV.3.2. Présentation de la spectroscopie des lignes noires

IV.3.2.1. Principe général [7]

La méthode de la réflexion totale atténuée, ou méthode des « m-lines », utilise la réflexion totale à la base d'un prisme d'indice élevé (afin de remplir la condition /17/). Cette réflexion totale est accompagnée par une onde évanescente qui peut pénétrer dans la couche guidante par effet tunnel optique. Il y a alors transfert d'énergie lumineuse dans le guide par excitation des modes si les conditions d'accord de phase sont réalisées. La figure IV.11 donne le schéma de principe de l'ATR (Attenuated Total Reflexion) :

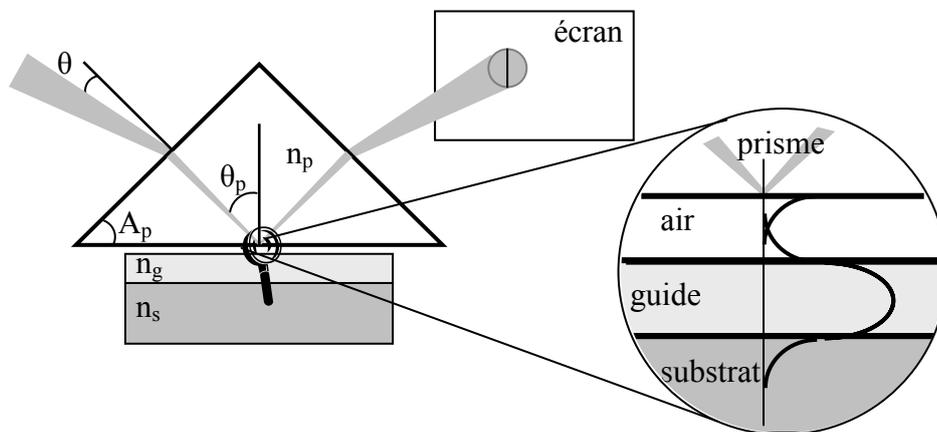


Figure IV.11 : Schéma de principe de la réflexion totale atténuée

Un faisceau lumineux est caractérisé par son angle d'incidence θ défini par rapport à la normale à la face d'entrée du prisme. Le module du vecteur d'onde dans le prisme est égal à $k.n_p$ et sa projection sur la base du prisme est :

$$/18/ \quad \beta_p = k.n_p \cdot \sin \theta_p$$

L'angle, appelé θ_p , défini comme étant l'angle d'incidence du rayon lumineux dans le prisme par rapport à la normale à la base, n'est pas accessible pour effectuer des mesures. Il nous faut donc établir une relation entre θ et θ_p que l'on obtient en appliquant les lois de Descartes à l'interface air / prisme et la relation entre les angles d'un triangle. On obtient :

$$/19/ \quad \sin \theta = n_p \cdot \sin(\theta_p - A_p)$$

Pour qu'il y ait excitation des modes du guide, il faut que la projection de la constante de propagation dans le prisme selon la direction de propagation de l'onde guidée et la constante de propagation du mode guidé soient égales. Soit la condition d'accord de phase :

$$/20/ \quad \beta_m = k \cdot n_p \sin \theta_p = \beta_p$$

L'onde évanescente à travers le gap d'air permet le couplage de l'énergie du faisceau incident vers le mode guidé (figure IV.11). La relation /21/ relie l'indice effectif du mode guidé avec les grandeurs accessibles expérimentalement.

$$/21/ \quad n_m = n_p \cdot \sin \left[A_p + \sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta}{n_p} \right) \right]$$

L'excitation d'un mode guidé se traduit par une raie noire (m-line) dans l'image du faisceau réfléchi à la base du prisme.

IV.3.2.2. Application à la détermination des indices et épaisseurs

La technique d'injection par prisme permet de déterminer :

- 1) le nombre de modes d'un guide planaire, correspondant au nombre de lignes noires observées dans le faisceau lumineux en sortie du prisme ;
- 2) l'indice effectif et la constante de propagation de chacun de ces modes à l'aide des relations /5/ et /21/ énoncées précédemment ;
- 3) l'épaisseur du guide d'onde, calculée par l'une ou l'autre des relations /10/ selon que l'on a une lumière incidente de polarisation TE ou TM.

IV.3.3. Choix du prisme d'injection

Le prisme utilisé doit répondre aux critères suivants :

- posséder un indice de réfraction plus élevé que celui de la couche à caractériser,
- être transparent à la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 633 \text{ nm}$),
- avoir une dureté supérieure à celle du guide afin d'éviter toute dégradation sur la base du prisme,
- être d'une qualité de polissage suffisante, typiquement de l'ordre de $\lambda/10$,
- être biréfringent afin de pouvoir séparer les modes TE et TM pour distinguer les deux indices, ordinaire et extraordinaire, du niobate de lithium.

Ces différents critères nous ont conduit à opter pour un prisme en rutile (TiO_2) [8]. Le rutile est un matériau uniaxe à forts indices de réfraction :

| Longueur d'onde (nm) | Indices de réfraction du rutile (TiO_2) | Indices de réfraction du niobate de lithium (LiNbO_3) |
|----------------------|--|--|
| 633 | $n_o = 2,5837$ | $n_o = 2,2862$ |
| 633 | $n_e = 2,8663$ | $n_e = 2,2025$ |
| 1550 | $n_o = 2,4532$ | $n_o = 2,2159$ |
| 1550 | $n_e = 2,7085$ | $n_e = 2,1370$ |

Tableau IV.4 : Indice de réfraction du rutile et du niobate de lithium à $\lambda = 633$ et 1550 nm (cf. Annexe 2)

Afin de séparer les modes TE et TM pour déterminer les indices n_o et n_e , le cristal de rutile doit être taillé de façon à ce qu'un des axes soit parallèle à une arête. Dans notre cas, il s'agit de l'axe extraordinaire (figure IV.12), l'« axe » ordinaire étant perpendiculaire mais n'ayant pas d'orientation privilégiée. Ainsi, si la lumière est polarisée avec le champ électrique dans le plan d'incidence, alors elle se propage dans le prisme avec l'indice ordinaire. Inversement, si le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, la lumière se propage avec l'indice extraordinaire.

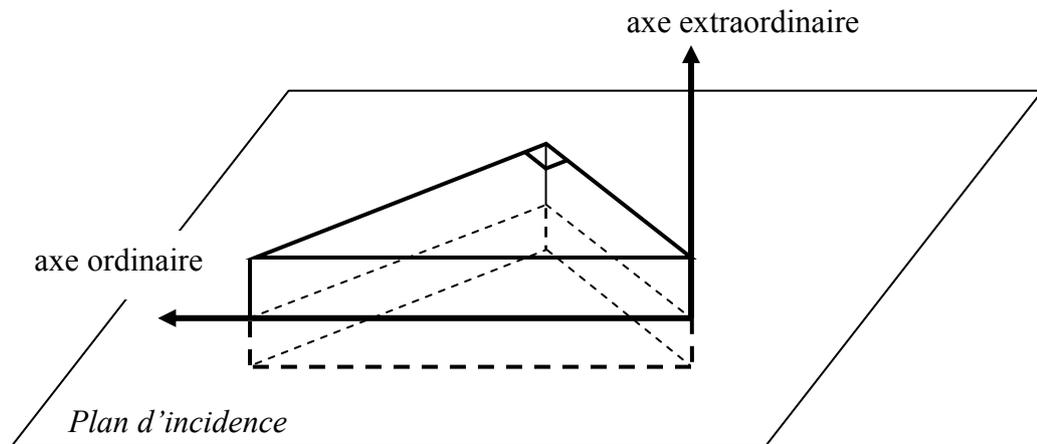


Figure IV.12 : Orientation des axes optiques dans le prisme (vu de la base)

Afin de visualiser les lignes noires correspondant à l'injection dans le guide, nous utiliserons un prisme isocèle.

