

N° d'ordre : 20-2008

UNIVERSITE DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE de LIMOGES

Institut de Recherche XLIM

Département Photonique

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : électronique des Hautes Fréquences et Optoélectronique

Présentée par

Sébastien KILBURGER

le 7 juillet 2008

Réalisation et caractérisations d'hétérostructures à base de couches minces de LiNbO_3 pour des applications en optique intégrée

Directeurs de thèse : Philippe DI BIN et Éric MILLON

JURY :

Mme M. GUILLOUX-VIRY	Professeur, CSM, Rennes	Rapporteur
M. H. PORTE	Directeur de Recherche CNRS, Besançon	Rapporteur
M. B. GAUTIER	Maître de Conférences, INSA, Lyon	Examineur
M. E. MILLON	Professeur, GREMI, Orléans	Examineur
M. P. DI BIN	Professeur, XLIM, Limoges	Examineur
M. A. BOULLE	Chargé de Recherche CNRS, SPCTS, Limoges	Examineur
Mme C. DI BIN	Maître de Conférences, XLIM, Limoges	Examineur
Mme A. BESSAUDOU	Professeur, XLIM, Limoges	Invité

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges au sein de l'Institut de Recherche XLIM dans le département PHOTONIQUE dirigé par Monsieur Alain BARTHELEMY, Directeur de recherche CNRS. Ces travaux sont également le fruit d'une étroite collaboration avec l'Université Paul Verlaine de Metz et le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) dirigé par Monsieur le Professeur Jean-Jacques GAUMET.

Je remercie le Conseil Régional du Limousin pour m'avoir permis de mener à bien ce travail grâce à son soutien financier.

Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs Philippe DI BIN et Eric MILLON pour avoir accepté la charge partagée de la direction de ma thèse et pour tout ce qu'ils m'auront apporté autant scientifiquement qu'humainement. Je tiens à leur exprimer ma profonde et sincère gratitude pour la confiance qu'ils ont placée en moi, pour le dévouement avec lequel ils ont dirigé mon travail, pour leurs encouragements permanents, leurs conseils à la fois constructifs et pertinents et pour nos échanges scientifiques qui ont jalonné ces trois années de recherche.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à Madame Catherine DI BIN pour m'avoir encadré durant ces trois années et fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances en matière de dépôt de couches minces sans oublier nos longues conversations sportives !

J'adresse mes respectueux remerciements à mes rapporteurs : Madame Marylène Guilloux-Viry, Professeur au CSM à l'Université de Rennes 1 et Monsieur Henri Porte, Directeur de Recherche CNRS, qui ont accepté d'évaluer mon travail. Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur Brice GAUTIER de l'INSA de Lyon pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse.

Mes remerciements vont tout naturellement à Monsieur le Professeur René GUINEBRETIERE et à Monsieur Alexandre BOULLE, Chargé de Recherche CNRS au SPCTS de l'Université de Limoges, pour toutes les analyses faites, les conseils et l'aide en matière de caractérisations structurales et microstructurales des couches minces de niobate de lithium et d'oxyde de zinc par diffraction des rayons X.

Je remercie Madame le Professeur Annie BESSAUDOU du département MINACOM de l'Institut de Recherche XLIM pour avoir accepté de mener un travail basé sur les plans d'expériences dont le but était d'optimiser les dépôts de couches minces et pour son entière disponibilité pour la rédaction de cette étude.

Je remercie Monsieur le Professeur Jacques PERRIERE de l'INSP (Paris VII) pour les caractérisations de composition et d'épaisseur par spectroscopie de rétrodiffusion des ions de Rutherford réalisées sur les couches minces de niobate de lithium et d'oxyde de zinc.

Je n'oublie pas Monsieur le Professeur Yapei YANG de l'UESTC (University of Electronic Science and Technology of China) qui aura participé aux travaux de thèse sur les simulations numériques d'hétérostructures à base de couches minces de niobate de lithium.

Je remercie Messieurs Philippe THOMAS et Jean-Paul LAVAL pour leur disponibilité et leurs précieux conseils sur la diffraction des rayons X et en particulier sur le montage de diffraction des rayons X SIEMENS D5000.

