



**HAL**  
open science

# Élaboration de nouveaux traitements optiques hautes performances grâce à l'utilisation de la croissance en incidence rasante

Florian Maudet

► **To cite this version:**

Florian Maudet. Élaboration de nouveaux traitements optiques hautes performances grâce à l'utilisation de la croissance en incidence rasante. Physique [physics]. 2015. dumas-01228745

**HAL Id: dumas-01228745**

**<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01228745>**

Submitted on 13 Nov 2015

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License



UFR Sciences et Technologies



# **MASTER SCIENCES DE LA MATIERE DEUXIEME ANNEE**

**SPECIALITE : Nanostructures et Nanophotonique**

**RAPPORT DE STAGE**

## ***Elaboration de nouveaux traitements optiques hautes performances grâce à l'utilisation de la croissance en incidence rasante***

par

**Florian MAUDET**

**Responsables de stage :**

**Cyril DUPEYRAT  
Thierry GIRARDEAU  
Fabien PAUMIER**

**Juin 2015**



# Remerciements

Je souhaite remercier Cyril DUPEYRAT, pour son apport de connaissances, pour les nombreux conseils prodigués, pour le temps qu'il m'a accordé, sa bonne humeur et tout particulièrement pour les images MEB.

Je souhaite également remercier Thierry GIRARDEAU et Fabien PAUMIER, pour les conseils scientifiques, leurs idées pertinentes et l'aide apportée au cours de cette étude.

Je remercie Antony CADIC et Patrice LAPRAT pour leur bonne humeur et les conseils techniques partagés. Merci à Christophe BOLL-BURDET pour ses conseils sur les aspects industriels de ce stage.

Je souhaite remercier Delphine TEXIER pour sa sympathie, la formation sur le bâti d'évaporation et l'assistance effectuée pour la réalisation des dépôts.

Je remercie également CHANTEPIE Thomas pour ses conseils et l'aide apportée sur différents sujets au cours de mon stage.

Je remercie LEYMARIE Joël, pour l'introduction au double cursus : ingénieur et Master Nanostructures et Nanophotonique, qui m'a fourni des connaissances importantes pour la compréhension de certains aspects de ce stage, ainsi que pour le suivi de ce stage.

Je remercie enfin chaleureusement toute l'équipe de l'atelier couches minces pour, la bonne ambiance permanente qui régnait durant mon stage, les nombreux dépannages ainsi que pour les conseils prodigués.

## Lexique

**Dioptre** : En optique, un dioptre est une surface séparant deux milieux transparents homogènes et isotropes, d'indices de réfraction différents.

**Gap** : Le terme de gap apparaît dans le cadre de la physique des semi-conducteurs lorsqu'on considère la bande de valence et la bande de conduction de ceux-ci. Entre les deux bandes se trouve un intervalle d'énergie dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver, il s'agit d'une bande interdite. L'intervalle d'énergie entre les deux bandes est ce qu'on appelle le gap.

## Acronymes

AR : Antireflet

CVD : Chemical vapeur deposition

GLAD : Glancing angle deposition

LED : Light-Emitting Diode

MEB : microscope électronique à balayage

PVD : Physical vapor deposition

# Résumé

L'objet de cette étude est la réalisation d'un traitement antireflet haute performance. Elle a été réalisée au sein de l'entreprise Sagem et en partenariat avec l'Institut Pprime. Une approche théorique en complément d'une approche plus industrielle de l'étude sera donc effectuée.

Les traitements antireflets classiques sont réalisés par déposition de couche(s) mince(s) en surface d'un substrat. Ce traitement peut donc être réalisé en monocouche ou en multicouche. Les performances du traitement monocouche et du traitement multicouches interférentiel donnent de moins bons résultats que la méthode du gradient d'indice. Cependant la réalisation d'un tel traitement est limitée du fait de l'absence de matériaux à indice de réfraction proche de l'air. Il est toutefois possible par nanostructuration de nos matériaux d'introduire de la porosité en leur sein et d'abaisser par la même occasion l'indice de ce matériau. Ceci est réalisable par la méthode de dépôt en incidence oblique (GLAD) qui nous permet un contrôle de l'indice au travers du contrôle de l'angle d'incidence du flux de matière lors du dépôt par PVD.

Au cours de cette étude nous avons donc utilisé des bâteaux d'évaporation permettant de réaliser la technique de dépôt GLAD. Nous avons analysé nos échantillons par ellipsométrie et photométrie ce qui nous a permis par modélisation avec le logiciel SCOUT de simuler les valeurs des épaisseurs, des indices de réfraction et d'absorptions de nos échantillons. Le logiciel Macleod a été utilisé pour réaliser le design d'un traitement optique basé sur l'utilisation de deux oxydes  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  qui sont les matériaux choisis pour réaliser les traitements optiques de cette étude.

Dans le but de réaliser un traitement antireflet prototype nous avons au préalable effectué une étude complète visant à caractériser les monocouches d'oxydes déposés et l'influence de différents paramètres sur la porosité et les valeurs d'absorption de ces dépôts. Les paramètres donnant des résultats optimaux, absorption minimale et large gamme de porosité, ont été choisis pour effectuer la réalisation d'un traitement antireflet bicouche. Les performances de la bicouche ainsi réalisée attestent de l'intérêt de la méthode GLAD car ils donnent des performances de transmission supérieures au traitement multicouche classique.

## Mots clés

Antireflet

Couche mince

GLAD

Indice optique

Porosité

## Abstract

The purpose of this study is the production of a high performance antireflective coating. This study has been done with the company Sagem in partnership with the Institut Pprime. Both a theoretical approach and an industrial approach will be made.

Conventional antireflective coatings are made by deposition of thin film at the surface of a substrate. This treatment can be carried out in a monolayer or multilayer. The performance of the single-layer treatment and thin film interference made by multiple-layers are poorer than the performances of the gradient index method. However the production of such coating is limited due to the absence of materials with refractive index close to the refractive index of air. However, it is possible by nanostructuring materials to introduce porosity within them and lowering at the same time the index of these materials. This can be achieved by the method of glancing angle deposition (GLAD), which allows us to control the index through the control of the angle of deposition by PVD.

In this study we therefore used PVD by evaporation for carrying out the GLAD deposition technique. We analyzed our samples by ellipsometry and photometry which allowed us with the SCOUT modeling software to simulate the values of thicknesses, refractive indexes and absorptions of our samples. Macleod software was used to make the design of an optical treatment based on the use of two oxides  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , the selected materials to perform the optical coatings of this study.

In order to produce an antireflective prototype we have in a first step carried out a study to characterize the deposited oxide monolayer and the influence of various parameters on the values of porosity and absorption. The parameters giving the best results, minimal absorption and wide range of porosity, were selected to realize a two-layer antireflection coating. The produced bilayer's performances show the interest of the method employed, because the transmission performances obtained this way are superior to conventional multilayer treatment.

# Tables des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>1</b>
<b>Lexique</b> .....	<b>2</b>
<b>Acronymes</b> .....	<b>2</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>3</b>
<b>Mots clés</b> .....	<b>3</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>Tables des matières</b> .....	<b>4</b>
<b>Table des illustrations</b> .....	<b>5</b>
<b>Liste des Tableaux</b> .....	<b>5</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>I – Cadre du stage</b> .....	<b>2</b>
<b>I.1 – l’entreprise</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2- Problématique du stage</b> .....	<b>3</b>
<b>II – Les traitements antireflet</b> .....	<b>4</b>
<b>III - Moyens mis en œuvre</b> .....	<b>10</b>
<b>III.1 - Techniques d’élaboration</b> .....	<b>10</b>
<b>III. 2 - Choix des matériaux utilisés et caractérisations optiques</b> .....	<b>11</b>
<b>III.3 - Modèles optiques</b> .....	<b>13</b>
<b>IV Résultats expérimentaux et discussions</b> .....	<b>14</b>
<b>IV-1 Etude des monocouches</b> .....	<b>14</b>
<b>IV-2 Etude des structures obtenues au microscope électronique à balayage (MEB)</b> .....	<b>20</b>
<b>IV-3 Etude des bicouches</b> .....	<b>22</b>
<b>Conclusions et perspectives</b> .....	<b>26</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>27</b>

## Table des illustrations

Figure 1 : répartition du chiffre d'affaire du groupe Safran en 2013.....	2
Figure 2 : Répartition des activités au sein de l'entreprise Sagem. ....	2
Figure 3 : Equipement FELIN.....	3
Figure 4 : phénomènes optiques à l'interface adaptée de [1]. ....	3
Figure 5 : représentation schématique des deux techniques de dépôts principales [3]. ....	4
Figure 6 : Représentation schématique de la réflexion d'un faisceau lumineux sur un antireflet en monocouche [5]. ....	5
Figure 7 : spectre de transmission d'un antireflet en monocouche. ....	5
Figure 8 : représentation schématique d'antireflet Interférentiel (a) et antireflet à gradient d'indice (b) [5]. ....	6
Figure 9 : représentation schématique de l'antireflet à gradient d'indice de réfraction avec plusieurs couches d'indice de réfraction décroissant et spectre de réflectivité associé pour un nombre de couche variant de 1 à 3 et indices des empilements modélisés [5]. ....	7
Figure 10 : effet d'ombrage lors d'un dépôt GLAD et inclinaison des colonnes [6]. ....	8
Figure 11 : influence du GLAD sur l'indice $n$ pour $\lambda=474\text{nm}$ et sur la porosité sur un dépôt d'ITO [7]. ....	8
Figure 12 : image en coupe transverse MEB d'un empilement à gradient d'indices(a) et simulation de la transmission de cet empilement(b) [1]. ....	9
Figure 13 : schéma du principe de la technique d'évaporation [3]. ....	10
Figure 14 : schéma du dispositif expérimental utilisé dans le cas de notre étude. ....	10
Figure 15 : schéma et photo du porte échantillon utilisé en évaporation. ....	10
Figure 16 : principe de mesure de l'ellipsométrie ....	11
Figure 17 : modèle optique adopté pour nos films minces.....	12
Figure 18 : influence de la pression partielle d'oxygène sur la transmission de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ sur verre ....	14
Figure 19 : mesures ellipsométrique du dépôt de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ sur Silicium à $3.10^{-4}\text{mbar}$ de dioxygène ....	15
Figure 20 : mesure de la transmission de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ sur verre et modélisation de sa transmission sur verre en utilisant les paramètres de l'oscillateur harmonique simulée par ellipsométrie ....	15
Figure 21 : indices à 800nm et porosités des couches minces de $\text{SiO}_2$ et $\text{Ti}_2\text{O}_3$ en fonction de l'angle d'incidence.....	16
Figure 22 : transmission de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ sur verre pour différentes vitesses de dépôts.....	17
Figure 23 : vitesse de rotation, indice à 800nm et porosité en fonction d'angle d'incidence du flux de matière pour des dépôts de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .....	17
Figure 24 : vitesse de rotation, indice à 800nm et porosité en fonction d'angle d'incidence du flux de matière pour des dépôts d' $\text{SiO}_2$ . ....	18
Figure 25 : épaisseur de la couche mince en fonction de l'angle d'incidence pour une épaisseur plane visée de $3,2\ \mu\text{m}$ , $1\ \mu\text{m}$ , $0,45\ \mu\text{m}$ et $0,2\ \mu\text{m}$ .....	18
Figure 26 : indice (à 800 nm) en fonction de l'angle d'incidence pour $3\ \mu\text{m}$ , $1\ \mu\text{m}$ , $500\ \mu\text{m}$ , et $200\ \mu\text{m}$ de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .....	19
Figure 27 : image MEB x50 000 de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ GLAD à $70^\circ$ -a-, $80^\circ$ -b-, $90^\circ$ -c-, avec indication de leurs épaisseurs et porosités mesurées par ellipsométrie.....	20
Figure 28 : image MEB x50 000 de $\text{Ti}_2\text{O}_3$ GLAD à $80^\circ$ pour une épaisseur de $450\text{nm}$ -a-, $280\text{nm}$ -b-, $87\text{nm}$ -c-, avec indication de leurs porosités mesurées par ellipsométrie. ....	21
Figure 29 : image MEB x50 000 de $\text{SiO}_2$ GLAD à $80^\circ$ -a-, $\text{Ti}_2\text{O}_3$ GLAD à $80^\circ$ -b-, avec indication de leurs porosités et épaisseur mesurées par ellipsométrie. ....	21
Figure 30 : spectres de transmission des différents dioptres obtenus par simulations du logiciel Macleod ....	22
Figure 31 : transmission du dioptre obtenue par simulation du logiciel macleod de différents designs optiques sur verre haut indice.....	23
Figure 32 : les deux géométries utilisées pour l'élaboration des bicouches.....	23
Figure 33 : spectres de transmission des dépôts effectués.....	24
Figure 34 : spectres de transmissions pour l'échantillon à $\varphi = 180^\circ$ .....	25
Figure 35 : spectres de transmissions pour l'échantillon à $\varphi = 0^\circ$ .....	25

## Liste des Tableaux

Tableau 1. Liste des matériaux utilisés. ....	11
Tableau 2 Tableau de synthèse des essais effectués.....	19

# Introduction

L'objet de cette étude est la réalisation d'un traitement antireflet haute performance. Elle a été réalisée au sein de l'entreprise SAGEM en partenariat avec l'Institut Pprime. Les traitements antireflets (AR), réalisés par déposition de couches minces sont, aujourd'hui, classiquement réalisés en monocouche ou en multicouche (AR interférentiel par exemple). Cependant les meilleurs designs optiques théoriques que l'on peut obtenir ne sont, en réalité, pas de ce type mais de type gradient d'indice. Malheureusement, la mise en œuvre de tels traitements est difficile car, en pratique, tous les indices ne sont pas accessibles par les méthodes de dépôt classiques. A titre d'exemple, les indices proches de celui de l'air sont extrêmement difficiles à atteindre.

Notre travail explore donc les potentialités d'une nouvelle méthode de nanostructuration des couches qui permet d'introduire de manière contrôlée la porosité en leur sein et, par la même occasion, l'indice du matériau. Cette technique appelée « dépôt en incidence oblique (GLAD) » permet ainsi un contrôle de l'indice au travers du contrôle de l'angle d'incidence du flux de matière lors du dépôt PVD.

L'étude effectuée durant ce stage est une première étape d'un travail plus poussé visant à élaborer des AR hautes performances élaborés en multicouches à gradient d'indice. Dans ce travail, nous nous sommes ainsi limités à l'élaboration d'un AR « bicouche » envisagée sur deux types de substrat de verre : un bas indice (1.5 à 500 nm), et un haut indice (1.9 à 500nm). Etant donné le niveau de ces indices, deux oxydes ont été choisis pour l'élaboration des AR :  $\text{SiO}_2$  ( $n \approx 1.5$  sous sa forme dense) et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $n \approx 2.05$  sous sa forme dense). Ces matériaux ont été élaborés par la technique PVD d'évaporation sous vide utilisée dans la géométrie GLAD.