Hormis la forme du prisme (rectangle ou isocèle), les paramètres les plus importants sont l'indice de réfraction n_p et l'angle A_p . Ils déterminent la gamme de mesure possible de la constante de propagation avec le prisme.

L'indice effectif du mode guidé est lié à l'angle d'incidence sur la face d'entrée du prisme, θ , par la relation (cf. annexe 3) :

$$/22/ \quad n_m = \sqrt{n_p^2 - \sin^2 \theta} \cdot \sin A_p - \sin \theta \cdot \cos A_p$$

Afin de définir l'angle du prisme le mieux adapté, nous avons déterminé pour différentes valeurs de A_p , les valeurs des indices effectifs mesurables pour une plage de variation de θ allant de -90° à $+90^\circ$.

L'indice effectif à mesurer étant compris entre la valeur de l'indice du substrat et celui de la couche, nous pouvons associer à cette plage de variation, une gamme de valeurs de l'angle du prisme. Les résultats, étudiés en fonction de la longueur d'onde et des indices ordinaires et extraordinaires du film et du substrat, sont résumés dans le tableau IV.5.

| Longueur d'onde | Axe optique | incidence limite $\theta = -90^\circ$ | incidence limite $\theta = +90^\circ$ |
|-----------------|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 633 nm | ordinaire | 40° | 66° |
| 633 nm | extraordinaire | 30° | 58° |
| 1550 nm | ordinaire | $40,5^\circ$ | 69° |
| 1550 nm | extraordinaire | 30° | $61,5^\circ$ |

Tableau IV.5 : Récapitulatif des plages de variation possible de l'angle du prisme selon la polarisation et la longueur d'onde

L'angle du prisme doit permettre de mesurer les valeurs des indices effectifs de nos films dans tous les cas de figures énoncés ci-dessus. En étant le plus restrictif possible cela conduit à une gamme de valeurs comprises entre $40,5^\circ$ et 58° .

Comme un angle de 45° présente, outre le fait qu'il soit inclus dans la gamme déterminée, l'avantage de pouvoir être utilisé comme prisme droit pour l'injection de lumière servant à la mesure des pertes optiques, notre choix s'est porté sur cette valeur.

IV.3.4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental permettant l'observation des lignes noires est présenté sur la figure IV.13.

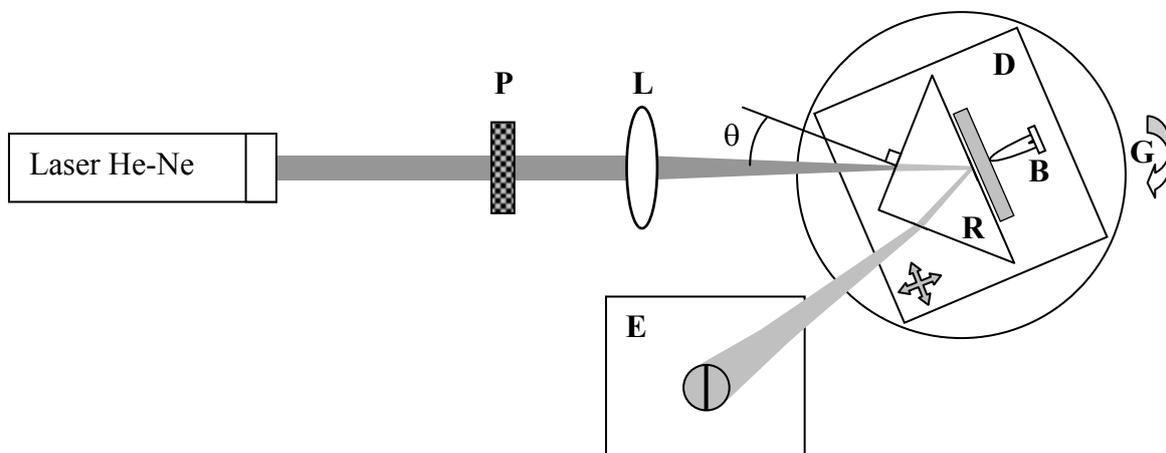


Figure IV.13 : Spectroscopie des lignes noires : montage expérimental

L'étude précédente a permis de mettre en place le dispositif expérimental et de déterminer les éléments, et notamment les caractéristiques du prisme, adaptées aux mesures à réaliser. Le montage expérimental est constitué de :

- un laser He-Ne : longueur d'onde : 632,8 nm, puissance : 5mW
- un polariseur P qui permet de sélectionner la polarisation (TE ou TM) du faisceau incident
- une lentille convergente L (focale 100 mm) qui focalise le faisceau à la base du prisme
- un plateau goniométrique G permettant de faire varier dans un large domaine angulaire la valeur de l'angle d'incidence θ
- deux platines micrométriques D permettant de faire coïncider le point d'injection et le point de convergence du faisceau incident à la base du prisme
- une butée différentielle B permettant d'obtenir le gap d'air optimal pour l'injection
- un écran E sur lequel nous pourrions visualiser les lignes noires correspondant aux modes guidés
- enfin, un prisme R, en rutile (TiO_2), dont l'axe extraordinaire est parallèle à une arête et l'angle entre la base et une petite face, est de 45° . C'est un prisme à trois faces polies ($R_a < \lambda/10$) dont la base a une surface de $10 \times 10 \text{ mm}^2$.

Le calcul de l'angle d'incidence θ est donné par la différence entre la valeur de l'angle de référence mesurée par autocollimation du faisceau lumineux sur le centre de la lentille et la valeur de l'angle associée à la ligne noire correspondant à la fraction de lumière guidée, c'est à dire au centre du faisceau réfléchi à la base du prisme.

$$/23/ \quad \theta_m = \pm(\Gamma_m - \Gamma_{\perp})$$

θ_m : angle d'incidence pour le mode m

Γ_m : lecture du vernier du goniomètre pour un mode guidé m

Γ_{\perp} : lecture du vernier du goniomètre par autocollimation (valeur de référence)

Le signe \pm dépend du sens de rotation du goniomètre entre les deux lectures

La lecture finale de l'angle correspondant au mode guidé Γ_m doit se faire en exerçant une faible pression de maintien sur le guide. En effet, un fort couplage élargit les lignes noires et peut provoquer un décalage de celles-ci. Ulrich et al. [9] ont montré que ces effets pouvaient être négligés en réduisant la pression sur le guide lors de la mesure.

IV.4. Caractérisations

Nous avons vu (cf. paragraphe IV.3.2.1, relation /21/) que la connaissance de l'angle d'incidence θ du faisceau lumineux sur la face d'entrée du prisme permettait de remonter à la valeur de l'indice effectif du guide. A partir de deux valeurs d'indice effectif, calculées pour deux modes de même polarisation, il est possible d'obtenir la valeur de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du guide par un calcul itératif issu de l'équation de dispersion des modes guidés.