Je n'oublie pas également les secrétaires du département PHOTONIQUE Sophie LEBRAUD et Nathalie BUISSON et leur disponibilité et leur sourire, Madame Annie ROCHETTE secrétaire du département MINACOM et Messieurs Aimé LEBLANC et Armand PASSELERGUE qui ont fait preuve d'une disponibilité et d'une sympathie sans faille.

J'exprime également ma sympathie et ma reconnaissance à tous les membres de l'Institut de Recherche que je n'ai pas cité et qui ont participé de près ou de loin à ce projet.

Un grand merci pour leur soutien et les longues discussions scientifiques et parfois éloignées à Benoît FOUGERE (Benounet), Emilien PARBAILLE (Mimi), Nicolas DELHOTE (Mister Coupe du bois), Amro KABBARA (Amrou), Serge OLIVIER (Fan de marmottes), Louis DEL RIO (Luis Von Figz), Mohamed HOSSINI (Momo), David BOUYGE (Bouiboui), Mohamed El JOAD (Momo Bogoss), Bastien VIALLE (Babeu, Allez l'OM !), Rodrigo PONCE HEREDIA (El Gringo), Nicolas MOTHE, et j'en oublie sûrement...

Du côté de la Moselle et plus particulièrement du LSMCL de l'Université Paul Verlaine de Metz, merci d'abord à Jean-François MULLER puis à Eric MILLON et enfin à Jean-Jacques GAUMET pour leur accueil au sein du laboratoire et la mise à disposition des dispositifs instrumentaux et pour la grande liberté d'action dont j'ai pu bénéficier durant les différentes campagnes de dépôts de couches minces.

Je remercie Messieurs Gabriel KRIER, Ingénieur de Recherche et Lionel VERNEX-LOSET, Ingénieur d'étude, pour leur assistance et leur aide technique.

Je ne saurai oublier Fidélia BONINSEGNA, très chère secrétaire du LSMCL toujours prête à entendre nos plaintes tout en gardant son sourire et sa bonne humeur !

Pour ce qui concerne mes collègues, j'adresse toute mon amitié à Audrey HECKA (Miss Camping), Jérémie CASTELLO (T-man), Marc DODELLER (Dark Molder), Paul HANNEWALD (Blaufurt), Gilles FRACHE, Nicolas BARTHEN (Barthman), Junien EXPOSITO (Mac Adam), Gregory HAMM (Greg le Boss), Didier ARL (Aschputzer), David DA SILVA (Mikeu Fikeu ou José Da Costa), Cyril GUERANDEL (Cric-man), sans oublier

les anciens du LSMCL : Eric EREL, Natacha LOURETTE (La Louve), Anne ROEMER et Jérôme BOUR partis sous d'autres cieux, pour avoir jalonné mon parcours, m'avoir suivi et supporté tout au long de ces années. Évidemment, j'aurai une pensée pour tous les permanents : Frédéric AUBRIET (Le Dreuf), Rachel CHETY (La Rach), Benoît MAUNIT (Le Ben) et Vincent CARRE (Le Vinc), merci pour leur disponibilité, leur aide et les réponses m'auront éclairé au cours de ces travaux mais aussi pour les encouragements et la bonne humeur qu'ils m'auront témoignés.

Merci à Jean-Luc PIERROT et Aotmane EN NACIRI du Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD) de l'Université Paul Verlaine de Metz pour les mesures en AFM et en ellipsométrie réalisées avec toujours une grande disponibilité.

Mes derniers remerciements s'adressent du fond du cœur à ma mère, ma sœur et mon frère qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

Enfin, je dédis cette thèse à mon père.