Dans le but de réaliser ces AR prototypes nous avons, au préalable, effectué une étude complète visant à caractériser les monocouches d'oxydes déposés pour notamment mieux connaître l'influence de différents paramètres d'élaboration sur la porosité et les valeurs d'absorption de ces dépôts. Pour ce faire, des mesures optiques (ellipsométrie et photométrie) ont été réalisées sur les monocouches dans différentes conditions d'élaboration, mesures ensuite analysées via le logiciel SCOUT. Ce logiciel nous a ainsi permis d'accéder à l'épaisseur de ces couches, au taux de porosité, à l'indice effectif complexe (indice de réfraction et coefficient d'extinction). De l'imagerie électronique en balayage (MEB) a également été réalisée pour confirmer ces porosités et amorcer les premières réflexions sur la croissance de ces films.

En tenant compte de ces différents résultats, un design théorique relativement performant (mais limité à deux couches) a pu être dégagé via le logiciel Macleod. Des empilements ont ensuite été élaborés en géométrie GLAD en cherchant à obtenir des structures proches des théoriques « sélectionnées » par le logiciel. Des mesures de photométrie ont finalement été effectuées pour tester les performances de ces AR et pour juger de l'écart par rapport aux AR théoriques.

Dans une première partie de ce rapport, nous présenterons donc le contexte général du stage, sa problématique, puis ferons un état de l'art des technologies AR classiquement utilisées. Dans une seconde partie, nous décrirons les moyens mis en œuvre dans cette étude. L'étude des monocouches de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  élaborées par évaporation dans la géométrie GLAD sera décrite dans la troisième partie. Une étude des premiers AR bicouches élaborés sur verre haut indice sera ensuite engageante en comparant notamment performances expérimentales et visées (simulation Macleod). Les conclusions et perspectives du travail s'en suivront.



# I – Cadre du stage

## I.1 – l'entreprise

### I.1.1 - Le groupe Safran

Sagem est une entreprise appartenant au groupe SAFRAN qui est un groupe international de haute technologie dont les secteurs d'activités sont : l'aéronautique, la défense et la sécurité. Il est présent sur plus de 50 pays et sur tous les continents et emploie près de 66300 personnes. Le chiffre d'affaire du groupe SAFRAN est de 15,4 milliards d'euros en 2014 dont 2 milliards d'euros ont été investis en R&D pour l'année 2014 ce qui représente environ 13% du chiffre d'affaire. Le groupe est organisé en trois domaines d'activités : Le domaine aéronautique peut être divisé en deux parties : la partie propulsion aéronautique et spatiale, qui regroupe Snecma, Turbomeca, Techspace Aero et Herakles, et la partie équipements aéronautiques avec Messier-Bugatti-Dowty, Aircelle, Labinal et Hispano-Suiza. Les parties défense et sécurité sont assurées par Sagem et Morpho.

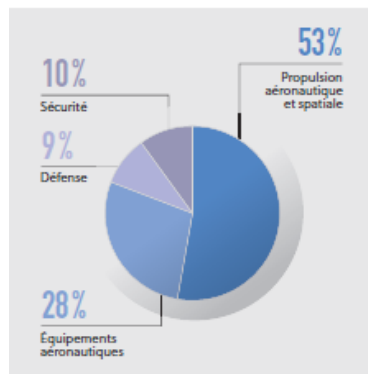


Figure 1 : répartition du chiffre d'affaire du groupe Safran en 2013.

### I.1.2 - La société Sagem

La société Sagem, Société d'Applications Générales d'Electricité et de Mécanique, a été créée en 1925. Cette société se place aujourd'hui dans le domaine de la défense et emploie 7600 personnes en Europe, Asie et Amérique du Nord. N°1 européen et n°3 mondial des systèmes de navigation inertielle pour les applications aéronautiques marines et terrestres, son chiffre d'affaires pour l'année 2014 est de 1,22 milliards d'euros.

Sagem développe et commercialise des technologies clés dans les domaines de l'avionique, de l'optronique, de la navigation ainsi que de l'électronique et des logiciels critiques. Elle participe ainsi, via ses équipements et ses systèmes intégrés, à la sûreté du transport aérien, à la sécurisation du transport d'informations confidentielles, à la sécurité du citoyen et au maintien au plus haut niveau des capacités de défense des Etats. Ainsi trois divisions se distinguent au sein de la société : les Divisions Optronique et Défense, Avionique et Safran Electronics.

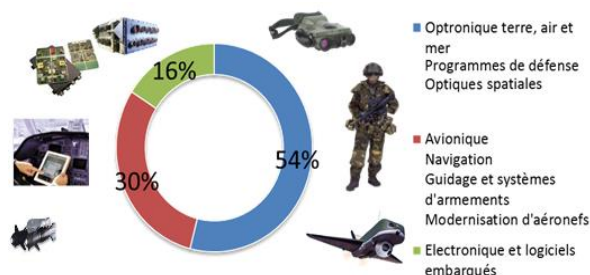


Figure 2 : Répartition des activités au sein de l'entreprise Sagem.

### I.1.3 - L'établissement de Poitiers

L'établissement de Poitiers a été créé en 1974 sur le site de Saint Benoît. Il occupe près de 31000m<sup>2</sup>, dont 3500m<sup>2</sup> de salles blanches et emploie 450 personnes. Ses activités sont tournées vers l'optique, l'optronique et les équipements de défense, ce qui nécessite des compétences et des technologies variées.

Ainsi sur le site, sont réalisés de l'usinage optique et céramique, des dépôts couches minces optiques, le micro-assemblage mécanique et optomécanique, l'intégration et les tests des équipements optroniques produits. La fabrication de détecteurs infrarouges bas niveaux de lumière et du système FELIN (Fantassin à Equipements et Liaisons INTégrés) peut être signalée.



Figure 3 : Equipement FELIN.

### I.1.4. - Le partenariat avec l'Institut P'

La thématique de ce stage s'inscrit dans le projet de collaboration entre l'Institut Pprime (P') et Sagem. L'Institut P' est issu de la fusion des six laboratoires de recherche et d'ingénierie, dont l'ancien laboratoire PHMAT spécialisé dans la physique des matériaux.

L'Institut P' est une Unité Propre de Recherche (UPR 3346) placée sous la tutelle du CNRS, de l'Université de Poitiers, de l'ENSMA et de l'ENSIP. Il regroupe 3 départements dont le D1 « Physique et Mécanique des Matériaux », qui est implanté dans le bâtiment SP2MI (Sciences Physiques Mathématiques Mécaniques et Informatiques) de l'Université de Poitiers sur le site du technopôle de Chasseneuil-Futuroscope. C'est au sein de ce département, qui a pour vocation la recherche fondamentale et appliquée sur les matériaux, que j'ai effectué mes missions pour l'entreprise Sagem.

## **I.2- Problématique du stage**

Afin de saisir les enjeux de ce stage il est nécessaire de faire un rappel des différents mécanismes intervenant à une interface optique.

### I.2.1- Interface optique

Lorsqu'un faisceau de lumière provenant d'un milieu d'indice  $n_1$  rencontre un milieu d'épaisseur  $e$  et d'indice  $n_2$  on observe alors les phénomènes suivants :

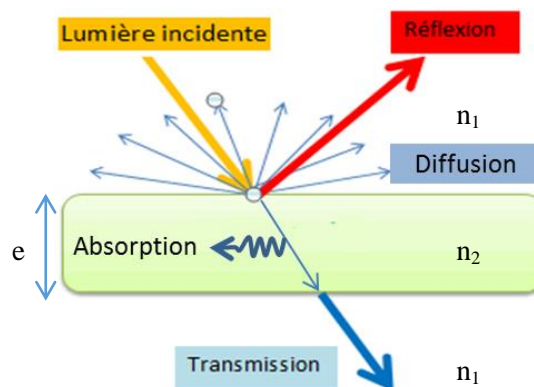


Figure 4 : phénomènes optiques à l'interface adaptée de [1].

Ainsi l'intensité transmise peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I_{transmise} = I_{incidente} - I_{réfléchie} - I_{diffusée} - I_{absorbée} \quad (1)$$

Le but de ce stage est de réaliser un traitement permettant de transmettre un maximum d'intensité ( $I_{transmise}/I_{incidente} \approx 100\%$ ). Il convient ainsi de minimiser au maximum les pertes d'intensités notamment dues à la réflexion de Fresnel tout en veillant à ce que le traitement réalisé n'augmente pas l'intensité absorbée. On négligera dans une première approche les pertes dues au phénomène de diffusion notamment du fait du polissage optique des substrats [1].

## I.2.2- Traitement haute transmission

Des traitements antireflets (AR) existent déjà dans l'industrie pour satisfaire cet objectif de maximisation de la transmission optique. Ils sont utilisés pour divers appareils d'optiques : LEDs, panneaux solaires, miroirs de Bragg [2]... Cependant ces traitements connaissent des limitations de performances du fait de l'absence de matériaux bas indices. En effet dès 1880 en étudiant la lumière traversant l'atmosphère terrestre, Rayleigh a pu démontrer qu'un gradient d'indice optique possède de très bonnes propriétés d'anti réflexion pour une large gamme de longueur d'onde [2]. Cependant l'absence de matériaux à indice proche de celui de l'air  $n \approx 1$  a rendu la réalisation de telles structures imparfaite. Il est toutefois possible par des effets de nanostructuration d'abaisser l'indice optique de matériaux pour s'approcher de celui de l'air [2]. Nous tenterons ainsi de démontrer au cours de cette étude qu'il est possible de réaliser des structures à gradient d'indice donnant de hautes performance optiques par l'utilisation de la technique GLAD.

Nous comparerons par la suite les résultats obtenus, modélisés et expérimentaux, aux méthodes de traitements AR classiques.

Cette étude permet également de démontrer la possibilité d'industrialisation de la méthode GLAD puisque les moyens utilisés sont les mêmes que ceux déjà utilisés par la production de sous-ensembles optiques.

## II – Les traitements antireflet

### II.1 – Elaboration

D'une manière générale, les traitements couches minces développés à Sagem visent à améliorer la qualité de composants optiques en améliorant leurs performances optiques (basse réflectivité, filtre des fréquences optiques passantes, effet miroir...) mais également leurs propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure, barrière thermique). Ces traitements consistent en une ou plusieurs couches de matériaux déposés en surface du substrat à traiter, allant de quelques centaines de nanomètres à une centaine de micromètre [3]. On distingue notamment deux techniques :

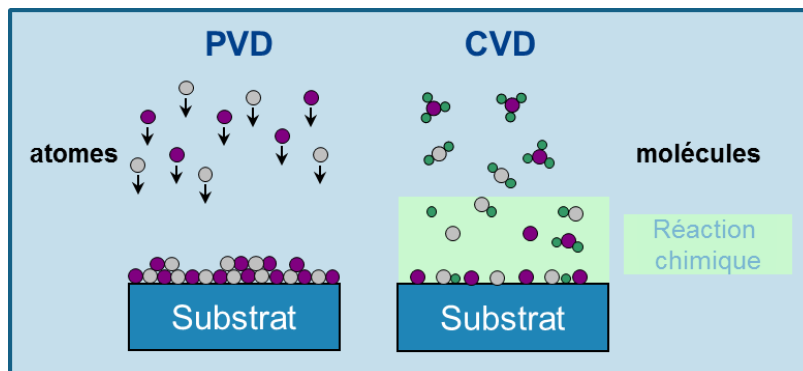


Figure 5 : représentation schématique des deux techniques de dépôts principales [3].

-Le dépôt chimique en phase vapeur, ou chemical vapor deposition (CVD). Cette technique de dépôt CVD consiste à exposer le substrat à un ou plusieurs composés gazeux qui vont réagir et/ou se décomposer à la surface du substrat. La croissance du film est régulièrement assistée par le chauffage du substrat ou par l'utilisation d'un plasma [4].

-Le dépôt physique en phase vapeur, ou physical vapor deposition (PVD). Cette technique est basée sur l'utilisation de moyens mécaniques ou thermodynamiques pour faire croître des couches minces. Il convient de distinguer la méthode de pulvérisation de la méthode d'évaporation. La première consiste à bombarder une cible du matériau à déposer avec un gaz noble ionisé afin d'arracher des atomes de cette cible pour qu'ils se déposent ensuite à la surface du substrat à traiter [4]. La seconde consiste à chauffer le matériau à déposer suffisamment pour qu'il s'évapore en direction du substrat et se condense à sa surface pour former la couche mince désirée. L'évaporation de ce matériau peut être réalisée par différentes méthodes, canon à électron, effet joule ou encore laser pulsé [3][4].

Les traitements AR auxquelles nous nous intéressons visent à augmenter la transmission lumineuse à travers le substrat en éliminant les réflexions de Fresnel. On distingue cependant deux types d'antireflets, les antireflets monocouches et les antireflets multicouches.

### II.2 - L'antireflet monocouche

Pour comprendre le fonctionnement d'un traitement AR monocouche nous allons étudier le cas suivant : un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_0$  et d'intensité  $I$  se propage dans l'air d'indice  $n_a$  et un substrat semi-infini d'indice de réfraction  $n_s$  revêtu d'une couche d'indice  $n_c$  et d'épaisseur  $e_c$ . Ce faisceau est réfléchi par les dioptries successifs (l'interface air-couche puis l'interface couche-substrat) donnant ainsi naissance aux faisceaux réfléchis  $R_0, R_1, \dots, R_n$ .

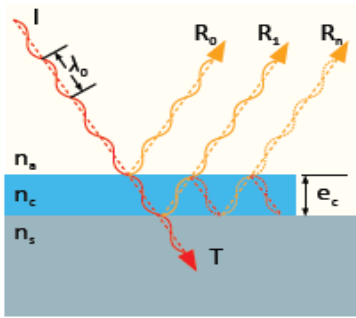


Figure 6 : Représentation schématique de la réflexion d'un faisceau lumineux sur un antireflet en monocouche [5].

On peut montrer que l'on aura un maximum d'efficacité pour l'AR monocouche s'il vérifie les conditions suivantes [5] :

$$n_c = \sqrt{n_a n_s} = \sqrt{n_s} \quad (2)$$

et

$$e_c = \frac{\lambda_0}{4n_c} \quad (3)$$

Avec  $\lambda_0$  : longueur d'onde de centrage.

Ces équations nous donnent ainsi une information sur le matériau à utiliser pour un substrat donné et sur l'épaisseur à viser pour obtenir un effet antireflet monocouche centré à la longueur d'onde souhaitée. Cet AR n'est donc pas satisfaisant pour respecter les conditions de basses réflectivités pour une large gamme, d'où la nécessité d'utiliser des traitements multicouches plus complexes.