IV.4.1. Détermination du domaine angulaire de recherche des lignes noires

Les divers réglages nécessaires à la visualisation des lignes noires demandent une grande précision. Aussi, une pré-étude du domaine de recherche a-t-elle été nécessaire. L'indice effectif étant compris entre les indices de réfraction du substrat et du guide, il est possible de délimiter, à l'aide de la relation /21/, la zone d'observation des m-lines.

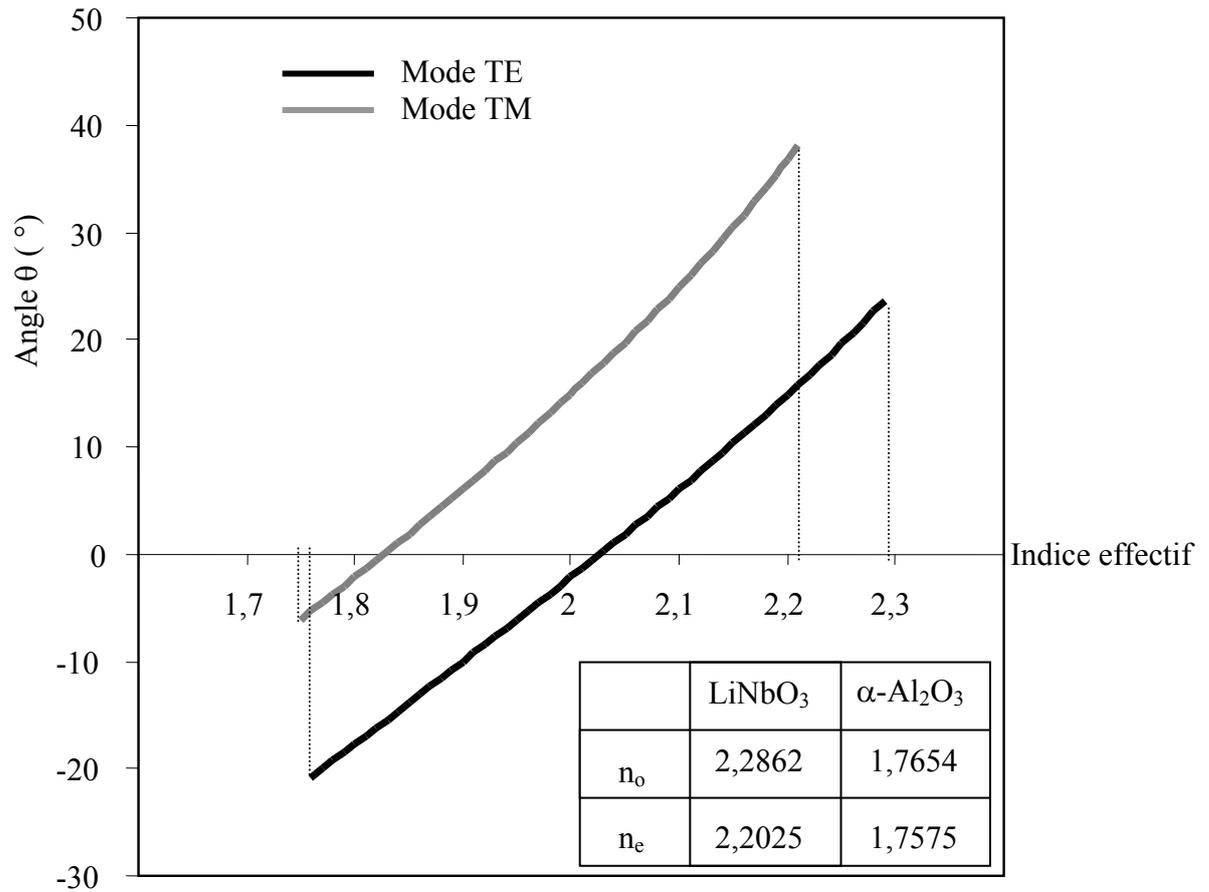


Figure IV.14 : Angle d'incidence sur la face d'entrée du prisme en fonction de l'indice effectif à $\lambda = 633 \text{ nm}$

Nous pouvons alors en déduire le domaine angulaire $\theta_{\min}-\theta_{\max}$ dans lequel sont observables les m-lines (Tableau IV.6) :

| Polarisation | θ_{\min} . (°) | θ_{\max} . (°) |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| TE | -20,8 | 23,6 |
| TM | -6,1 | 38,1 |

Tableau IV.6 : Angles limites d'observation des m-lines

IV.4.2. Détermination des indices de réfraction et de l'épaisseur

Dans ce paragraphe, nous développerons la méthode de calcul servant à déterminer les indices de réfraction dans les guides à saut d'indice.

La méthode d'*Ulrich* [9], déjà utilisée pour des guides à saut d'indice [2], est à la fois rigoureuse et relativement simple à appliquer. Les erreurs susceptibles d'intervenir dans la détermination des indices de réfraction ne proviennent que de la qualité du matériel utilisé (précision sur l'angle du prisme,...) et de la lecture des angles sur le goniomètre.

Ulrich et al. ont développé une méthode de calcul permettant de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur d'un guide à partir de l'observation de deux modes guidés pour une même polarisation.

Ce calcul s'applique à deux modes consécutifs (généralement les modes 0 et 1) que nous appellerons μ et ν . Les indices effectifs n_μ et n_ν déterminés par la mesure des angles θ_μ et θ_ν et la relation /20/ sont liés à l'équation de dispersion dans les guides plans par les relations /10/. Elles peuvent s'écrire :

$$/23/ \quad k.h\sqrt{n^2 - n_m^2} = \psi_m(n, n_m)$$

où
$$/24/ \quad \Psi_m(n, n_m) = m\pi + \varphi_{ga}(n, n_m) + \varphi_{gs}(n, n_m)$$

avec
$$/25/ \quad \varphi_{gi}(n, n_m) = \arctan \left[\left(\frac{n}{n_i} \right)^{2\rho} \left(\frac{n_m^2 - n_i^2}{n^2 - n_m^2} \right) \right]^{1/2}$$

avec l'indice i équivalent à a ou s selon qu'il s'agisse de l'air ou du substrat ; l'exposant ρ est égal à 0 si c'est un mode TE et à 1 s'il s'agit d'un mode TM.

En insérant les indices effectifs n_μ et n_ν dans les équations /23 – 25/, on peut obtenir un système de deux équations qui permet d'éliminer le produit $k \times h$.

Le résultat peut alors être écrit sous la forme suivante :

$$/26/ \quad n^2 = F(n^2)$$

avec /27/
$$F(n^2) = \frac{n_\mu^2 \cdot \Psi_\nu^2 - n_\nu^2 \cdot \Psi_\mu^2}{\Psi_\nu^2 - \Psi_\mu^2}$$

La valeur de l'indice de réfraction peut être déterminée à l'aide de l'équation /26/ en utilisant une méthode itérative :

/28/
$$n_{[q]}^2 = F(n_{[q-1]}^2)$$

La série converge vers la solution recherchée. Seule condition de convergence : le premier terme doit être supérieur aux indices effectifs mesurés. On a alors :

/29/
$$n^2 = \lim_{q \rightarrow \infty} n_{[q]}^2$$

L'épaisseur h est alors déterminée à partir de l'équation de dispersion /23/.

IV.4.2.1. Précision des mesures

L'estimation de l'erreur sur le résultat obtenu provient essentiellement de la mesure et plus particulièrement de la lecture du vernier et des éléments matériels utilisés, notamment de la lentille convergente entre le laser et le prisme.