Sommaire général

Introduction	1
---------------------------	---

TABLE DES MATIERES

1.	Propriétés physiques et structurales du niobate de lithium (LiNbO_3).....	11
1.1.	Diagramme de phase.....	12
1.2.	Caractéristiques structurales.....	13
1.3.	Propriétés physiques.....	14
1.3.1.	Définition du système de coordonnées utilisé.....	14
1.3.2.	Propriétés piézoélectriques et pyroélectriques.....	14
1.3.3.	Propriétés ferroélectriques.....	15
1.3.4.	Indices de réfraction et coefficients d'absorption.....	16
1.3.5.	Les propriétés en optique non linéaire.....	19
1.3.6.	Susceptibilité électrique linéaire.....	20
1.3.7.	Susceptibilité électrique non linéaire.....	20
1.3.8.	L'effet électrooptique.....	20
1.3.9.	L'effet électrooptique linéaire.....	20
1.3.10.	Susceptibilité d'ordre 2.....	22
1.3.11.	L'effet électrooptique non linéaire.....	23
1.4.	Effet photoréfractif.....	23
2.	Applications du niobate de lithium massif ou en couches minces.....	24
2.1.	Composants.....	24
2.1.1.	Les composants à ondes acoustiques de surface.....	24
2.1.2.	Les composants pour l'optique intégrée.....	25
2.1.2.1.	Guides d'onde.....	26
2.1.2.1.1.	Le Laser bleu.....	26
2.1.2.1.2.	Le Quasi-Accord de Phase QAP.....	26
2.1.2.2.	Le modulateur électrooptique.....	27
3.	Intérêt des couches minces pour la réalisation d'un modulateur électrooptique.....	28
3.1.	Critères.....	28
3.2.	Avantages.....	29
3.3.	Techniques d'élaboration du niobate de lithium en couches minces.....	31
3.3.1.	Le procédé Sol-Gel.....	31
3.3.2.	Liquid Phase Epitaxy (LPE).....	32
3.3.3.	Crystal Ion Slicing (CIS).....	32
3.3.4.	Molecular Beam Epitaxy (MBE).....	33
3.3.5.	La pulvérisation cathodique.....	34
3.3.6.	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	35
3.3.7.	L'ablation laser (PLD).....	38
4.	Conclusion.....	40

Chapitre 2

Dépôt de couches minces par ablation laser pulsé

1.	L'ablation laser pulsé : introduction.....	51
2.	Principe.....	52
2.1.	L'interaction photon-cible.....	54
2.1.1.	Évaporation thermique de la cible.....	56
2.1.2.	Mécanismes d'interaction laser-cible.....	57
2.1.3.	Intérêt d'un laser émettant dans l'ultraviolet.....	58
2.2.	Formation du plasma.....	59
2.3.	Expansion du plasma.....	61
2.4.	Interaction plasma-substrat.....	65
3.	Croissance du film mince.....	69
4.	Partie expérimentale : dispositif de dépôt de films minces.....	71
4.1.	Choix du laser.....	71
4.2.	Montage expérimental.....	73
4.3.	Poudres et cibles.....	75
4.4.	Substrats.....	75
4.5.	Protocole de réalisation des couches minces.....	77
5.	Conclusions.....	79