### II.3 Exemple de traitement AR monocouche

A titre d'exemple, nous montrons sur la Figure7 la transmission d'un système optique constitué d'un dépôt d'une monocouche d' $YF_3$  sur un substrat en ZnS.

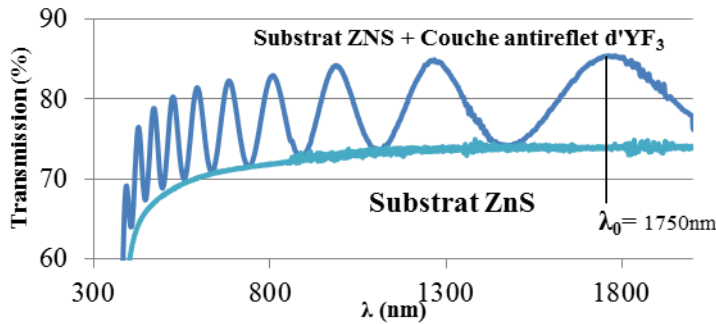


Figure 7 : spectre de transmission d'un antireflet en monocouche.

L'YF<sub>3</sub> est un bon antireflet pour le ZnS car :

$$n_{ZnS} = 2,15 \text{ et } n_{YF_3} = 1,4 \sim \sqrt{2,15}$$

Si l'on souhaite une longueur d'onde de centrage égale à  $\lambda_0 = 1750nm$ , l'épaisseur devra être égale à :

$$e_c = \frac{\lambda_0}{4n_c} = \frac{1750nm}{4 \times 1,4} = 560 \text{ nm}$$

En l'absence d'absorption, on obtient ainsi des oscillations de l'intensité transmise supérieure à la valeur de transmission du substrat, témoignant de l'effet antireflet obtenu, dont l'amplitude dépend de la différence d'indice entre le substrat et la couche déposée et dont les maxima dépendent de l'épaisseur déposée [5].

## II.4 Antireflet multicouches

Deux approches sont utilisées pour réaliser un traitement AR multicouche. La première consiste en une superposition de couches haut indice/bas indice afin d'exploiter les interférences destructives entre les faisceaux réfléchis sur les multiples dioptries [5]. La seconde utilise une couche à gradient d'indice, l'indice de réfraction décroît de l'indice du substrat vers l'indice du milieu extérieur (l'air dont l'indice  $n = 1$ ).

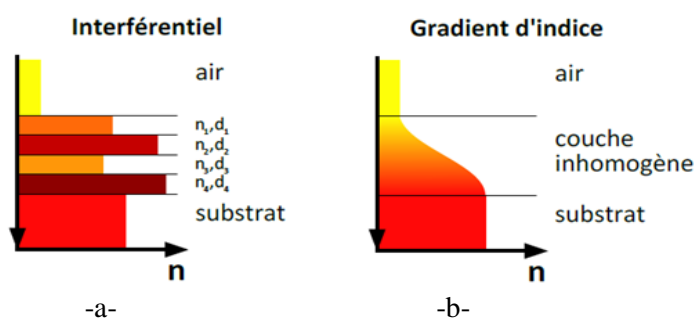


Figure 8 : représentation schématique d'antireflet Interférentiel (a) et antireflet à gradient d'indice (b) [5].

Durant notre étude, nous nous intéresserons à l'approche à gradient d'indice car les performances optiques obtenues par cette technologie peuvent être meilleures notamment sur une large gamme de longueur d'onde [2]. A titre comparatif nous réaliserons tout de même un traitement AR de type interférentiel pour comparer les niveaux de transmission obtenus entre ce dernier et un AR à gradient d'indice.

## II.5 Réalisation de l'antireflet à gradient d'indice

Pour réaliser un AR à gradient d'indice il est possible de discrétiser le gradient d'indice en réalisant un traitement de surface multicouches. On peut réaliser ceci en utilisant des matériaux aux indices croissants, proche de celui de l'air ( $n \approx 1$ ) allant à un indice proche de celui du substrat.

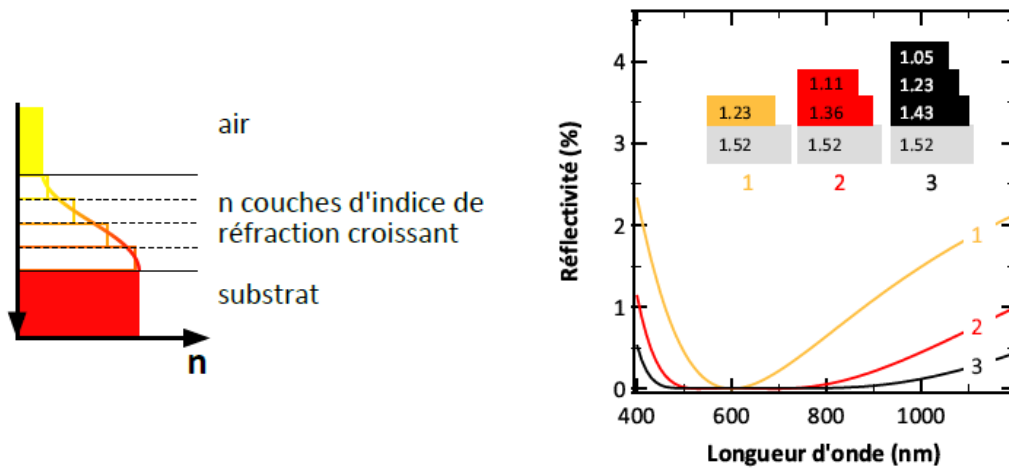


Figure 9 : représentation schématique de l'antireflet à gradient d'indice de réfraction avec plusieurs couches d'indice de réfraction décroissant et spectre de réflectivité associé pour un nombre de couche variant de 1 à 3 et indices des empilements modélisés [5].

On remarque ainsi qu'un AR multicouche devient plus efficace lorsqu'il se rapproche du gradient d'indice. En effet on obtient une gamme spectrale de basse réflectivité plus étendue et donc de meilleure qualité pour un empilement de 3 couches d'indice décroissant que pour les deux autres empilements. Un tel traitement nécessite d'utiliser des propriétés de l'indice optique pour réduire sa valeur puisque le matériau présentant un indice de réfraction le plus bas est le  $MgF_2$ ,  $n=1,37$ , valeur bien supérieure à celles souhaitées pour réaliser un gradient d'indice multicouches [5].

## II.6 – Indice de réfraction et structure du matériau

Afin d'obtenir les indices souhaités il est nécessaire d'analyser les paramètres que l'on peut utiliser pour faire varier la valeur de l'indice. Pour les fréquences optiques, la relation de Clausius-Mosotti s'applique et permet d'écrire :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{d\alpha}{3\epsilon_0} \quad (4)$$

Où  $\alpha$  est la polarisabilité électrique et  $d$  la densité. Ainsi les éléments faiblement polarisables comme les atomes légers (Si, C, O, F...) auront des indices plus faibles que les atomes plus polarisables [5]. D'autre part cette relation met également en évidence le rôle de la densité dans la valeur de l'indice de réfraction. On peut ainsi réduire ce dernier en diminuant la densité du matériau ce qui peut être réalisé en introduisant de la porosité en son sein [5].

## II.7 - La technique GLAD

La technique GLAD est une technique dérivée de la PVD qui repose sur le contrôle de l'angle ( $\alpha$ ) entre le flux de matière incident et le substrat.

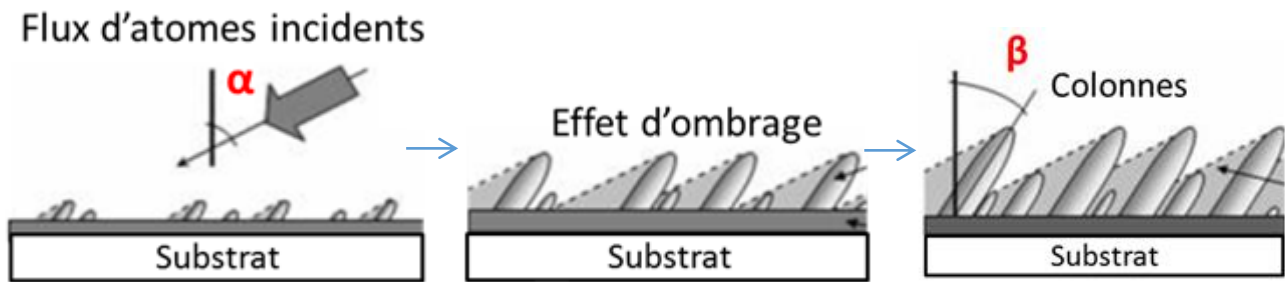


Figure 10 : effet d'ombrage lors d'un dépôt GLAD et inclinaison des colonnes [6].

Lorsque les atomes atteignent le substrat incliné, ils se regroupent pour former des agglomérats qui croissent suivant un processus de croissance particulier. Du fait de l'inclinaison, les premiers agglomérats formés vont croître rapidement et « ombrer » les agglomérats naissants, ce qui empêchera le flux de vapeur de les atteindre et provoquera donc l'arrêt de leur croissance [6]. Les premiers îlots vont alors croître le matériau sous forme de colonnes qui sont d'autant plus inclinées que l'angle d'incidence du flux est grand. C'est l'effet d'ombrage qui a pour conséquence directe l'introduction de la porosité au sein du matériau. La porosité ainsi introduite provoque la baisse de l'indice de réfraction d'un film déposé sous angle oblique [4-6].

## II.8 – Indice, porosité et angle d'inclinaison

La Figure 11 ci-dessous montre la variation de l'indice de réfraction et de la porosité contenue dans un film mince d'ITO déposé par GLAD en fonction de l'angle d'incidence [7]. Le taux de porosité introduit lorsque l'angle d'inclinaison du dépôt augmente induit la diminution de l'indice de réfraction  $n$ .

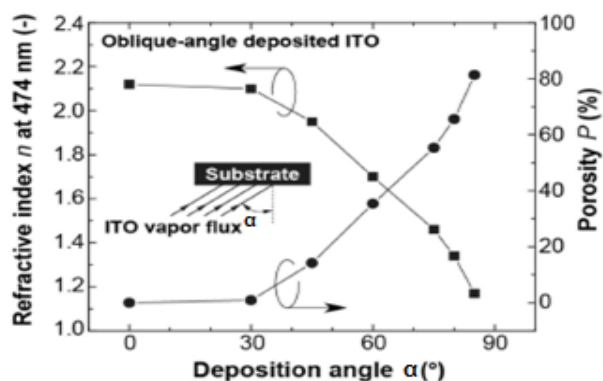


Figure 11 : influence du GLAD sur l'indice  $n$  pour  $\lambda=474\text{nm}$  et sur la porosité sur un dépôt d'ITO [7].

On remarque ainsi que la porosité augmente avec l'angle d'incidence du flux de matière. Des porosités de l'ordre de 80% ont été mesurées correspondant à une baisse de l'indice de réfraction allant de 2,1 (indice du matériau dense pour une longueur d'onde de 474nm) à 1,1 (indice matériau avec 80% de porosité).

Ceci nous permet ainsi d'avoir un bon contrôle de l'indice du matériau formé par le contrôle de la porosité et donc de l'angle d'incidence du flux de matière [7].

## II.9 – Intérêt de la technique GLAD

Au-delà du contrôle de la valeur de l'indice cette technique nous permet également d'obtenir des indices que l'on ne peut obtenir de façon classique [2]. Ainsi d'autres études menées par F. Schubert sur des films minces possédant de bas indices de réfraction (pour l'élimination de la large bande de réflexion de Fresnel) ont montré la possibilité de construire un gradient d'indice avec la technique GLAD [2], allant d'un haut indice du substrat ( $n_s$ ) vers un indice de dernière couche avoisinant l'indice de réfraction de l'air (Figure 12-a) :

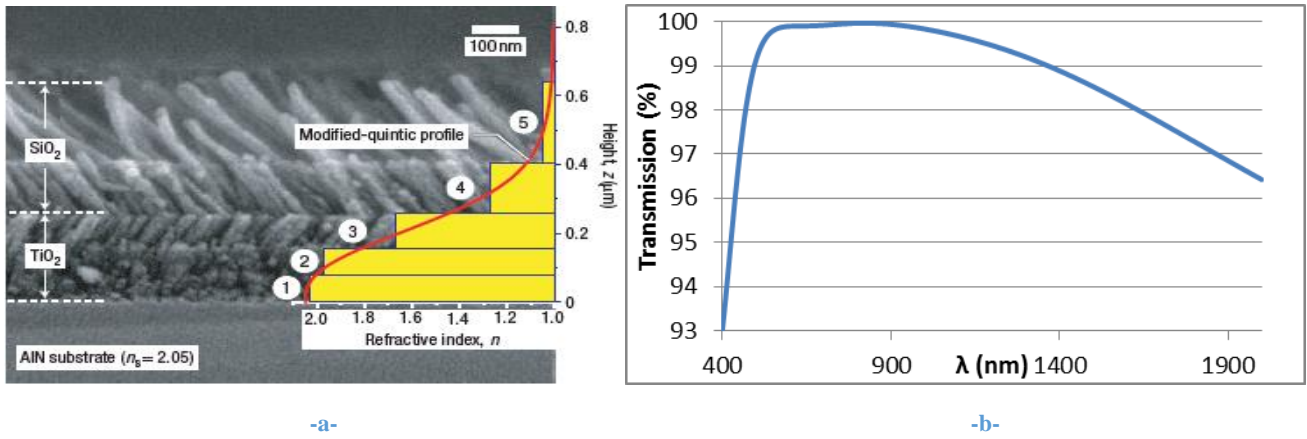


Figure 12 : image en coupe transverse MEB d'un empilement à gradient d'indices(a) et simulation de la transmission de cet empilement(b) [1].

Les auteurs ont ainsi montré que l'indice du  $\text{TiO}_2$  peut être contrôlé pour varier de 2,07 à 1,3 en changeant l'angle d'incidence du dépôt. De même l'indice du  $\text{SiO}_2$  peut être ramené à 1,05. Lorsque l'on superpose ces couches de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  sur un substrat AlN poli ( $n_s = 2,05$ ), on obtient des performances optiques élevées puisqu'une réflexion de  $R < 0,1\%$  est obtenue avec ce profil sur tout le spectre visible (Figure 12-b). La réflectivité peut donc être minimisée, sur une large gamme de longueur d'onde, par un gradient d'indices de réfraction grâce à un dépôt de 5 couches. C'est ce type d'AR que nous souhaitons élaborer au cours de cette étude sur des substrats en verre.



# III - Moyens mis en œuvre

## III.1 - Techniques d'élaboration

Durant notre étude, nous avons utilisé pour nos dépôts la technique de PVD par canon à électron.