La précision de la mesure est limitée par l'angle d'ouverture du faisceau injecté qui est sensiblement égal, en incidence normale à la face du prisme, à :

/30/
$$\delta N_1 \approx \cos A_p \cdot \delta \alpha$$

où $\delta \alpha$ correspond à l'angle d'ouverture du faisceau laser incident. En tenant compte de l'ouverture du faisceau injecté, l'incertitude sur n peut être estimée à $\delta n = \delta N_1 / 3$. Ce qui donne, avec une lentille de 100 mm de focale, un faisceau de 1 mm de diamètre et un prisme à 45° , une erreur sur la valeur de l'indice de réfraction de $\delta n \approx 1.10^{-3}$. L'erreur faite sur la mesure de l'épaisseur est environ égale à $\delta h / h \approx 2\delta n / (n_p - n_f) = 8.10^{-3}$ pour une polarisation TE et $\sim 1,2.10^{-2}$ pour une polarisation TM, où n_p et n_f correspondent respectivement aux indices du prisme et du film [9].

IV.4.3. Mesure des indices effectifs par spectroscopie des lignes noires

Nous avons vu au chapitre précédent que la technique de dépôt dite "off axis" permettait d'élaborer des couches de niobate de lithium présentant une rugosité fortement réduite par rapport à celle obtenue avec la configuration standard de dépôt. Cette partie est consacrée à la caractérisation optique par spectroscopie des lignes noires de films déposés suivant les deux configurations.

Comme nous l'avons vu précédemment, la détermination des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire des films nécessite la connaissance, au minimum :

- soit de l'épaisseur et de l'indice effectif d'un mode guidé pour chacune des polarisations TE et TM,
- soit des indices effectifs de deux modes d'une même polarisation et d'un mode de l'autre polarisation.

IV.4.3.1. Dépôts réalisés en configuration standard

Les films déposés avec une configuration standard (plan du substrat parallèle au plan de la cible) présentent tous une rugosité moyenne comprise entre 100 et 150 nm pour une épaisseur comprise entre 0,5 et 1,5 μm . Comme on pouvait s'y attendre, une telle rugosité ne permet pas d'une part d'injecter la lumière dans le film via le prisme et donc de mesurer les indices du film et, d'autre part de guider la lumière dans la couche.

IV.4.3.2. Dépôts réalisés en position hors axe

La technique de dépôt dite « off axis » a permis de réaliser des films de rugosité moyenne inférieure ou voisine de $\lambda/20$ ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), condition nécessaire pour l'injection de lumière dans le guide via le prisme [2].

Tous les dépôts répondant à ce critère ont permis d'observer un mode TE et un mode TM par spectroscopie des lignes noires

L'image de la tranche de l'échantillon est obtenue grâce à une caméra CCD Panasonic avec une résolution de 512 x 512 pixels sur 256 niveaux de gris. Elle est pourvue d'un objectif photographique de focale 50 mm et d'une bague allonge pour obtenir un grandissement suffisant.

Les figures IV.15 a) et b) présentent respectivement la photo d'une ligne noire observée pour le mode TM_0 et celle prise en sortie du guide [15], visualisant la lumière guidée dans l'échantillon n°83.

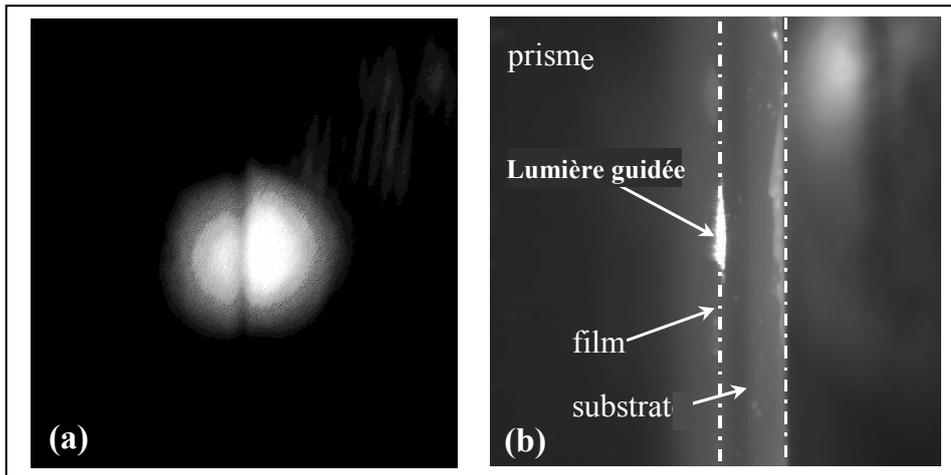


Figure IV.15 : (a) ligne noire du mode TM_0 d'un film de $LiNbO_3$ sur substrat de saphir (0001), (b) observation d'un mode guidé TM_0 sur la face de sortie du guide

Celui-ci a été réalisé à partir d'une cible densifiée, avec une température de substrat de 800°C et une pression d'oxygène de 0,1 Torr. Le diagramme de diffraction des rayons X met en évidence la présence de la phase $LiNbO_3$ (006) ainsi que celle de la phase parasite Nb_2O_5 traduisant une déficience en lithium. Cet échantillon présente un fort gradient d'épaisseur lié d'une part à la loi d'évaporation propre à l'ablation laser ($\cos^n\theta$) et d'autre part à la position du substrat dans l'enceinte (perpendiculaire à la cible) et à ses éléments de fixation.

L'épaisseur mesurée par profilométrie (250 nm) ne donne donc qu'une indication locale.

L'indice effectif mesuré pour le mode TE ($m=0$) vaut 1,77, celui pour le mode TM ($m=0$), 1,76. Ces indices étant très proches de celui du substrat (1,76), on peut penser que l'épaisseur de la couche (au point d'injection) est voisine de l'épaisseur de coupure à partir de laquelle il n'y a plus de guidage optique.

Si on calcule l'angle que fait le faisceau incident avec la normale à la surface sur la face de sortie du guide, on trouve une valeur proche de 39°. Cette valeur conduirait alors à un phénomène de réflexion totale sur la face de sortie du guide. Pour qu'on puisse visualiser la lumière guidée sur la tranche de l'échantillon, on peut montrer qu'il faut que l'onde laser se propage avec un indice

effectif supérieur ou égal à 2,05. Le fait d'observer de la lumière guidée en sortie indique donc que l'onde qui se propage dans le guide a "vu" son indice effectif varier par rapport à la valeur mesurée au point d'injection, en raison du gradient d'épaisseur du film.

Nous avons observé sur ce dépôt un trait de propagation correspondant à la lumière diffusée en surface le long du guide sur une distance d'environ 3 mm. La rugosité de surface encore importante (30 nm) explique que la propagation de la lumière s'effectue sur une aussi courte distance.

Ces caractérisations ont donc permis de mettre en évidence la possibilité d'utiliser les films élaborés dans les conditions décrites précédemment en tant que guides d'onde.

Toutefois, le guidage ne s'effectue que sur une courte distance en raison d'une rugosité de surface encore importante, et les gradients d'épaisseur des films ne permettent pas de déterminer leurs indices.

Afin de remédier à ces inconvénients, nous avons mis en place un cache au niveau du dispositif de dépôt.

IV.4.3.3. Dépôts réalisés en position hors axe avec cache

Afin de limiter les variations d'épaisseur des films déposés, nous avons placé un cache entre la cible et le substrat. La figure IV.16 présente le dispositif mis en œuvre.