Chapitre 3

Optique planaire : guides anisotropes

Introduction.....	87
1. Propagation dans des guides plans optiques anisotropes sans pertes.....	87
1.1. Milieux anisotropes.....	87
1.2. Structure du guide plan anisotrope.....	90
1.3. Equations de Maxwell et de continuité des champs aux interfaces.....	92
1.4. Modes TE.....	93
1.4.1. Expression générale du champ.....	93
1.4.2. Equation de propagation – conditions de guidage.....	94
1.4.2.1. Dans un milieu anisotrope quelconque.....	94
1.4.2.2. Dans un guide anisotrope.....	95
1.4.3. Conditions aux limites.....	96
1.4.4. Relation de dispersion.....	96
1.4.5. Expression des champs guidés.....	97
1.4.6. Vecteur de Poynting.....	98
1.5. Modes TM.....	98
1.5.1. Expression générale du champ.....	98
1.5.2. Equation de propagation – conditions de guidage.....	99
1.5.2.1. Dans un milieu anisotrope quelconque.....	99
1.5.2.2. Dans un guide.....	99
1.5.3. Conditions aux limites.....	99
1.5.4. Relation de dispersion.....	101
1.5.5. Expression des champs guidés.....	101
1.5.6. Vecteur de Poynting.....	101
1.6. Epaisseur de coupure.....	102
2. Effet électrooptique et modulation de phase.....	102
2.1. Effet électrooptique linéaire (effet Pockels).....	102
2.2. Caractéristiques électrooptiques du niobate de lithium.....	103
2.3. Modulation électrooptique de phase en optique libre.....	105
2.4. Modulateur de phase intégré.....	106
2.4.1. Coupe X.....	107
2.4.2. Coupe Z.....	108
2.4.3. Coupe Z à électrodes superposées.....	109
3. Modulateur de phase à base de couche mince de niobate de lithium.....	110
3.1. Hétérostructure générale et simplifiée.....	110
3.2. Rapport γ et facteur d'efficacité électrooptique F_{EO}	111
3.2.1. Définition du rapport γ	111
3.2.2. Définition du facteur d'efficacité électrooptique F_{EO}	112
3.3. Analyse de la structure simplifiée à trois milieux.....	113
3.3.1. Modes TE.....	114
3.3.1.1. Indice effectif et répartition de puissance dans le guide.....	114
3.3.1.2. Tracés d'exemple de champ E_y	115
3.3.1.3. Tracés de l'intensité I_y	115
3.3.1.4. Epaisseurs de coupure.....	116
3.3.1.5. Expression de la part de puissance dans le guide et du γ	117
3.3.1.6. Facteur d'efficacité électrooptique.....	117
3.3.2. Modes TM.....	118
3.3.2.1. Indice effectif et répartition de puissance dans le guide.....	118
3.3.2.2. Tracés d'exemple de champ H_y	119
3.3.2.3. Tracés d'intensité de champ I_y	119
3.3.2.4. Epaisseurs de coupure.....	120
3.3.2.5. Expression de la part de puissance dans le guide et du γ	120
3.3.2.6. Expression du facteur d'efficacité électrooptique.....	121
4. Moyens de caractérisations optiques.....	122
4.1. Le couplage par prisme : Méthode des m-line.....	122
4.2. Méthode de mesure des pertes optiques.....	125
4.3. Extraction du faisceau guidé.....	127
4.4. Méthode de mesure des coefficients électrooptiques.....	128
5. Conclusion.....	131

Chapitre 4

Croissance de LiNbO₃ sur saphir

1.	Optimisation des conditions de dépôts de couches minces de LiNbO ₃ par les plans d'expériences	139
1.1.	Introduction	139
1.2.	Estimation de la composition des dépôts par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ..	142
1.3.	Morphologie des films	146
1.4.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	148
1.5.	Conclusion de l'étude préliminaire	150
2.	Introduction aux plans d'expériences : méthode essai erreur	151
2.1.	Plans d'expériences.....	153
2.1.1.	Plan de criblage.....	154
2.1.1.1.	Détermination de l'importance des paramètres.....	154
2.1.1.2.	Définition du plan et des facteurs d'entrée et de sortie.....	154
2.1.1.3.	Analyse graphique des effets.....	156
2.1.2.	Conclusion et perspectives du plan de criblage.....	161
2.2.	Analyse en Composantes Principales (ACP).....	162
2.2.1.	Présentation de l'ACP	162
2.2.2.	Conclusions et perspectives de l'ACP	165
2.3.	Plan d'optimisation	165
2.4.	Conclusion générale.....	173
3.	Etude des propriétés morphostructurales	173
3.1.	Composition et épaisseurs des couches minces	173
3.2.	Orientation cristallographique, détermination des relations d'épitaxie	175
3.2.1.	Notion d'orientation des films sur un substrat.....	175
3.2.1.1.	Films texturés	175
3.2.1.2.	Films épitaxiés.....	176
3.2.2.	Techniques de diffraction des rayons X utilisées	177
3.2.2.1.	Montage haute résolution dédié à l'étude de couches minces épitaxiées	177
3.2.2.1.1.	Mesure de la désorientation des plans cristallins par Rocking Curve.....	178
3.2.2.1.2.	Evaluation de la désorientation dans le plan de l'interface des cristaux constituant la couche : mesure par ϕ -scans	182
3.2.2.1.3.	Analyse microstructurale par diffraction des rayons X	185
3.2.2.2.	Synthèse de l'analyse microstructurale	190
3.3.	Analyses morphologiques par microscopie optique et AFM.....	191
3.4.	Synthèse	193
4.	Etude des propriétés optiques.....	193
4.1.	Analyse qualitative du trait de propagation issu de l'excitation des modes guidés	193
4.2.	Mesure des pertes optiques.....	196
4.3.	Etude d'un cas de dépôt avec gradient d'épaisseur	201
4.4.	Mesure des coefficients électrooptiques.....	202
5.	Conclusions.....	206