### III.1.1 - Technique de dépôt

Le matériau à déposer est placé dans un creuset en tungstène ou en cuivre (dont les températures de fusion sont beaucoup plus élevées que le matériau à déposer), et chauffé par bombardement électronique. Un canon émet un faisceau d'électrons qui est focalisé sur le matériau à déposer grâce à un champ magnétique (Figure 13). Le creuset étant refroidi, seul le matériau est chauffé, éliminant ainsi le risque de pollution. Il est possible d'obtenir des vitesses de dépôts élevées en contrôlant la puissance du canon. Un canon à ions est également présent pour décaper les substrats avant le dépôt et éliminer ainsi toutes les pollutions de surface. Le canon à ions peut également servir d'assistance ionique pendant le dépôt afin d'améliorer l'adhérence du dépôt sur le substrat (non utilisée dans notre cas). Des lampes de chauffage peuvent également être utilisées afin d'effectuer des dépôts en température [3]. Le bâti est placé sous vide. Dans notre étude nous déposons des matériaux oxydes nous introduisons donc également une pression partielle d'oxygène.

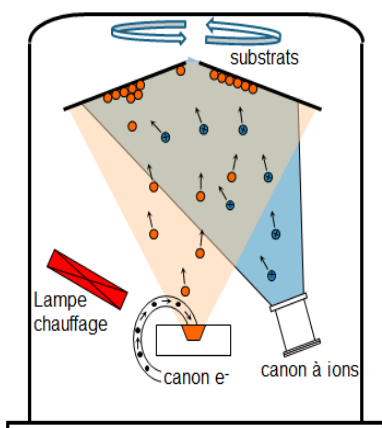


Figure 13 : schéma du principe de la technique d'évaporation [3].

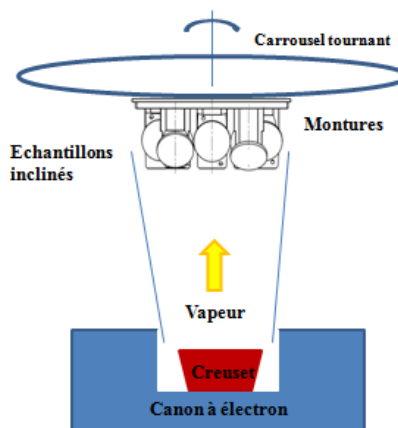


Figure 14 : schéma du dispositif expérimental utilisé dans le cas de notre étude.

Le bâti utilisé dans le cadre de cette étude (Figure 14) est également équipé d'un carrousel tournant, sur lequel les porte-substrats sont insérés, et d'une balance à quartz qui contrôle en continu l'épaisseur ainsi que la vitesse de dépôt. La vitesse de rotation du carrousel et la vitesse de dépôts sont donc des paramètres que nous pourrions faire varier afin d'étudier leurs influences respectives.

### b – Dispositif expérimental

Les montures, représentés sur la Figure 15, ont été fabriquées à l'Institut P' et nous ont permis de balayer les angles de 10°, 45°, 60°, 70°, 75°, 80°, 85° et 90°.

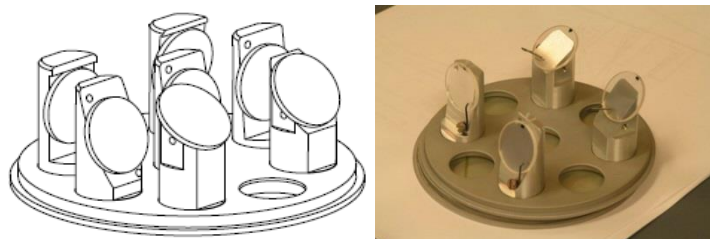


Figure 15 : schéma et photo du porte échantillon utilisé en évaporation.

## III. 2 - Choix des matériaux utilisés et caractérisations optiques

### III.2.1 – Choix des matériaux utilisés

Tout matériau peut être utilisé dans un traitement AR dès lors qu'il est transparent sur la gamme de longueurs d'onde considérée.

Les matériaux transparents dans le domaine visible sont nombreux (oxydes, sulfures, fluorures,...)

Les caractéristiques optiques et physiques des matériaux étudiés en tant que dépôt et/ou substrat sont exposées dans le Tableau 1 ci-dessous :

Matériau	Indice de réfraction	Domaine spectral d'utilisation	
		$\lambda_{\min}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	420	5200
SiO <sub>2</sub>	1,40	400	4500

Tableau 1 : Liste des matériaux utilisés.

Ces matériaux ont été choisis car leur association peut donner de bonnes transmissions dans le visible sur substrat verre (haut et bas indice) par la méthode GLAD [1]. Il est à noter qu'il peut y avoir une différence de stœchiométrie entre les matériaux utilisés pour le dépôt, dont la stœchiométrie est garantie par le fournisseur, et les matériaux véritablement déposés en surface de nos substrats. Par exemple le matériau utilisé pour le dépôt Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui deviendrait du TiO<sub>2</sub>. Cette différence est due à l'apport nécessaire d'oxygène pour effectuer les dépôts d'oxydes. La détermination de la stœchiométrie des espèces chimiques véritablement déposées nécessiterai une analyse quantitative chimique que nous n'avons pas eu le temps de mettre en place durant les 3 premiers mois de ce stage. Dans un souci de clarté nous nommerons donc Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> les espèces déposés en sachant que ceci reste hypothétique.

Pour chacun des matériaux, il est nécessaire de déterminer de manière précise les valeurs de n&k de chacune des monocouches, dans le but de réaliser un AR performant. Des indices optiques n&k fiables d'une couche élaborée doivent conduire à une bonne simulation du spectre expérimental, et ce quel que soit le type de mesure optique choisie. C'est pour cette raison que nous avons multiplié les types de caractérisation: ellipsométrie et photométrie.

### III.2.2 - Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsomètre spectroscopique de l'Institut Pprime est du type Sopra GESp 5 constitué d'une lampe xénon-néon, d'un polariseur, d'un analyseur, d'un goniomètre, de lentilles convergentes, d'un spectroscopie et d'un photomultiplicateur [9].

L'ellipsométrie spectroscopique est basée sur le changement de la direction de polarisation de la lumière après s'être réfléchi sur l'empilement étudié. La polarisation rectiligne qui impacte l'échantillon avec une incidence  $\theta$  peut-être décomposée en une composante (s) perpendiculaire au plan d'incidence et une composante (p) parallèle à ce plan (Figure 16).

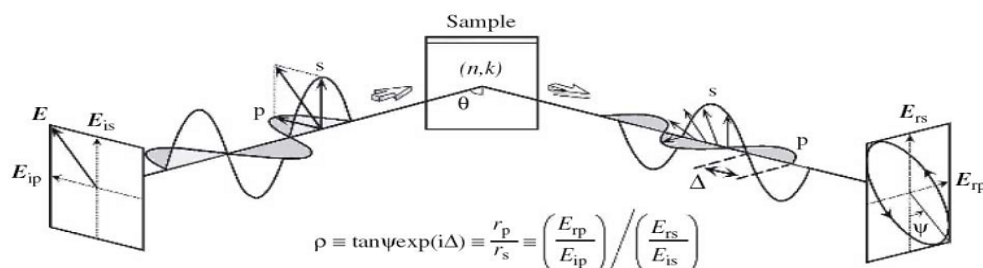


Figure 16 : principe de mesure de l'ellipsométrie

Après réflexion sur le système à analyser, l'extrémité du vecteur champ électrique décrit généralement une ellipse d'où le nom de la technique. Le changement de polarisation à la réflexion est représenté par l'amplitude du rapport ( $\tan(\Psi)$ ) et de la différence de phase ( $\Delta$ ) :

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (5)$$

Où  $R_p$  et  $R_s$  sont les coefficients de Fresnel pour les composantes p et s respectivement.

L'ellipsométrie spectroscopique mesure les spectres ( $\tan(\Psi)$ ,  $\cos(\Delta)$ ) pour différents angles d'incidence ( $60^\circ, 70^\circ, 75^\circ$  dans ce travail) sur un domaine spectral s'étendant de  $\lambda = 210$  nm à  $\lambda = 1200$  nm. Pour extraire les propriétés optiques des spectres ( $\Psi$ ,  $\Delta$ ), un modèle optique doit être construit. Le modèle adopté pour nos films minces (épaisseur  $e$ ) est donné par la Figure 17.

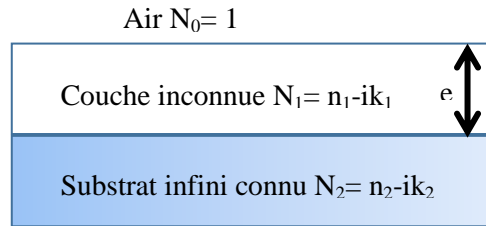


Figure 17 : modèle optique adopté pour nos films minces

Dans ce modèle,  $R_p$  and  $R_s$  sont donnés par [10]:

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-2i\varphi}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-2i\varphi}} \quad (6) \quad R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s}e^{-2i\varphi}}{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-2i\varphi}} \quad (7)$$

Où  $r_{ij}$  sont les coefficients de Fresnel aux différentes interfaces de l'empilement. C'est au travers de ces coefficients qu'apparaissent les indices de la couche étudiée.  $\varphi$  est la phase induite par la propagation dans le film mince:

$$\varphi = \frac{2\pi e}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (8)$$

Le meilleur accord entre spectres ( $\tan(\Psi)$ ,  $\cos(\Delta)$ ) théoriques et expérimentaux conduit aux grandeurs recherchées c'est-à-dire aux indices optiques  $n$  &  $k$  de la couche ainsi qu'à son épaisseur.

### III.2.3 - Photométrie : réflexion et transmission

La réflexion est la quantité  $R = \frac{I_R}{I_0}$  où  $I_0$  est l'intensité incidente et  $I_R$  est l'intensité réfléchie par l'empilement. La transmission est la quantité  $T = \frac{I_T}{I_0}$  où  $I_0$  est l'intensité incidente et  $I_T$  est l'intensité transmise par l'empilement. Pour accéder à ces mesures sur le large domaine de longueur d'onde envisagé [ $0,3\mu\text{m}$  ;  $2,5 \mu\text{m}$ ], nous avons utilisé un spectromètre :

Le spectromètre Perkin Elmer Lambda 19 capable d'enregistrer des spectres de transmission et de réflexion de l'UV au proche IR ( $0,3-2,5\mu\text{m}$ ). C'est un instrument d'optique dispersif : les longueurs d'onde sont balayées les unes après les autres.

Comme pour l'ellipsométrie, le meilleur accord entre spectres ( $R = \frac{I_R}{I_0}$  ou  $T = \frac{I_T}{I_0}$ ) théorique et expérimentaux conduit aux grandeurs recherchées c'est-à-dire aux indices optiques  $n$  &  $k$  de la couche inconnue ainsi qu'à son épaisseur.

## III.3 - Modèles optiques

### III.3.1 - Oscillateur de Lorentz

Dans le domaine spectral balayé, les couches étudiées peuvent être considérées comme transparentes (hormis dans notre cas le  $Ti_xO_x$  dont le gap est situé entre 300nm et 400 nm[11]). Le modèle optique classiquement adopté dans ce cas est l'oscillateur de Lorentz [12]. La permittivité de la couche en fonction de la pulsation  $\omega$  est alors donnée par l'expression :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \frac{F^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (9)$$

- $\omega_0$  : fréquence propre de résonance de l'oscillateur. A noter que la longueur d'onde  $\lambda_0$  correspondante est classiquement située dans le proche UV.
- $F$  : force de l'oscillateur. A noter que  $\tilde{\epsilon}(\omega \rightarrow 0) = \tilde{\epsilon}(\lambda \rightarrow \infty) = \frac{F^2}{\omega_0^2}$ . Cette grandeur classiquement appelée  $\epsilon_\infty$  est l'asymptote de  $\epsilon$  aux grandes longueurs d'ondes. Par conséquent,  $n_\infty = \sqrt{\epsilon_\infty} = \frac{F}{\omega_0}$  est l'asymptote de  $n$  au grand  $\lambda$ .
- $\gamma$  : pulsation d'amortissement. Lorsque cette grandeur est nulle, le matériau est transparent.

A noter que dans la suite de ce rapport nous parlerons que d'indice de réfraction et non de permittivité. Il est donc nécessaire de rappeler que l'indice du milieu est donné par  $N = n - ik = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$  où  $n$  est l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction.

### III.3.2 - Modèle de Bruggeman

Le modèle de Bruggeman (1937), qui découle de l'approximation du milieu effectif (EMA : Effectif Medium Approximation) [13], est l'approche toujours utilisée pour obtenir la fonction diélectrique effective d'un milieu poreux. Ce modèle, valable pour les matériaux diélectriques poreux et isotrope, permet de remplacer un matériau hétérogène par un milieu homogène équivalent. Si on considère un mélange de 2 milieux A (fraction volumique  $f$ , permittivité électrique  $\epsilon_A$ ) et B (fraction volumique  $1-f$  permittivité électrique  $\epsilon_B$ ), la permittivité effective (ou équivalente)  $\epsilon_{eff}$  du matériau obéit à l'équation [14]:

$$f \frac{\epsilon_A - \epsilon_{eff}}{\epsilon_A + 2\epsilon_{eff}} + (1 - f) \frac{\epsilon_B - \epsilon_{eff}}{\epsilon_B + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (10)$$

Ce modèle sera utilisé pour l'interprétation des propriétés optiques des matériaux poreux obtenus par GLAD. Dans ces conditions, un des matériaux est le vide de permittivité égale à 1. L'autre est le matériau déposé, supposé dense, et modélisé dans ce travail par un oscillateur de Lorentz (cf. paragraphe précédent).

### III.3.3 - Logiciel Scout

Pour accéder aux grandeurs souhaitées (indices optiques  $n$  &  $k$  des couches, épaisseur et porosité), nous avons utilisé un logiciel récemment conçu : SCOUT (cf. <http://www.wtheiss.com/?c=1&content=scout>). L'avantage de ce logiciel est de tester ces différentes grandeurs sur différents types de mesures. Le logiciel SCOUT peut ainsi travailler sur la réflexion, la transmission, l'absorption, l'ellipsométrie, la photoluminescence, ... Dans notre cas, nous n'utiliserons que les mesures d'ellipsométrie, de transmission et de réflexion. Ces spectres sont importés dans le logiciel et la modélisation se fait en appliquant le modèle de l'oscillateur de Lorentz présenté précédemment pour remonter aux indices optiques ( $n$  &  $k$ ) du matériau, à l'épaisseur du dépôt et à la porosité introduite en ajoutant l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman.

### III.3.4 – Logiciel Macleod

Essential Macleod (<http://www.thinfilcenter.com/essential.html>) est un logiciel couramment utilisé dans l'industrie optique, notamment à Sagem, et permet la simulation de designs optiques multicouches : traitements AR, filtres interférentiels, miroirs, lames dichroïques, ... Ce logiciel permet de construire des empilements à partir des valeurs d'indices de réfraction et de coefficients d'extinction ( $n$  &  $k$ ), de sorte que cet empilement corresponde aux critères de transmission et de réflexion exigés par les traitements optiques cités plus haut.