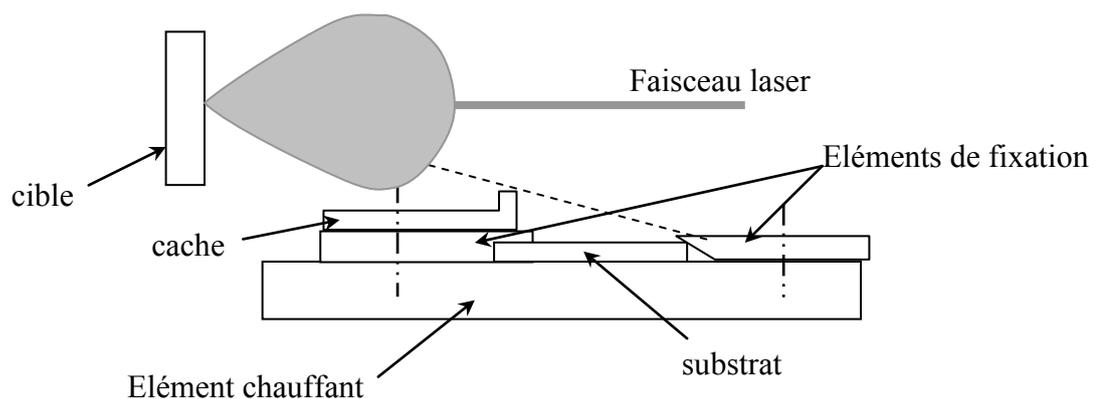


Figure IV.16 : Dispositif de dépôt avec cache

Le substrat est, dans cette configuration, toujours placé de telle sorte que sa surface soit totalement éclipée par le cache par rapport au point d'impact du laser sur la cible.

Ainsi déposés, les films présentent une bonne homogénéité en épaisseur dans la direction parallèle aux marches réalisées par les pattes de fixation.

La rugosité moyenne est de l'ordre de 50 Å pour les films réalisés avec le cache contre près de 300 Å pour les dépôts effectués en position hors axe sans cache. Néanmoins, l'ajout de cet élément réduit la vitesse de dépôt d'un facteur compris entre deux et trois (tableau IV.7)

| Configuration du dépôt | Standard | Hors axe | Hors axe + cache |
|-------------------------------------|----------|----------|------------------|
| Vitesse moyenne ($\mu\text{m/h}$) | 20 | 0,5 | 0,2 |
| Rugosité moyenne (nm) | 150 | 30 | 5 |

Tableau IV.7 : Comparatif des vitesses et rugosités des dépôts selon la configuration

Les dépôts ainsi réalisés ont tous permis l'observation de lignes noires significatives du guidage à l'intérieur du film (figure IV.17).

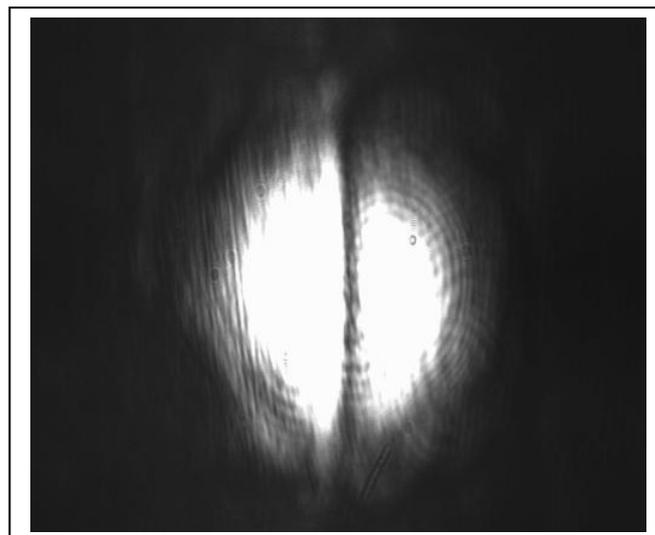


Figure IV.17 : Visualisation d'une ligne noire (mode TE_0) pour un dépôt de durée 45 minutes réalisé en configuration hors axe avec cache

Le tableau IV.8 rassemble les résultats obtenus pour des dépôts de durées, et donc d'épaisseurs, variables.

| Durée (min) | Angles mesurés (degrés) | | Indices effectifs calculés | |
|----------------|-------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|
| | Mode TE ₀ | Mode TM ₀ | Mode TE ₀ | Mode TM ₀ |
| 45 | - 19°59' | - 5°24' | 1,771 | 1,759 |
| 95 | - 17°55' | - 3°20' | 1,797 | 1,785 |
| 135 | - 12°56' | 2°05' | 1,862 | 1,852 |

Tableau IV.8 : Indices effectifs mesurés pour différents échantillons

Il apparaît que :

- les indices effectifs mesurés pour les modes TE et TM sont très voisins,
- les indices effectifs augmentent avec la durée de dépôt donc avec l'épaisseur ce qui est conforme aux courbes théoriques (figures IV.4 à IV.7),
- les valeurs des indices effectifs normalement comprises entre 1,76 (substrat) et 2,28 (niobate de lithium) sont assez proches de la limite inférieure puisqu'elles évoluent entre 1,76 et 1,86. Ces indices effectifs mesurés correspondent à une épaisseur de film proche de l'épaisseur de coupure (105 nm pour une polarisation TM) pour laquelle il n'y a plus de propagation guidée, et qui est très inférieure aux valeurs mesurées par profilométrie. Nous n'avons pas, à l'heure actuelle, trouvé d'explications satisfaisantes pour expliquer cet écart.

Du fait de cette impossibilité de déterminer l'épaisseur de façon précise, nous ne pouvons pas calculer les indices du film dans la mesure où nous n'avons observé pour chaque échantillon qu'un mode pour chacune des deux polarisations.

Des mesures de la rugosité de surface autour du point d'injection ont permis d'établir une corrélation entre ces valeurs et la largeur angulaire de la ligne noire correspondant à un mode guidé (figure IV.18).

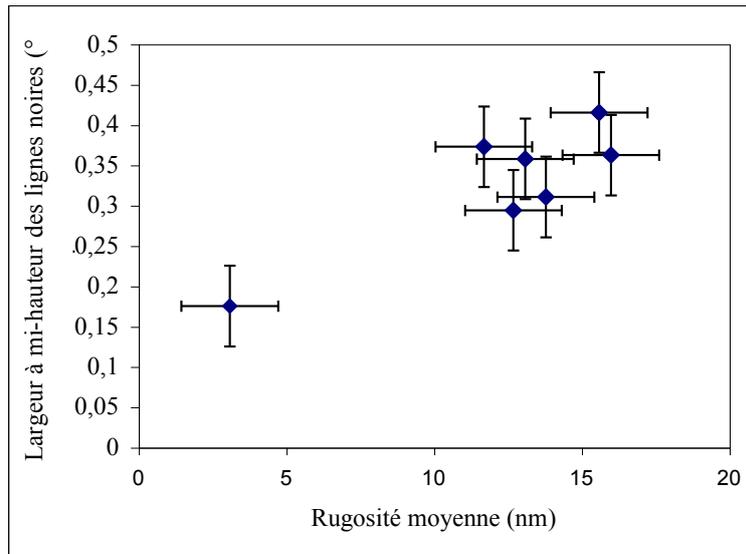


Figure IV.18 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des lignes noires du mode TE_0 en fonction de la rugosité moyenne

Une analyse d'image des m-lines a conduit à une estimation de leur largeur à mi-hauteur, l'incertitude sur la mesure résultant d'une moyenne effectuée sur plusieurs images réalisées avec une intensité laser différente.