Chapitre 5

Réalisation d'hétérostructures LiNbO₃ / ZnO / saphir

Introduction.....	215
1. Choix du type de conception électrooptique	215
2. Choix des électrodes : les différents matériaux	216
2.1. Un métal.....	218
2.2. L'oxyde de ruthénium.....	218
2.3. L'oxyde d'indium et d'étain (ITO)	218
2.4. L'oxyde supraconducteur YBaCuO.....	219
2.5. Cas de l'oxyde de zinc ZnO.....	220
3. Electrodes de ZnO.....	220
3.1. Présentation des couches de ZnO utilisées	220
3.2. Analyses morphostructurales des couches de ZnO déposées sur substrats de saphir	221
3.3. Etude de la conductivité des couches de ZnO déposées sur saphir	223
3.4. Etude des propriétés optiques des couches de ZnO déposées sur saphir	224
3.4.1. Simulations numériques de la propagation optique.....	224
3.4.2. Caractérisations optiques	228
4. Etude de l'hétérostructure LN / ZnO / saphir.....	233
4.1. Caractérisation structurale et microstructurale de l'hétérostructure LN / ZnO / saphir	233
4.1.1. Etude de l'orientation des couches de LN.....	233
4.1.2. Etude microstructurale des couches de LN / ZnO / saphir	234
4.1.2.1. Mesure de l'orientation normale.....	234
4.1.2.2. Evaluation de la désorientation dans le plan de l'interface des cristaux constituant la couche : mesure par ϕ -scans	235
4.1.2.3. Etude des contraintes	237
4.1.2.4. Analyse des résultats – coupe selon q_x	238
4.2. Propriétés optiques des couches de LN / ZnO / saphir.....	240
4.2.1. Etude théorique de la propagation optique en mode TM	240
4.2.2. Etude des propriétés optiques des couches de LN dans l'hétérostructure LN / ZnO / saphir	244
4.3. Simulations numériques pour une hétérostructure incluant une couche tampon de ZnO	246
5. Conclusion	249
Conclusions et perspectives.....	253
Nouveau chapitre de thèse : valorisation des compétences.....	259

Introduction

L'apport des technologies optiques utilisées dans le domaine des transmissions de l'information est à la base du développement exponentiel des performances et de la baisse des coûts constatés depuis une décade. Toutefois, le potentiel d'évolution de ces technologies reste formidablement élevé et permet d'envisager pour le futur une refonte complète des architectures, fonctionnalités et performances des réseaux de télécommunications. Les fonctions optiques de modulation, de conversion de longueurs d'onde, de routage, sont des éléments clés, parmi d'autres, de ces futures architectures. Diverses solutions technologiques sont proposées dans la littérature. Les semi-conducteurs à base d'InP permettent la réalisation de modulateurs soit à base de structures interférométriques soit par électro-absorption. De plus, des composants tels que les amplificateurs optiques à semi-conducteurs sont à la base de composants réalisant des conversions de longueurs d'onde et de routage. Les possibilités d'intégration monolithique à haute densité avec d'autres composants optoélectroniques sont des atouts importants, ainsi que des tensions et courants de commandes assez faibles. Toutefois, ces composants présentent des limitations, suivant le cas, en termes de linéarité, de fréquences maximales, de bande de longueurs d'onde de travail. Des solutions à base de polymères électrooptiques permettent la réalisation de modulateurs et présentent des potentialités importantes avec des tensions de commandes inférieures au volt.