## IV Résultats expérimentaux et discussions

### IV-1 Etude des monocouches

Dans le but de réaliser un prototype d'AR haute performance en multicouches GLAD, à base de  $Ti_2O_3$  et  $SiO_2$ , il est nécessaire de réaliser au préalable une caractérisation complète des monocouches afin de déterminer les paramètres permettant d'obtenir les meilleures performances en transmission. Nous avons ainsi réalisé une étude sur les monocouches en faisant varier différents paramètres de dépôts susceptibles de diminuer l'absorption et de faire varier la porosité. En effet une absorption trop importante est un facteur limitant pour la réalisation d'un AR à haute transmission, tandis que l'introduction de porosité permet d'élargir la gamme d'indices possibles et ainsi de parfaire la réalisation d'un gradient d'indice.

#### IV-1.1 Influence de la pression d'oxygène

Nous avons souhaité dans un premier temps tester l'influence de la pression partielle d'oxygène introduite dans le bâti pendant le dépôt afin de sélectionner les conditions à utiliser pour le dépôt d'oxydes. On a donc effectué deux dépôts de 500nm de  $Ti_2O_3$  à  $3.10^{-4}$  et  $2.10^{-4}$  mbar de pression partielle d' $O_2$  (avec une vitesse de rotation du carrousel de 16tr/min et une vitesse de dépôt de 2 Å/s) sur un substrat verre(BK7) posé perpendiculairement au flux de matière incidente. Pour observer l'influence de ces paramètres nous avons effectué des mesures photométriques en transmission (Figure 18).

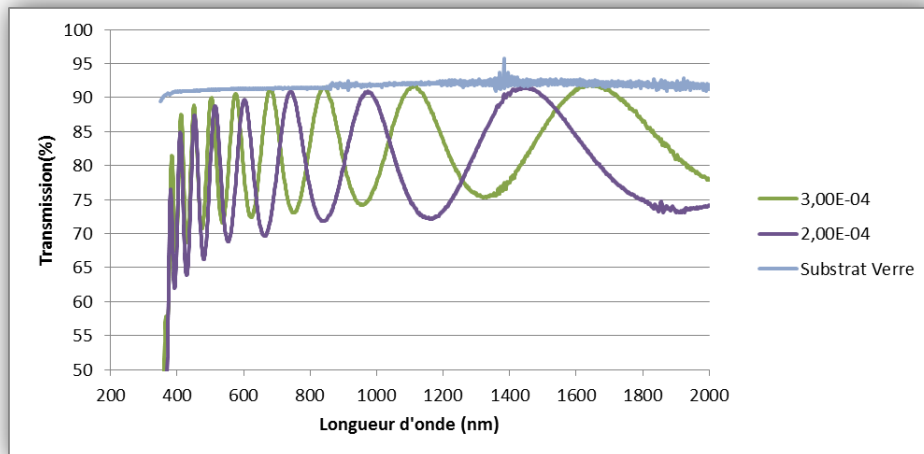


Figure 18 : influence de la pression partielle d'oxygène sur la transmission de  $Ti_2O_3$  sur verre

On remarque, d'après ces courbes de transmissions, que l'on a réalisé un effet miroir, c'est-à-dire qu'après le dépôt la transmission de l'échantillon oscille en deçà de celle du substrat. On a donc diminué la transmission au profit de la réflexion de l'échantillon, ce qui correspond bien au fait que l'on a déposé un matériau d'indice plus élevé que celui du substrat [3].

On remarque également que de 700 à 2000 nm l'absorption des deux échantillons est négligeable. En effet le maximum des oscillations rejoint le spectre du substrat ce qui traduit dans ce cas l'absence d'absorption de l'échantillon [3]. Cependant on observe que pour des valeurs inférieures à 700nm l'échantillon déposé à  $2.10^{-4}$  mbar de dioxygène est plus absorbant que celui à  $3.10^{-4}$  mbar. On effectuera donc les prochains dépôts de  $Ti_2O_3$  avec une pression partielle d'oxygène de  $3.10^{-4}$  mbar dans le but de minimiser l'absorption de l'échantillon.

De plus l'amplitude des oscillations étant plus faibles pour la pression d'oxygène de  $3.10^{-4}$  mbar on peut en déduire que l'on a diminué la valeur de l'indice [3]. Cette diminution est elle-même provoquée par un pourcentage accru d'oxygène dans la couche déposée.

En effectuant les mêmes essais pour  $SiO_2$  nous avons tiré les mêmes conclusions et décidé d'effectuer tous les dépôts à  $3.10^{-4}$  mbar de dioxygène puisque cela contribue, en plus de la diminution de l'absorption, à diminuer l'indice du matériau, ce qui va dans le bon sens pour nous permettre de réaliser un gradient d'indice et pour s'approcher de l'indice de l'air.

#### IV-1.2 Indice et ellipsométrie

Ces dépôts ont également été l'occasion de réaliser des mesures d'ellipsométrie afin de déterminer les lois d'indice des matériaux (oscillateurs harmoniques), ce qui nous a permis en même temps de simuler la valeur de l'indice. Les résultats des mesures ellipsométriques ainsi que leurs modélisations sont présentés ci-dessous :

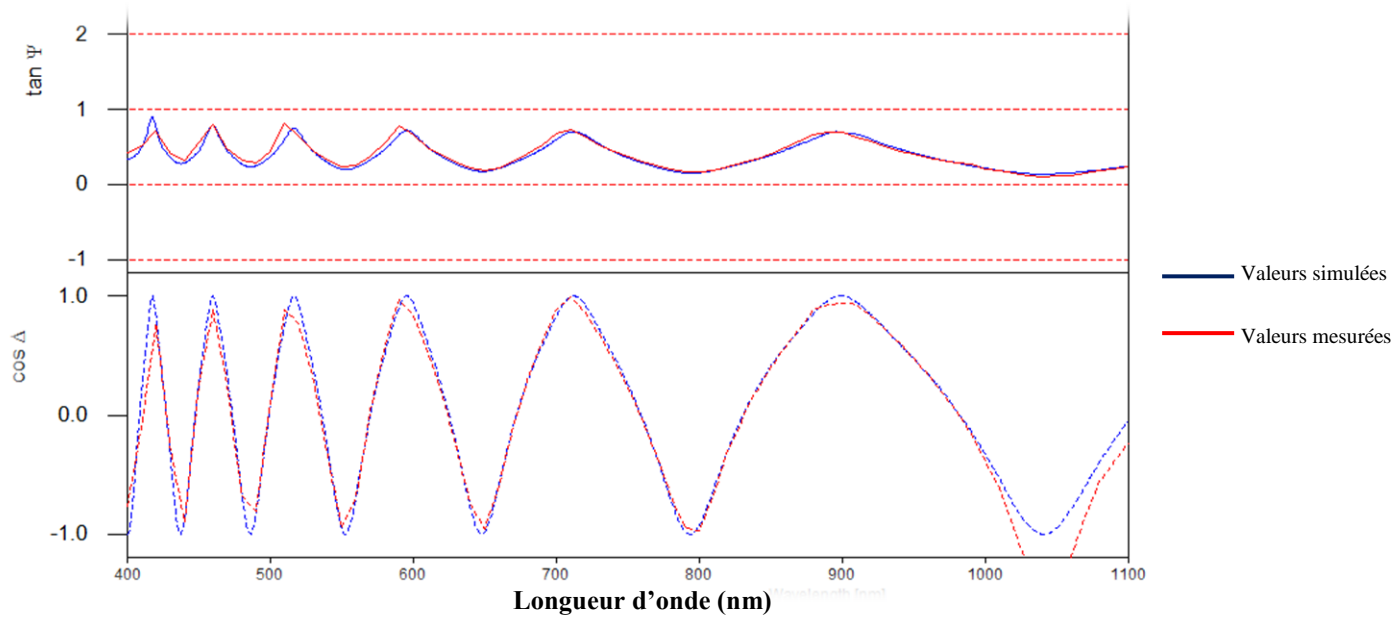


Figure 19 : mesures ellipsométriques du dépôt de  $Ti_2O_3$  sur Silicium à  $3.10^{-4}$  mbar de dioxygène

Le modèle utilisé, basé sur l'équation (15), fait intervenir : l'épaisseur de la couche mince déposée, la force de l'oscillateur harmonique  $F$ , la fréquence de résonance  $\omega_0$  ainsi que la pulsation d'amortissement  $\gamma$ , qui sont autant de paramètres à faire varier pour que le modèle corresponde au mieux avec les mesures d'ellipsométrie.

Nous avons repris les paramètres de l'oscillateur déterminés par ellipsométrie afin de simuler la courbe de transmission sur verre et de la confronter avec la courbe de transmission mesurée. Nous faisons l'hypothèse que le dépôt (i.e l'oscillateur) est identique sur verre et sur silicium. En effet le verre permet d'effectuer des mesures de transmission du visible au proche infra-rouge (350nm-2000nm). Les substrats en silicium, quant à eux, sont adaptés pour l'ellipsométrie.

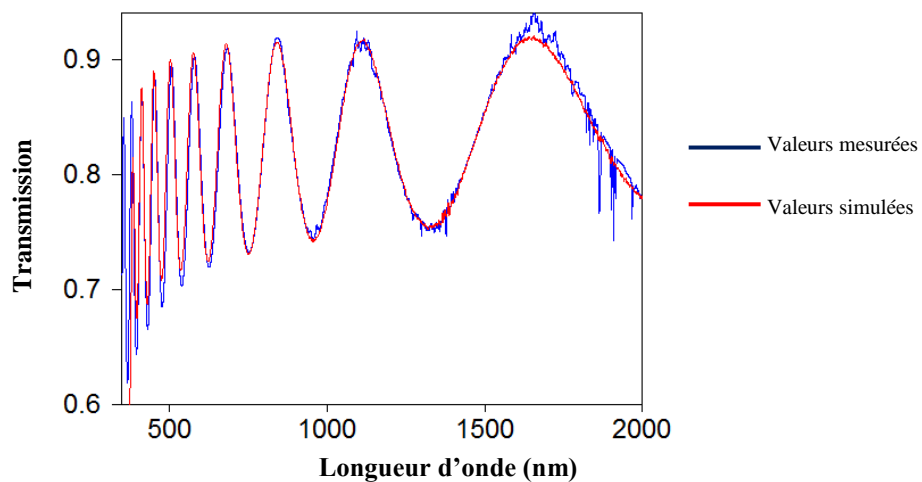


Figure 20 : mesure de la transmission de  $Ti_2O_3$  sur verre et modélisation de sa transmission sur verre en utilisant les paramètres de l'oscillateur harmonique simulée par ellipsométrie

On remarque ainsi que la modélisation simule de façon cohérente la transmission de la couche mince déposée sur verre. On peut donc considérer que la valeur de  $N(n+ik)$  du matériau est valable sur verre et sur silicium.

On détermine de cette façon à la longueur d'onde  $\lambda = 800\text{nm}$  un indice de  $Ti_2O_3$  qui vaut  $n = 2,05 \pm 0,04$  et  $k = 6.10^{-4} \pm 1.10^{-4}$ . Les erreurs ont été déterminées par des essais de répétabilité des mesures, en effectuant des mesures ellipsométriques selon 3 angles d'incidence.

### IV-1.3 Angle de dépôt et porosité

Pour caractériser l'effet de l'angle d'incidence du flux de matière sur la porosité nous avons réalisé une série de dépôts sur substrat de verre et silicium en faisant varier l'angle d'inclinaison de nos substrats (cf Figure 10). En incluant le modèle de milieu effectif de Bruggeman à celui de l'oscillateur harmonique nous avons pu remonter par les mesures ellipsométriques aux taux de porosité des échantillons et aux indices optiques de ces matériaux. Nous avons évalué la variation en angle des indices  $n$  et des porosités (Figure 21), pour le  $Ti_2O_3$  et  $SiO_2$ , déposés dans les conditions suivantes :

- Vitesse de rotation du carrousel de 16tr/min et une vitesse de dépôt de 2 Å/s
- Vitesse de rotation du carrousel de 8tr/min et une vitesse de dépôt de 10 Å/s

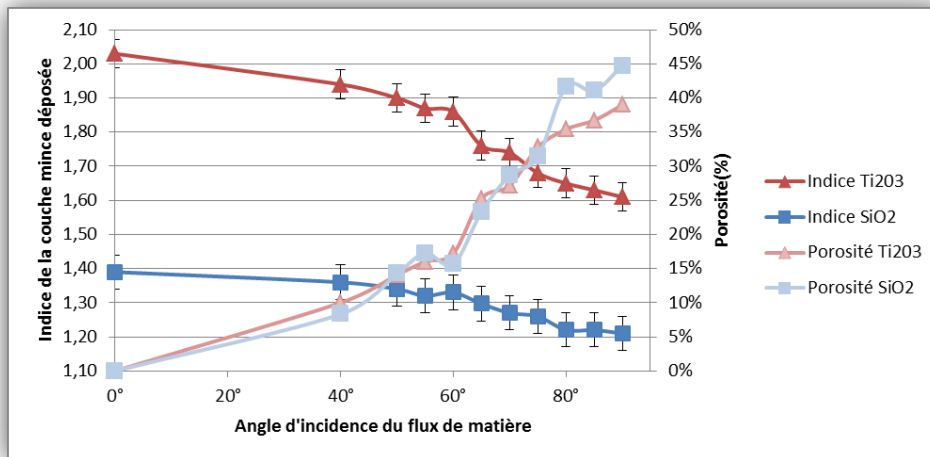


Figure 21 : indices à 800nm et porosités des couches minces de  $SiO_2$  et  $Ti_2O_3$  en fonction de l'angle d'incidence

On observe pour les deux matériaux une augmentation de la porosité accompagnée d'une diminution de l'indice avec l'angle d'incidence du flux de matière. La méthode GLAD nous permet ainsi de contrôler la valeur de l'indice de  $Ti_2O_3$  de 2,03 à 1,61 pour une porosité allant de 0 à 39%. De même pour  $SiO_2$  on obtient un indice variant de 1,39 à 1,21 pour une porosité allant de 0 à 45%. L'indice minimal de  $SiO_2$  est encore éloigné de celui de l'air, cependant en effectuant un dépôt oblique sur une couche déjà nanostructurée on peut espérer accroître la porosité [2].