On constate que la largeur à mi-hauteur des lignes noires augmente avec la rugosité de surface : pour un échantillon présentant une rugosité moyenne de 3 nm, la largeur à mi-hauteur est voisine de $0,2^\circ$ alors que pour les films de rugosité moyenne comprise entre 10 et 15 nm, la m-line a une largeur à mi-hauteur de l'ordre de $0,3$ à $0,4^\circ$.

L'évolution observée peut être expliquée par le fait que la rugosité intervient sur le couplage :

- pour un film parfait, la m-line est très fine car un seul angle du faisceau incident correspond au mode guidé (figure IV.19)

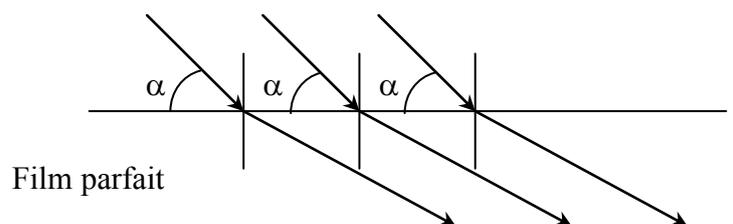


Figure IV.19 : Injection des rayons lumineux dans un film non rugueux

- si la surface est rugueuse, on peut obtenir cet angle dans le guide de plusieurs façons, c'est à dire pour plusieurs angles d'entrée qui dépendent de l'état de la surface où il y a le couplage (figure IV.20).

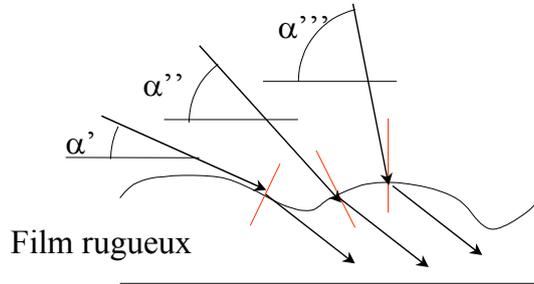


Figure IV.20 : Injection des rayons lumineux dans un film rugueux

Tous ces rayons excitent le mode guidé et donc ne sont pas réfléchis par le film. Comme ils correspondent à un domaine d'angle plus important que pour le film parfait, la ligne noire est plus large.

Les résultats obtenus sont tout à fait cohérents avec ceux d'études antérieures [2, 16]

Associé à la ligne noire, nous avons observé sur les films de durée 45 et 95 minutes, un trait de propagation sur une longueur de près de 8 mm. La figure IV.21 présente un exemple d'enregistrement de la lumière diffusée en surface du film. Etant donnés les indices effectifs obtenus, il semble que nous soyons, dans ces conditions, en limite de guidage. La visualisation du faisceau lumineux sur la tranche de l'échantillon confirme en effet qu'une partie de la lumière est passée dans le substrat. Les indices effectifs étant inférieurs à 2,05, nous ne pouvons pas observer de lumière en sortie du film puisque nous sommes alors dans des conditions de réflexion totale à l'interface.

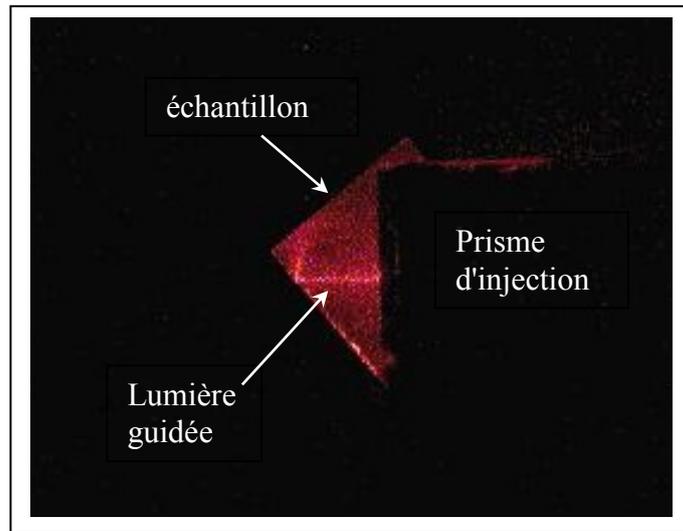


Figure IV.21 : Visualisation d'un trait de propagation sur une distance de plusieurs millimètres

Le dépôt de 135 minutes présente, lui, des lignes noires mais pas de trait de propagation. Dans ce dernier cas, le point de couplage est très lumineux ce qui signifie que la lumière est rapidement diffusée sur une distance très courte (certainement moins d'un millimètre).

IV.4.4. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons développé les éléments théoriques nécessaires à la mise en œuvre du banc de caractérisation optique des films. Ensuite, nous avons déterminé les épaisseurs minimales permettant de propager un mode TE et un mode TM et délimité le domaine de recherche des lignes noires pour chacune de ces polarisations. Ces considérations ont permis de mettre en place le banc de caractérisation et d'effectuer les diverses mesures.

Seuls les dépôts réalisés dans la configuration hors axe permettent la réalisation de guides d'ondes aptes à être caractérisés. Pour ces derniers, nous avons observé de forts gradients d'épaisseur qui nous ont conduit à ajouter un cache. Cela a permis une homogénéisation de l'épaisseur selon une direction et une amélioration de la rugosité des films ($R_{\text{moy}} \sim 30 \text{ à } 50 \text{ \AA}$). Néanmoins, l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur par profilométrie est assez importante. Nous n'avons pu mesurer que les indices effectifs de nos couches et constater des valeurs faibles significatives d'épaisseur de films en limite de guidage.

Nous avons mis en évidence une corrélation entre la largeur des lignes noires observées et la rugosité de surface du film : une augmentation de rugosité se traduit par une augmentation de la largeur angulaire de la m-line. On obtient ainsi une largeur à mi-hauteur de la ligne noire de $0,2^\circ$ pour une rugosité de l'ordre de 3 nm.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] ALAIN TROUILLET, Réalisation de guides optiques plans en polymères non linéaires. Application à la modulation électrooptique de plasmons de surface à faibles pertes. Thèse de doctorat en optique, optoélectronique et micro-ondes, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, 1994.
- [2] PASCAL AUBERT, Croissance épitaxiale par ablation laser de niobate de lithium sur saphir <001> :Structure cristalline et propriétés optiques, Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, 1996
- [3] Sellmeier Coefficients for materials in Database Lasers : <http://aesd.larc.nasa.gov/GL/laser/tables/sellout.htm> (from « Refractive Index as Function of Temperature LiNbO_3 », GD BOYD, HL CARTER, J. Of Applied Physics, V38, N°4, 15, 1967, p 1941 – p1943.)
- [4] A.M PROKHOROV, KUZ'MINOV, « Physics and Chemistry of crystalline lithium niobate », Ed. Adam Higler (1990)
- [5] P.K. TIEN, Applied Optics, Vol.10, No. 11, p 2395 – 2413 (1971)
- [6] A. OTTO, W. SOHLER, Optics Communications Vol.3, p 254, (1971)
- [7] D. SARID, Applied Optics, 18, 17, p 2921, (1979)
- [8] P.K TIEN, R. ULRICH, J. MARTIN, Appl. Phys. Lett. 14, p 291, (1969)
- [9] R. ULRICH, R.TORGE, Appl. Opt. 12, p 2901, (1973)
- [10] H. WEBER, F.A. DUNN, W. LEIBOLT, Appl. Opt. 12, 4, p 755, Apr. 1973
- [11] W. WON, P. JAUSSAUD, G. CHARTIER, Appl. Phys. Lett. 37.3.269, 1980
- [12] R. MOLLENBAUER, Thèse "Etude de la propagation guidée dans les multicouches optiques : mesures d'atténuation et localisation des pertes dans l'empilement", Ecole Nationale Supérieure de Physique de Marseille (1994)
- [13] A. FAIK, P.G. DAWBER, D.J. O'CONNOR, P.D. TOWNSEND, Rad. Eff., Vol.64, p 235 (1982)
- [14] G. CHARTIER, « Fabrication of surface optical waveguides » p 49 – 72 (1981)
- [15] L. CANALE, C. GIRAULT-DIBIN, P. DIBIN, C. DARRAUD-TAUPIAC, J.L. DECOSSAS, J. Phys. IV France 11, p 187-191 (2001)
- [16] X. LANSIAUX, Croissance de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation R.F. cathodique magnétron. Caractérisations optiques et électriques, Thèse de doctorat en électronique, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis - 2001

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté ici concerne la mise au point d'un procédé d'élaboration de couches minces de niobate de lithium (LiNbO_3) sur un substrat de saphir par ablation laser, dont les propriétés structurales et optiques permettent leur utilisation comme guides d'ondes optiques. L'élaboration de films LiNbO_3 possédant de bonnes propriétés structurales a nécessité l'optimisation de nombreux paramètres tant au niveau des caractéristiques de la cible, du substrat (nature, température), du laser (fluence) que de l'atmosphère régnant dans l'enceinte au cours des phases respectives de dépôt et de refroidissement. Cette étape a permis de définir les paramètres de dépôt à savoir :

Température du substrat : 800 °C,
Pression d'oxygène : 0,1 Torr,
Distance cible – substrat : 4 cm,
Fluence laser : 3 J/cm²,

et de recuit :

Température : 850 °C,
Pression d'oxygène : 375 Torr,
Durée : 2 heures,

conduisant à l'obtention de films de niobate de lithium LiNbO_3 épitaxiés sur des substrats en saphir. Les relations d'épitaxie suivantes ont été démontrées :

$$\left\{ \begin{array}{l} (00\ell)_{\text{LiNbO}_3} // (00\ell)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ [100]_{\text{LiNbO}_3} // [100]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \end{array} \right.$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} (00\ell)_{\text{LiNbO}_3} // (00\ell)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \\ [100]_{\text{LiNbO}_3} // [110]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \end{array} \right.$$

Une étude approfondie de la microstructure a ensuite été menée à partir des informations déduites de la cartographie du réseau réciproque. Les cristaux constitutifs du film analysé, d'épaisseur 510 nm, ont une dimension verticale moyenne de ~ 165 nm et une dimension latérale

moyenne de ~ 26 nm et sont assez désorientés dans le plan (mosaïcité $\sim 1,2^\circ$). Cette croissance colonnaire avec une faible taille des cristaux implique une multiplication des joints de grains au sein du matériau qui peuvent être la source d'une augmentation des pertes optiques.

Compte tenu des objectifs fixés, à savoir la fabrication de guides d'ondes optiques, il est impératif de maîtriser ce dernier point en attachant une attention particulière à la rugosité de surface et à la nature de l'interface couche-substrat. L'ordre de grandeur considéré comme acceptable est une rugosité de surface inférieure à $\lambda/20$, soit 30 nm pour une longueur d'onde de 633 nm. Les rugosités mesurées dans la configuration standard de dépôt sont trois à cinq fois supérieures à ce seuil critique en raison de la présence de gouttelettes à la surface des échantillons. Nous nous sommes donc attachés à réduire la densité et la taille des gouttelettes en utilisant des moyens techniques déjà utilisés par ailleurs et n'alourdissant pas de façon notable le montage expérimental. Parmi les différents essais réalisés, seule la technique de dépôt dite "off axis" avec le substrat placé perpendiculairement à la surface de la cible a permis d'élaborer des films de niobate de lithium possédant une rugosité de surface compatible avec leur utilisation comme guides d'ondes.

Cependant, cette technique conduisant à des films non congruents, déficients en lithium, l'utilisation de cibles enrichies en lithium s'avère nécessaire.

Afin de caractériser optiquement les couches ainsi réalisées, une expérience de couplage par prisme a été développée. Elle a permis de vérifier que les dépôts élaborés en configuration hors axe avec ajout d'un cache pour homogénéiser l'épaisseur, conduisaient à l'observation de lignes noires significatives du guidage à l'intérieur des films, associées pour certains échantillons à la visualisation d'un trait de propagation sur une distance de plusieurs millimètres.

Les épaisseurs des couches déposées ne permettant de propager qu'un mode TE et un mode TM, nous avons mesuré les indices effectifs des échantillons mais nous n'avons pas pu remonter aux valeurs des indices ordinaires et extraordinaires du film en raison de l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur. Des mesures de la rugosité de surface autour du point d'injection ont permis d'établir qu'une augmentation de la rugosité se traduisait par une augmentation de la largeur angulaire de la m-line.

Les essais visant à déposer des épaisseurs supérieures n'ont pas été concluants : nous n'avons pas observé de m-line sur ces échantillons ni de ligne de propagation en raison d'une augmentation de la rugosité de surface induisant des pertes optiques très importantes.

En résumé, les travaux présentés montrent que la réalisation de guides d'ondes planaires à base de couches minces de niobate de lithium susceptibles d'être utilisés dans des dispositifs actifs, tels que des modulateurs électrooptiques, nécessite de produire des films à la fois

- de très bonne qualité cristalline (épitaxiés sur un substrat choisi)
- à faible perte optique

ce qui implique une rugosité de surface réduite.

Le prolongement de ce travail est donc essentiellement associé à la résolution de ce second point. Il existe des solutions pour remédier, ou tout au moins limiter, à la présence de gouttelettes qui constituent l'inconvénient majeur de la technique d'ablation laser :

- l'utilisation de deux cibles irradiées par deux faisceaux lasers croisés, qui nécessite la mise en œuvre d'une nouvelle chambre d'expérience,
- un laser opérant à une longueur d'onde plus courte, l'efficacité ayant été démontrée dans le cas des films supraconducteurs YBaCuO.

ANNEXES

Annexe 1

Pour qu'il y ait injection de la lumière dans un film par un réseau, celui-ci doit avoir un pas bien défini. Nous allons déterminer la valeur de ce pas pour le mode fondamental.

La constante de propagation dans l'air s'écrit : $\beta_e = k = 2\pi/\lambda$,
et dans le guide, : $\beta_m = k.n_g$.