### IV-1.4 Influence de la vitesse de dépôt

Nous avons effectué des dépôts en faisant varier la vitesse d'évaporation du matériau pour étudier son influence sur l'indice et l'absorption des dépôts en nous intéressant notamment aux résultats donnés pour un angle d'incidence de 65°, angle intermédiaire, et avec une vitesse de rotation du carrousel de 16tr/min. Il est à noter que le  $Ti_2O_3$  se dépose habituellement à des vitesses de dépôts plus faible (<4 Å/s) que le  $SiO_2$  (10 Å/s) en raison des points de fusions différents entre ces deux matériaux (2130°C pour  $Ti_2O_3$ , 1470°C pour  $SiO_2$ ), ceci dans le but d'obtenir une vitesse de dépôt stable. Les spectres de transmission obtenus sur  $Ti_2O_3$  sont présentés en figure 22.

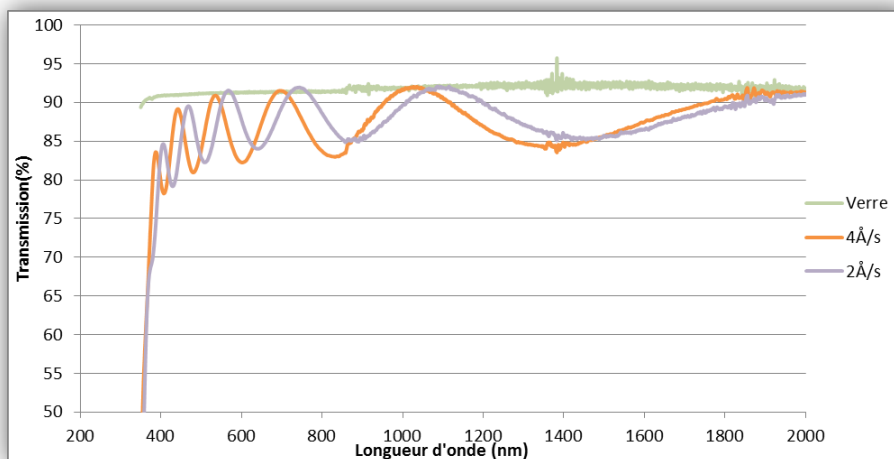


Figure 22 : transmission de  $Ti_2O_3$  sur verre pour différentes vitesses de dépôts

L'augmentation de la vitesse de dépôt de 2 Å/s à 4 Å/s semble augmenter légèrement la valeur de l'indice de la couche mince (amplitude plus élevée), mais également augmenter l'absorption du dépôt. Ceci est confirmé par les mesures effectuées en ellipsométrie qui donnent un indice à 800nm de 1,79 pour l'échantillon à 2 Å/s alors qu'on a un indice de 1,82 à 4 Å/s. L'élévation de la valeur de l'indice, due à une diminution de la valeur de porosité, avec la vitesse de dépôts ainsi que de l'absorption de l'échantillon nous ont orientées vers le choix d'un dépôt de  $Ti_2O_3$  à 2 Å/s.

Une étude similaire a été menée sur  $SiO_2$  donnant les mêmes résultats c'est-à-dire que la vitesse de dépôt la plus faible des deux testées (10 Å/s et 20 Å/s) était plus favorable à la réalisation de couche mince faible indice et faible absorption. Une étude plus complète que nous n'avons pas eu le temps d'effectuer pendant ces 3 premiers mois, serait nécessaire notamment pour appréhender l'influence de la vitesse de dépôt sur les nanostructures.

#### IV-1.5 Influence de la vitesse de rotation

Un autre paramètre à prendre en compte dans le but d'optimiser les valeurs de l'indice et de la porosité est la vitesse de rotation du carrousel (cf III-1.1). La présence de cette rotation fait que l'on réalise le dépôt de manière séquentielle le creuset n'étant pas placé au centre du bâti mais sur un bord. La rotation influence donc notamment sur le temps de diffusion des espèces chimiques déposées. Nous avons réalisé deux séries d'échantillons à vitesse de rotation différentes et relevés les valeurs des indices, et porosités de ces échantillons, pour des dépôts de  $Ti_2O_3$  (Fig23) et  $SiO_2$  (Fig24) avec une vitesse de dépôt respective de 2 Å/s et 10 Å/s.

$Ti_2O_3$

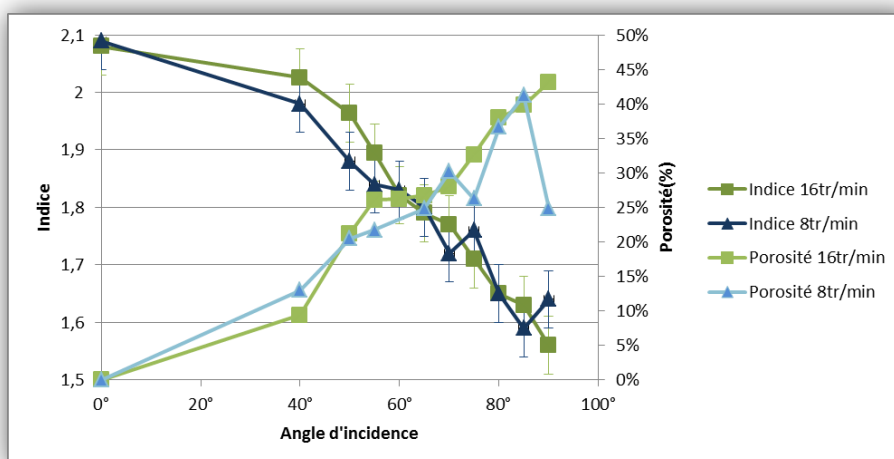


Figure 23 : vitesse de rotation, indice à 800nm et porosité en fonction d'angle d'incidence du flux de matière pour des dépôts de  $Ti_2O_3$



Malgré des écarts pour quelques valeurs d'angles que l'on attribue aux conditions de dépôts, les indices et porosités obtenues à fort angle  $\alpha$  sont relativement semblables quel que soient les vitesses de rotations pour les dépôts de  $Ti_2O_3$ .

$SiO_2$

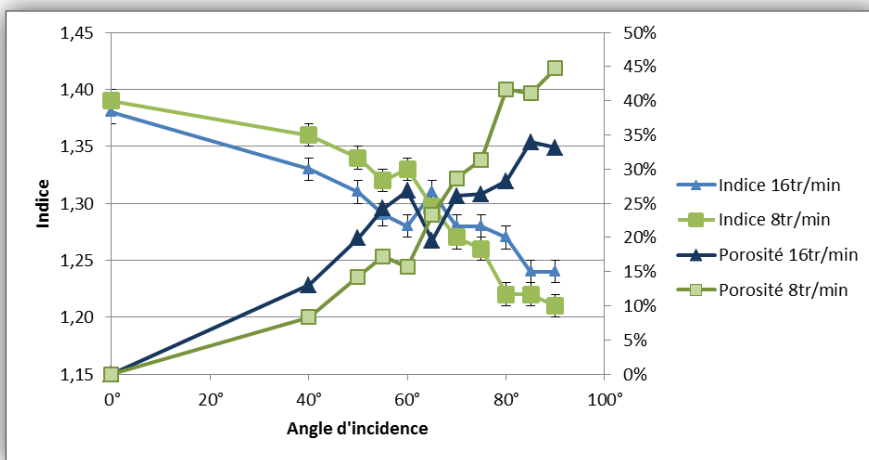


Figure 24 : vitesse de rotation, indice à 800nm et porosité en fonction d'angle d'incidence du flux de matière pour des dépôts d' $SiO_2$ .

On remarque cependant pour  $SiO_2$  que les échantillons déposés à angles élevés sous une vitesse de rotation de 8 tr/min donnent des porosités plus importantes que ceux déposés à 16tr/min pour les angles d'incidences élevés. Ceci conduisant à l'obtention d'indice plus faible, et donc plus favorable, pour les échantillons déposés à des vitesses de rotations de 8tr/min.

#### IV-1.6 Relation épaisseur et angle d'incidence

Une étude en épaisseur a également été réalisée de manière à évaluer le caractère homogène du dépôt. Nous avons ainsi effectués 4 séries de dépôts de  $Ti_2O_3$  en faisant varier les épaisseurs programmées à plat ( $3\mu m$ ,  $1\mu m$ ,  $0,5\mu m$ ,  $0,2\mu m$ ) pour évaluer comment ces valeurs affectent l'épaisseur des couches minces :

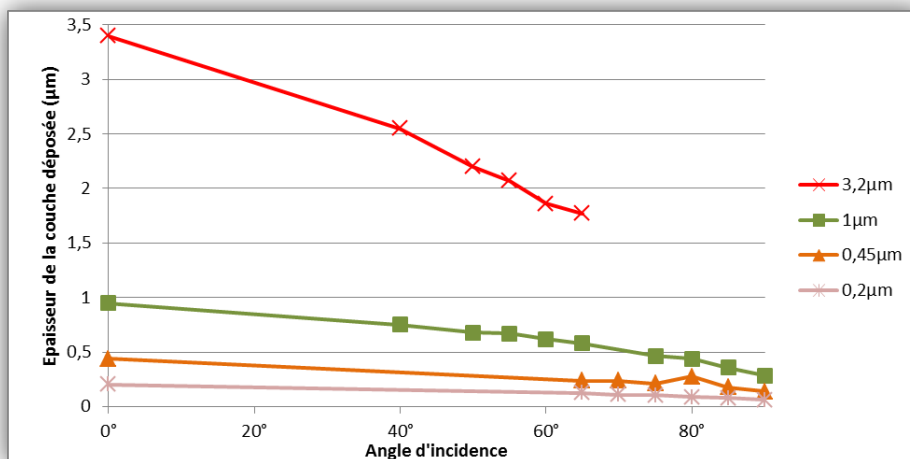


Figure 25 : épaisseur de la couche mince en fonction de l'angle d'incidence pour une épaisseur plane visée de  $3,2\mu m$ ,  $1\mu m$ ,  $0,45\mu m$  et  $0,2\mu m$

On observe une décroissance de l'épaisseur avec l'angle d'incidence du flux de matière qui peut s'expliquer par des considérations géométriques. En effet l'inclinaison des échantillons tends à diminuer la section efficace entre le flux de matière et les échantillons, ceci ayant pour conséquence de diminuer la quantité de matière déposée.

#### IV-1.7 Relation épaisseur et porosité (ou indice)

En complément, nous avons également étudié l'influence sur l'indice (et donc sur la porosité), de chacune des épaisseurs programmées. Les valeurs de porosités et d'indice des échantillons de  $Ti_2O_3$  en fonction de l'angle d'incidence pour les 4 dépôts en épaisseurs effectués sont présentées sur la figure 26:

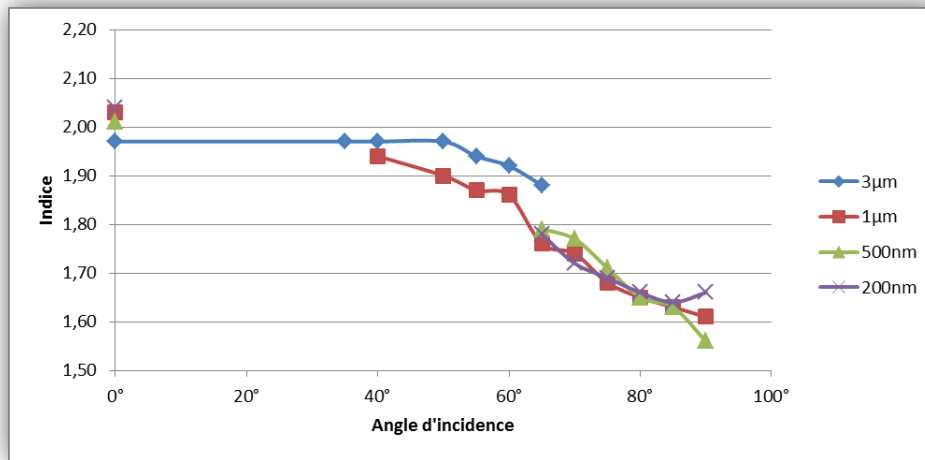


Figure 26 : indice (à 800 nm) en fonction de l'angle d'incidence pour 3 µm, 1 µm, 500 nm, et 200 nm de  $Ti_2O_3$

On remarque que pour une épaisseur de 3 µm l'indice relevé décroît plus faiblement que pour les autres épaisseurs. En effet en deçà de cette valeur l'épaisseur ne semble pas avoir d'influence sur les valeurs des indices et donc des porosités quel que soit l'angle d'incidence du flux de matière. On peut penser que pour une épaisseur trop importante on effectue un recouvrement de la porosité. En deçà d'une épaisseur seuil se situant entre 3 et 1 µm la croissance des nanostructures poreuses est donc vraisemblablement constante quel que soit l'épaisseur que l'on dépose.

#### IV-1.8 Synthèse

Le tableau 2 permet de synthétiser les différentes études menées sur  $Ti_2O_3$  et  $SiO_2$  et présente les paramètres choisis pour l'étude des bicouches.

Paramètres influents	Ti2O3			SiO2		
	Influence sur Absorption	Influence sur Porosité	Valeurs choisies	Influence sur Absorption	Influence sur Porosité	Valeurs choisies
<b>Epaisseur</b>	Neutre	Diminution porosité à 3µm nulle en deçà de 1µm		Non étudiée	Non étudiée	
<b>Vitesse de rotation</b>	Neutre	Neutre	16tr/min	Neutre	Augmentation de la porosité avec la vitesse de rotation	8tr/min
<b>Vitesse de dépôt</b>	Augmentation de l'absorption avec la vitesse de dépôt	Diminution avec la vitesse de dépôt	2Å/s	Augmentation de l'absorption avec la vitesse de dépôt	Neutre	10Å/s
<b>Angle d'incidence du flux de matière</b>	Neutre	Augmentation de la porosité avec l'angle		Neutre	Augmentation de la porosité avec l'angle	

Tableau 2 : tableau de synthèse des essais effectués

Ainsi cette étude nous a permis de déterminer des paramètres types pour les dépôts de  $Ti_2O_3$  et  $SiO_2$  lors de la réalisation de la bicouche.

## IV-2 Etude des structures obtenues au microscope électronique à balayage (MEB)

### IV-2.1 Analyse de l'influence de l'angle d'incidence sur les échantillons de $Ti_2O_3$ :

Afin d'étudier l'influence de l'angle d'incidence du flux de matière sur les nanostructures formées nous avons réalisé une série d'images MEB sur des échantillons de  $Ti_2O_3$  à différents angle d'incidence, sur lesquelles nous avons adjoint à titre indicatif les épaisseurs et porosités optiquement (Figure27).

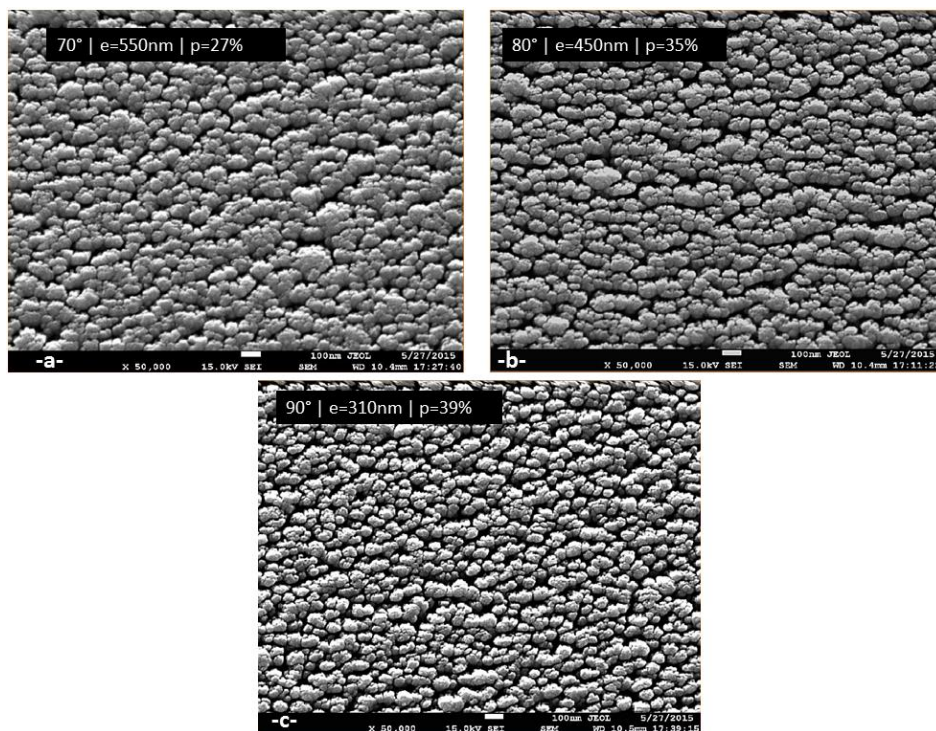


Figure 27 : image MEB x50 000 de  $Ti_2O_3$  GLAD à 70° -a-, 80° -b-, 90° -c-, avec indication de leurs épaisseurs et porosités mesurées par ellipsométrie

Ces images montrent des structures effectivement poreuses dont la porosité semble bien augmenter avec l'angle d'incidence. Ces images vont donc dans le sens des mesures ellipsométriques effectuées précédemment. De même nous pouvons remarquer une diminution du diamètre des colonnes en fonction de l'angle d'incidence, qui pourrait en partie être expliquée par la diminution de l'épaisseur des dépôts.

### IV-2.2 Analyse de l'influence de l'épaisseur sur les échantillons de $Ti_2O_3$ :

Nous avons également effectué des analyses des dépôts de  $Ti_2O_3$  à angles d'incidence constant ( $\alpha=80^\circ$ ) mais avec différentes épaisseurs programmées de manière à évaluer l'influence de l'épaisseur sur les nanostructures formées (figure 28).

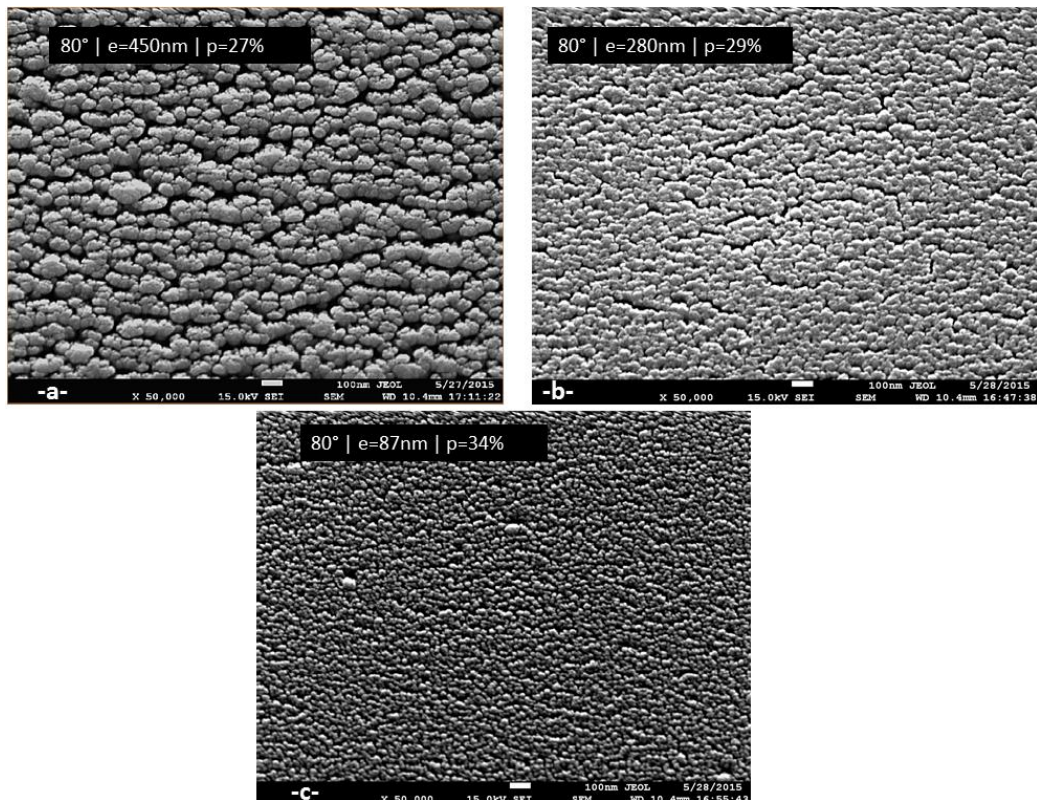


Figure 28 : image MEB x50 000 de  $Ti_2O_3$  GLAD à  $80^\circ$  pour une épaisseur de 450nm -a-, 280nm -b-, 87nm-c-, avec indication de leurs porosités mesurées par ellipsométrie.

On remarque que les structures s'affinent avec l'épaisseur, les grains sont plus fins pour l'échantillon de 87nm que celui de 450nm. Une étude complémentaire de coupes transverses de ces échantillons serait nécessaire pour émettre des hypothèses plus précises quant au modèle de croissance des structures obtenues.

#### IV-2.3 Comparaison des clichés de $Ti_2O_3$ et de $SiO_2$ :

Enfin, nous avons comparé les structures des différents matériaux déposés. Nous avons donc analysé pour un même angle d'incidence et à épaisseur équivalente les structures de  $SiO_2$  et de  $Ti_2O_3$  (figure29).

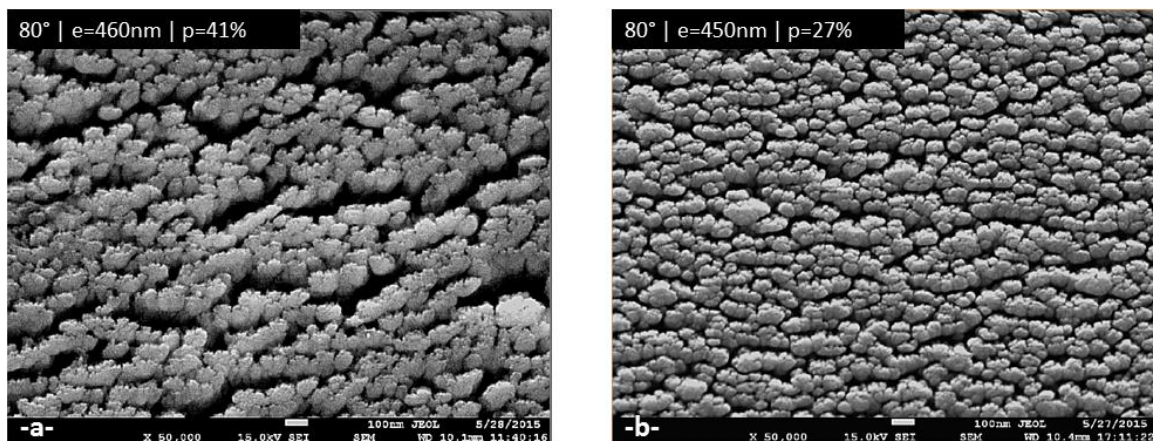


Figure 29 : image MEB x50 000 de  $SiO_2$  GLAD à  $80^\circ$  -a-,  $Ti_2O_3$  GLAD à  $80^\circ$  -b-, avec indication de leurs porosités et épaisseur mesurées par ellipsométrie.

Cette comparaison montre que l'échantillon de  $SiO_2$  (-a-) est plus poreux que celui de  $Ti_2O_3$  (-b-). De même les colonnes sont plus larges et le modèle de croissance semble différent. Ceci montre qu'il existe des différences d'un oxyde à l'autre. Les clichés MEB nous ont donc permis de confirmer les mesures effectuées précédemment et de valider les modèles de milieu effectif utilisé en optique.

## IV-3 Etude des bicouches

### IV-2.1 Modélisation d'un design optique sur substrat verre

Dans le cadre de cette étude nous nous intéressons au développement de traitement AR très haute performance sur une gamme spectrale étendue de 400 à 1800 nm dont la demande devient croissante pour les futurs dispositifs optiques. Nous avons simulé avec le logiciel Macleod plusieurs designs optiques de, monocouches, bicouches, tricouches et quadricouche d'AR sur verre BK7 (indice à 1,52 à 500 nm) à base de SiO<sub>2</sub>. Nous avons effectué cette simulation pour des indices de 1,1 ; 1,2 ; 1,3 et 1,4 (à 500 nm) afin d'évaluer quelles épaisseurs et indices sont susceptible de donner les meilleures transmissions optiques. Nous avons de plus ajouté à cette simulation un design de dépôts multicouches (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) afin de comparer les performances optiques obtenues entre la méthode GLAD, qui nous permet d'obtenir des indices aussi bas que 1,1, et la méthode d'AR interférentiel classique. Les niveaux de transmission du dioptre pour les différents designs ainsi que leur valeur de transmission moyennes (sur l'intervalle [400, 1800nm]) sont donnés (figure 30). Le dioptre constitue l'interface séparant deux milieux d'indices optiques différents, l'air et le verre dans ce cas.

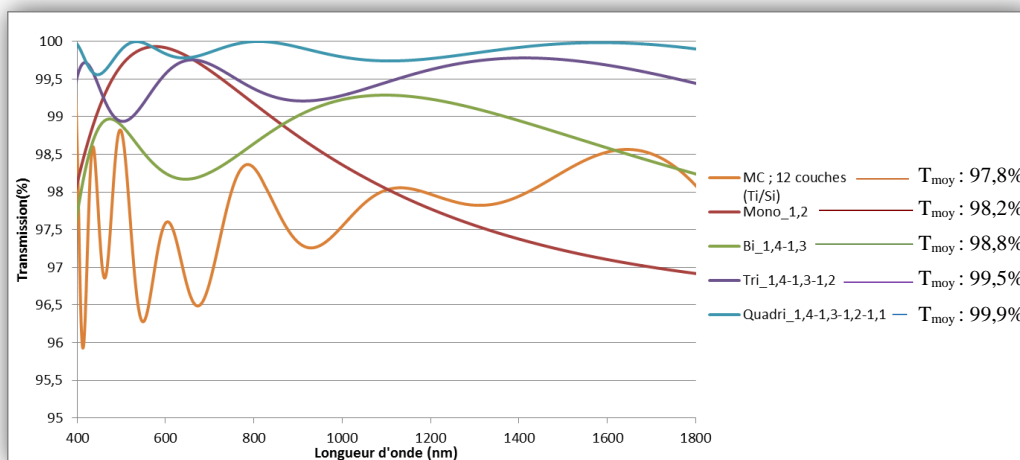


Figure 30 : spectres de transmission des différents dioptres obtenus par simulations du logiciel Macleod

On remarque ainsi que la monocouche donne des performances égales, voire supérieures de 400 à 1100nm, à la multicouche sans utilisation de la technique GLAD. On remarque également que la bicouche que l'on peut obtenir par la technique GLAD est plus performante, meilleure transmission et moins d'oscillation, que la multicouche. Cette couche est également plus performante sur une large gamme que la monocouche. Lorsque l'on s'approche du gradient d'indice plus continu, c'est-à-dire pour les tri et quadricouches, on remarque que l'on obtient de très hauts niveaux de transmission sur l'ensemble de la gamme comme le prévoit la théorie [5].

Ces simulations nous donnent les niveaux de transmission au niveau du dioptre. Ainsi pour appréhender le gain d'un tel traitement de façon pratique nous allons considérer l'exemple d'un système optique comprenant 5 lentilles toutes traitées sur les deux faces.

Ainsi la transmission moyenne totale d'un tel système traité par les multicouches classiques (MC) nous donnerait une valeur de :

$$(T_{MC\text{dioptre}} \times T_{MC\text{dioptre}})^5 \cong 80\%$$

Tandis que la bi,tri, quadricouches nous donnerait une transmission moyenne respectivement de :

$$T_{bicouches} \cong 88\% \quad T_{tricouches} \cong 95\% \quad T_{quadricouches} \cong 98\%$$

On remarque ainsi que les traitements GLAD modélisés peuvent apporter un gain de 8 à 18% au système optique considéré par rapport aux traitements classiques, ce qui est loin d'être négligeable pour des applications avec très bas niveau de lumière [5].

#### IV-2.2 Modélisation d'un design optique substrat verre haut indice

Nous avons également simulé la réalisation d'un gradient d'indice en combinant les deux matériaux étudiés en monocouches SiO<sub>2</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui est nécessaire pour le traitement d'un verre haut indice comme par exemple le SNPH2 (n=1,94 à 500 nm). La gamme d'indice que l'on a obtenu en GLAD avec Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'étend de 2,08 à 1,61 (à 500nm). Ces valeurs sont au-dessus de celles d'un verre type BK7, plus bas indice, donc inutiles pour la réalisation d'un gradient sur verre bas indice, d'où l'utilisation d'un verre haut indice. Nous avons donc simulés un traitement AR multicouches classique de SiO<sub>2</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une monocouche de SiO<sub>2</sub> ainsi qu'une bicouche de SiO<sub>2</sub> et Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GLAD (figure 31).