La relation /15/ devient :
$$\cos \theta + \frac{p\lambda}{\Omega} = n_g$$

D'où la valeur de Ω pour un angle d'incidence de $\theta = 90 - \theta' = 65^\circ$ ($25^\circ <$ angle critique selon l'angle défini à la figure IV.1)

On choisit le pas pour le premier mode $p = 1$

On a donc :
$$\Omega = \frac{p\lambda}{n_g - \cos \theta}$$

Et on obtient : $\Omega_{p=1} = 340 \text{ nm}$

Annexe 2

La détermination des indices de réfraction du saphir et du niobate de lithium peut s'effectuer à partir de la relation et des coefficients de Sellmeier :

En utilisant la formule suivante :

$$n^2 = A + \frac{B \times \lambda^2}{\lambda^2 - C} + \frac{D \times \lambda^2}{\lambda^2 - E}$$

et les coefficients associés :

| matériaux | axe | A | B | C | D | E |
|--------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Saphir | ordinaire | 1,5586 | 1,52365 | 0,01097 | 5,36043 | 325,66 |
| Saphir | extraordinaire | 1,78109 | 1,27616 | 0,01242 | 0,33939 | 17,03 |
| LiNbO ₃ | ordinaire | 2,23413 | 2,68312 | 0,04481 | 2,59121 | 109,776 |
| LiNbO ₃ | extraordinaire | 2,39619 | 2,17966 | 0,04442 | 4,92622 | 237,776 |

| matériaux | axe | résultats à $\lambda = 1550$ nm | à $\lambda = 633$ nm |
|--------------------|----------------|---------------------------------|----------------------|
| Saphir | ordinaire | 1,746252979 | 1,765946474 |
| Saphir | extraordinaire | 1,734398536 | 1,757818586 |
| LiNbO ₃ | ordinaire | 2,215912076 | 2,290380984 |
| LiNbO ₃ | extraordinaire | 2,136966592 | 2,199885316 |

De même pour le rutile, avec les relations de Sellmeier suivantes :

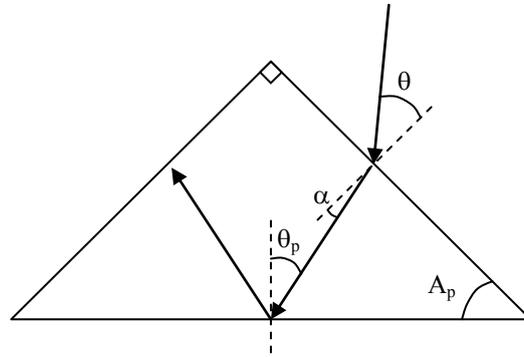
$$n_o^2 = 5,913 + \frac{2,441 \cdot 10^7}{\lambda^2 - 0,803 \cdot 10^7}$$

$$n_e^2 = 7,197 + \frac{3,22 \cdot 10^7}{\lambda^2 - 0,843 \cdot 10^7}$$

| Matériaux | axe | résultats à $\lambda = 1550$ nm | à $\lambda = 633$ nm |
|------------------|----------------|---------------------------------|----------------------|
| TiO ₂ | ordinaire | 2,453184836 | 2,583696736 |
| TiO ₂ | extraordinaire | 2,708486823 | 2,866277986 |

Annexe 3

La configuration du prisme sur le banc de caractérisation optique se présente de la manière suivante :



On cherche à déterminer l'indice effectif de la couche en fonction des éléments accessibles constitutifs du banc de mesure et de l'angle d'incidence du faisceau (θ , n_p , A_p).

La relation dans le triangle compris entre le faisceau incident dans le prisme et l'angle du prisme s'écrit :

$$A_p + 90 - \alpha + 90 - \theta_p = 180^\circ \text{ soit } A_p - \alpha = \theta_p$$

L'indice effectif s'exprime de la manière suivante :

$$n_{\text{eff}} = n_p \cdot \sin \theta_p$$

$$n_{\text{eff}} = n_p \cdot \sin(A_p - \alpha)$$

$$n_{\text{eff}} = n_p \cdot (\sin A_p \cdot \cos \alpha - \cos A_p \cdot \sin \alpha)$$

$$n_{\text{eff}} = n_p \cdot \cos \alpha \cdot \sin A_p - n_p \cdot \sin \alpha \cdot \cos A_p$$

or d'après la loi de Descartes, $\sin \theta = n_p \cdot \sin \alpha$ (1), donc :

$$n_{\text{eff}} = n_p \cdot \cos \alpha \cdot \sin A_p - \sin \theta \cdot \cos A_p \text{ avec } \cos \alpha = \sqrt{1 - \sin^2 \alpha}$$

$$n_{\text{eff}} = n_p \cdot \sqrt{1 - \sin^2 \alpha} \cdot \sin A_p - \sin \theta \cdot \cos A_p$$

avec la relation (1), il vient :

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{(n_p^2 - \sin^2 \theta) \cdot \sin A_p - \sin \theta \cdot \cos A_p}$$

RESUME

L'essor de l'optique dans le domaine des télécommunications et des technologies d'enregistrement a conduit à l'utilisation de matériaux spécifiques tels que le niobate de lithium. Actuellement utilisé dans les dispositifs sous forme massive, son évolution en couches minces offre l'avantage d'accroître les fréquences de fonctionnement tout en permettant l'intégration et la miniaturisation de ces dispositifs.

Ce travail a consisté, dans un premier temps, à déterminer les paramètres de croissance aptes à faire croître par ablation laser des couches minces de niobate de lithium, orientés (006) et épitaxiées sur un substrat de saphir (001). Les caractérisations structurales et microstructurales ont permis de vérifier les remarquables qualités cristallines des couches ainsi réalisées. Celles-ci présentant en moyenne une épaisseur de 500 nm pour des vitesses de dépôt de 20 $\mu\text{m}/\text{h}$. Néanmoins, la rugosité de surface de ces couches, induite par une longueur d'onde du laser trop élevée ($\lambda = 355 \text{ nm}$), n'est pas compatible avec les applications optiques visées. Ces résultats nous ont conduits à développer un mode de dépôt « hors axe » et à utiliser des cibles enrichies en lithium. Une optimisation de ce mode de croissance a permis d'obtenir des couches de 100 à 200 nm d'épaisseur pour une rugosité de surface de 3 nm.

Ces films ont pu être caractérisés optiquement par spectroscopie des lignes noires. Ce qui nous a permis de corrélérer les largeurs angulaires de ces lignes noires avec la rugosité et obtenus pour les films les moins rugueux ($R_a = 3 \text{ nm}$) une largeur angulaire à mi-hauteur de $0,2^\circ$.

Mots clés : ablation laser, niobate de lithium, LiNbO_3 , couche mince, croissance, caractérisations structurales et optiques.

ABSTRACT

The development of optics in the telecommunication area and recording technology lead to use specific materials like lithium niobate. Actually devices use bulk LiNbO_3 technology and thin films offers the advantage of increasing frequency working, integration and devices size reductions.

First, this work has consisted of determining the growth conditions leading to the elaboration by laser ablation of lithium niobate thin oriented (006) and epitaxially grown onto sapphire (001) substrate. Structurales and microstructurales characterizations leads to check the high crystalline quality of like grown layers. This one exhibit an average thickness of 500 nm for a growth rate about 20 $\mu\text{m/h}$. Nevertheless, surface roughness, due to a too high laser wavelength ($\lambda = 355 \text{ nm}$) used, isn't compatible with the aim of optical devices. This results leads us to develop the « off-axis » geometry and using lithium enriched target. Improvement of this growing way allow us to obtain films thickness about 100 to 200 nm for a surface roughness of 3 nm.

This films are able to be optically characterized by m-line spectroscopy. Then we have reached to correlate angular width of m-lines with rugosity and obtain for the roughnessless films ($R_a = 3 \text{ nm}$) an half angular width of 0.2° .

Key words : laser ablation, lithium niobate, LiNbO_3 , thin film, growing, structural and optical characterization