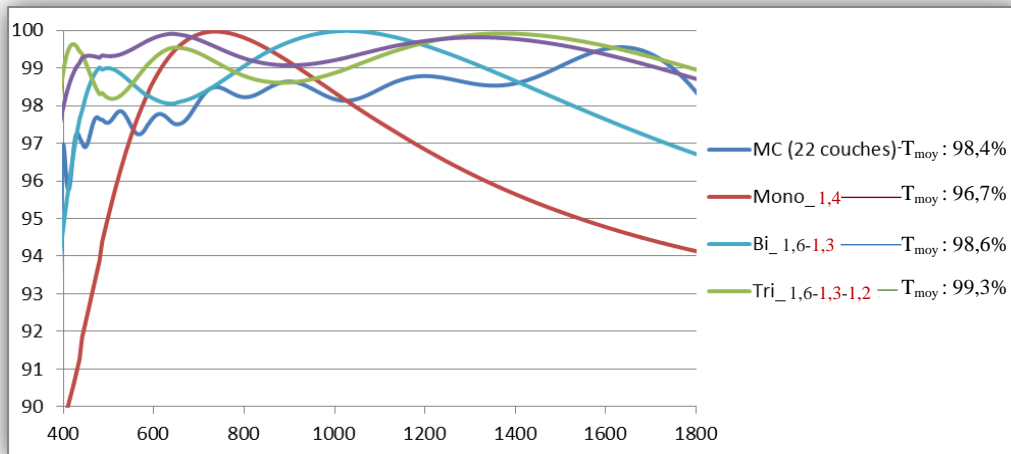


Figure 31 : transmission du dioptre obtenue par simulation du logiciel macleod de différents designs optiques sur verre haut indice

Dans la légende, les indices en noir sont obtenus à partir de matériaux de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceux en rouge à partir de SiO<sub>2</sub>.

Le traitement multicouches et bicouches donnent de meilleurs résultats que la monocouche. Le gain entre la multicouche classique et la bicouche GLAD est moins notable que sur verre classique. Cependant la multicouche simulée comporte 32 couches et nécessite donc un dépôt plus complexe et épais que la bicouche et donc potentiellement plus absorbant, ce qui n'est pas pris en compte dans cette modélisation.

#### IV-2.3 Réalisation de la bicouche sur substrat haut indice

Nous avons réalisé expérimentalement le design optique de la bicouche et multicouche, simulé dans le paragraphe précédent, sur verre haut indice. Pour le design de la bicouche les valeurs d'épaisseurs et les valeurs d'indices visées sont les suivants:

- Une première couche de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 88 nm avec un indice de 1,60 (à 500 nm)
- Une deuxième couche de SiO<sub>2</sub> de 135nm avec un indice de 1,30 (à 500 nm)

D'après l'étude en épaisseur (cf paragraphe VI-1.7) la première couche correspond à un dépôt de 200 nm, (épaisseur pour un échantillon plan) à angle d'incidence de 80°, angle pour lequel nous obtenons l'indice de 1,60, pour la couche de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Et pour la 2<sup>ème</sup> couche de SiO<sub>2</sub> correspondant à un dépôt de 250nm, à plat, à angle d'incidence de 65° en émettant l'hypothèse que la couche de SiO<sub>2</sub> déposé sur la couche de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poreuse sera la même que sur substrat plan. De plus nous avons effectué ces dépôts selon deux directions d'incidence comme expliqué sur la figure 32.



Figure 32 : les deux géométries utilisées pour l'élaboration des bicouches

$\Phi$  est l'angle entre la direction du dépôt de la première couche et la direction du dépôt de la deuxième.

En effet la valeur de cet angle est importante en terme de croissance de la deuxième couche sur la première [2]. Nous avons donc souhaité faire ces deux dépôts pour étudier l'influence de ce paramètre sur les courbes de transmission obtenues.

#### IV-2.4 Résultats des bicouches et multicouches réalisées

Nous avons réalisé les traitements AR en bicouches pour les deux directions d'incidence ainsi que le traitement multicouche interférentiel (décrit dans le paragraphe IV-2.2) sur un dioptre du substrat. Les spectres de transmission des échantillons obtenus pour ces dépôts sont présentés (figure 33) en complément des spectres de transmission du substrat et de celui que l'on obtiendrait pour un AR parfait. L'AR parfait est un AR pour lequel la transmission du dioptre traité serait égale à 100%.

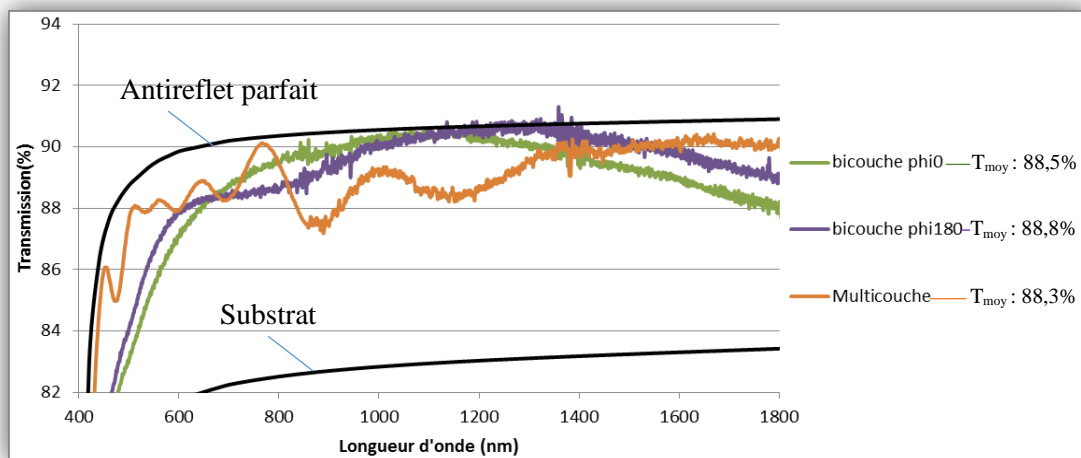


Figure 33 : spectres de transmission des dépôts effectués

On remarque que les traitements AR bicouches et la multicouches sur une face du substrat ont des niveaux de transmission proches, ce que nous avons montré lors de la modélisation de ces traitements (Figure 31). On constate tout de même que les valeurs moyennes de transmissions des bicouches sont légèrement supérieures à la valeur du traitement multicouches. Les niveaux de transmission sont proches du traitement AR parfait ce qui atteste de la bonne qualité de nos traitements.

#### IV-2.5 Résultats de la bicouche avec direction d'incidence opposée ( $\phi=180^\circ$ )

Nous avons adjoint aux spectres de transmission de l'échantillon à  $\phi=180^\circ$ , le spectre de la bicouche visée (figure 34).

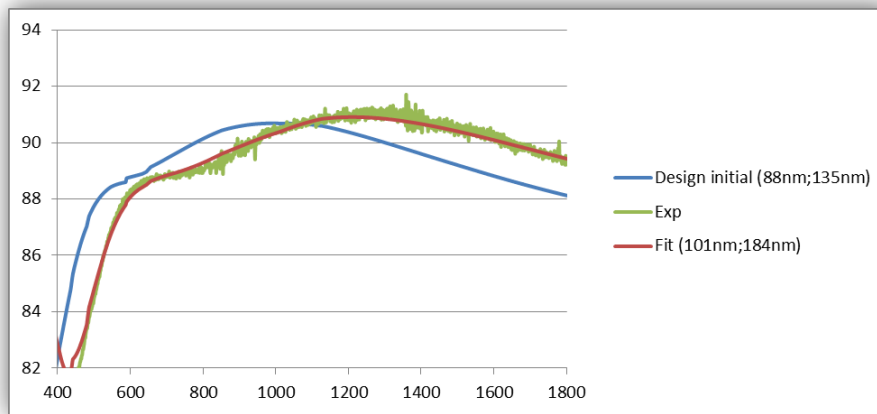


Figure 34 : spectres de transmissions pour l'échantillon à  $\phi = 180^\circ$

L'écart est faible entre le design initial, qui correspond à la bicouche souhaitée et la courbe expérimentale. Nous avons recherché l'origine de cette différence en simulant la courbe expérimentale, nous avons donc fait varier les valeurs d'épaisseurs en conservant les valeurs d'indices de la bicouche visée, pour réaliser une simulation (ou fit) correspondant mieux aux valeurs de transmissions expérimentales. On émet ainsi l'hypothèse que la première couche de  $Ti_2O_3$  doit avoir une épaisseur proche de 101 nm au lieu des 88 nm visés et que la deuxième couche de  $SiO_2$  doit avoir une épaisseur de 184 nm. Ces hypothèses seront amenés à être analysées par ellipsométrie dans la suite de ce stage, en ayant une bonne connaissance des paramètres de la première couche pour modéliser la deuxième.

#### IV-2.6 Résultats de la bicouche avec même direction d'incidence ( $\phi=0$ )

Nous avons adopté la même démarche que précédemment pour l'échantillon à  $\phi=0^\circ$  (figure 35).



Figure 35 : spectres de transmissions pour l'échantillon à  $\phi = 0^\circ$

Dans ce cas on obtient également des résultats proches de ceux visés, cependant l'allure de la courbe expérimentale s'écarte plus de celle du design initial. Ainsi même après avoir effectué une simulation en modifiant les épaisseurs des couches (116nm pour  $Ti_2O_3$  et 170nm pour  $SiO_2$ ) on remarque que la simulation est non satisfaisante au regard des résultats expérimentaux obtenus. En modifiant la valeur de l'indice de la deuxième couche obtenue, c'est-à-dire en abaissant l'indice du  $SiO_2$  de 0,2, on remarque que l'allure de la simulation réalisée est plus conforme aux valeurs expérimentales. On peut faire l'hypothèse que la deuxième couche formée est plus poreuse que ce qui était prévu. Pour rappel, la modélisation des indices et épaisseurs pour le design initial a été faite en émettant l'hypothèse que la croissance du  $SiO_2$  serait la même sur une couche de  $Ti_2O_3$  poreuse que sur un substrat en verre. Ainsi en réalisant le dépôt avec une direction d'incidence constante on peut penser que la reprise de couche de  $SiO_2$  sur  $Ti_2O_3$  aurait pour effet d'en augmenter sa porosité, hypothèse qui sera également analysée dans la suite de ce stage.



## Conclusions et perspectives

Au cours de cette étude nous avons démontré la possibilité d'améliorer les performances d'AR pour une large gamme de longueur d'onde visible par l'introduction de porosité, au sein d'oxydes, permettant ainsi de modifier leurs indices optiques. Nous avons également démontré qu'il était possible de contrôler la valeur de l'indice de ces matériaux via le contrôle de l'angle de dépôt, en utilisant la technique de dépôt PVD en incidence oblique. Ces résultats sont en accord avec les nanostructures observées au MEB.

Différents paramètres susceptibles d'influencer les valeurs de porosité et d'absorption des échantillons ont été analysés, dans le but d'optimiser celles-ci, en vue de la réalisation d'un prototype d'AR, en utilisant la technique de dépôt GLAD. Les bicouches testées sur verre haut indice, nous donne des performances très bonnes et proches de celles précédemment simulées. Ces résultats permettent donc de confirmer l'intérêt de la méthode utilisée pour la fabrication d'AR de hautes performances.

Cependant dans un souci d'amélioration et de compréhension plus approfondie des essais effectués, de nombreux objectifs restent à explorer. En effet afin de compléter cette étude et de tenter d'augmenter les valeurs de transmission optique un essai de dépôt tricouches voir quadricouches doit être envisagé. Cependant la maîtrise de tels dépôts nécessite la compréhension des problèmes liés à la croissance de nanostructures sur couche poreuse. Une caractérisation plus approfondie des paramètres influents sur la croissance d'oxyde sur couche poreuse serait donc importante pour poursuivre cette étude. Ceci sera réalisé dans la deuxième partie de ce stage notamment par des mesures ellipsométriques visant, en connaissant bien les paramètres de la première couche, à simuler les paramètres de couches supérieures.

De plus une étude de la dispersion optique de nos échantillons pourrait être nécessaire dans le cas où l'on obtiendrait des valeurs de transmissions inférieures aux attentes. La qualité des simulations qui ne prennent pas en compte cela, va dans le sens d'une faible influence de la dispersion optique sur nos échantillons.

Pour finir une analyse de l'anisotropie optique de nos échantillons, qui a déjà été entamée, sera approfondie durant la deuxième partie de ce stage. Cette étude sera complétée par une analyse visant à déterminer la cristallinité de nos échantillons ainsi qu'une analyse chimique permettant notamment de déterminer la stœchiométrie de nos dépôts d'oxydes.

Afin de vérifier que notre procédé est industrialisable des essais mécaniques sont programmés comme des tests de tenue du dépôt sur le substrat, de vieillissement du dépôt en milieu chaud et humide, de tenue du dépôt face à l'abrasion.

## Bibliographie

- [1] J. Flammer et al. , *Basic sciences in ophthalmology*, livre, Springer, 2013, p21–39.
- [2] F. Schubert et al, “*Optical thin-film materials with low refractive index for broad-band elimination of Fresnel reflection*”, Nat. Photon. 1-3 (2007) p176–179.
- [3] C.Dupeyrat. *Théorie des dépôts optiques en couches minces*, Module de Formation, Sagem Poitiers, 2012
- [4] J.Mikula, K.Golombek, D.Pakula, W.Kwasny, *1<sup>st</sup> panel on surface properties formation technologies of engineering materials and biomaterials*, conference à Gdansk Pologne,2009
- [5] F. Guillemot, *Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure, propriétés mécaniques et applications optique*,. Thèse Science des matériaux. Paris : PMC, Ecole Polytechnique, 2010, 176 p.
- [6] N. Martin, *Apport de la structuration de surface par GLAD pour la micro- et la nanomanipulation*, conférence, femto-st, 2010
- [7] J. L. Plawsky, *Nanoporous and nanostructured films*, livre, Materialstoday, juin 2009, volume 12, n°6, p 43
- [8] J. Guy, *Optimisation du nouveau bâti pulvérisation de l’institut P’*, 2011
- [9] H. J. Yvon, *L’Ellipsométrie Spectroscopique et ses Applications Industrielles & Scientifiques*, 2008
- [10] M. Borella, *Ellipsométrie spectroscopique*, article, 2009, Disponible sur : <http://mathias.borella.fr/2-2-Ellipsometrie-spectroscopique.html>.
- [11] M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab, M. Fadel, M.A. Afifi, *Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film*, article, applied surface science, 2005
- [11] J-M. Frigerio, *Détermination des constantes optiques de matériaux massifs ou en couches minces*, Cours Optique, Paris. Laboratoire d’Optique des solides Université Pierre et Marie Curie, Disponible sur : <http://www.insp.upmc.fr/gdrcouleur/pdf/Nantes-281103-JMF.pdf>
- [13] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, *Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials*, Applied Optics, 1981, vol. 20, pp. 26–30.
- [14] S. Li, *VO<sub>2</sub> -based Thermo-chromic and Nanothermo-chromic Materials for Energy-Efficient Windows. Computational and Experimental Studies*, Faculté des sciences ET Technologie d’Uppsala (Suède), 2013, 143 p.
- [15] C. Patzig, *Glancing angle deposition of silicon nanostructures by ion beam sputtering*, thèse, Université de Leipzig, 2009
- [16] N. Tomozeiu, *Silicon Oxide (SiO<sub>x</sub> 0<x<2): a Challenging Material for Optoelectronics*, *Optoelectronics*, InTech, 2011 Disponible sur : <http://www.intechopen.com/books/optoelectronics-materials-and-techniques/silicon-oxide-siox-0-x-2-a-challenging-material-for-optoelectronics>.