Le niobate de lithium (LiNbO_3) est un matériau reconnu pour ses propriétés électrooptiques et non-linéaires. Il est un excellent candidat pour de nombreuses applications telles que les modulateurs de phase et d'intensité dans des structures d'optique intégrée ou des convertisseurs de longueur d'onde dans le cas du PPLN (Periodically Poled Lithium Niobate). Toutefois, dans tous les cas, son utilisation ne se fait qu'à partir de matériau massif dans lequel sont réalisés des guides optiques. Les faibles variations d'indices de réfraction créées imposent des épaisseurs guidantes importantes (environ $10 \mu\text{m}$) ce qui limite fortement leurs performances. Les tensions de commandes V_π sont de l'ordre de 5 volts et les bandes passantes ne dépassent que rarement 40 GHz, et dans tous les cas au prix d'une augmentation importante de la tension de commande. Les convertisseurs de longueurs d'onde nécessitent encore des puissances optiques de plusieurs dizaines de milliwatts, valeurs élevées par rapport aux puissances disponibles en extrémité de ligne optique par exemple.

Une utilisation de ce matériau en couches minces permet d'envisager des gains importants sur les performances de ces dispositifs. En effet, une structure à base de couches minces ($\ll 1 \mu\text{m}$) permet un confinement extrême du champ électromagnétique. Cette forte réduction du volume de l'onde optique dans le milieu de propagation conduit à l'obtention de

densités de puissance importantes qui exacerbent l'efficacité des effets non-linéaires. Pour les modulateurs électrooptiques, l'utilisation de couches minces de LiNbO_3 permet d'envisager de réduire fortement la distance inter-électrodes et l'intégrale de recouvrement entre le champ électrique appliqué et le mode optique guidé, et par conséquent de réduire la tension nécessaire à la commande du modulateur (V_π). L'efficacité accrue d'une telle architecture va permettre de réduire les dimensions des modulateurs. Cela apporte un gain important dans l'optique de l'intégration toujours plus poussée des dispositifs optoélectroniques à hautes performances.

Toutefois, l'exploitation des propriétés intrinsèques du niobate de lithium passe par l'obtention de couches minces de qualité, possédant les mêmes caractéristiques que le matériau massif : elles doivent être quasi-monocristallines et donc présenter le moins de défauts possibles. La technique de dépôt par ablation laser (ou PLD : Pulsed Laser Deposition) ayant démontrée son aptitude à produire des films de haute qualité cristalline, épitaxiés sur un substrat choisi et de même stœchiométrie que la cible en particulier pour la réalisation de films d'oxydes de composition complexe, nos activités de thèse ont été consacrées à l'élaboration de films de niobate de lithium par cette technique. L'obtention de la maîtrise des conditions d'élaboration de couches minces de très bonne qualité sur des substrats intégrables à la technologie silicium, en l'occurrence le saphir, a constitué un objectif majeur de notre travail. Tout l'enjeu de ce travail réside dans la maîtrise de la cristallinité, de la composition et de la morphologie de surface des couches afin de pouvoir réaliser des guides d'onde avec de très bonnes propriétés optiques tout en conservant les coefficients électrooptiques du matériau massif et en minimisant les pertes optiques. En effet, l'utilisation de structures guidantes en optique intégrée nécessite outre le fait de transporter une onde lumineuse à travers un matériau sous forme de couches minces, de pouvoir récupérer un faisceau lumineux non atténué en sortie. Ceci est conditionné par les pertes optiques qui sont de surface, de volume et dues aux phénomènes de diffusion aux interfaces des différentes couches déposées (en particulier l'interface substrat-film). La diminution de celles-ci passe donc inévitablement par la maîtrise des conditions de croissance des couches minces.

Ainsi, afin de situer plus précisément notre travail dans le contexte scientifique et international, le premier chapitre fait état des propriétés du matériau exploité, le niobate de lithium. Ces généralités nous permettront de faire le point sur l'intérêt de celui-ci vis-à-vis de ses concurrents en termes de caractéristiques physico-chimiques et optiques. Nous

présenterons également les différentes techniques de dépôts de couches minces de niobate de lithium et nous les comparerons à l'ablation laser.

Dans la seconde partie de ce mémoire, les principes fondamentaux de l'ablation laser associés à la croissance de couches minces seront exposés. Le dispositif expérimental d'ablation laser et la procédure de réalisation des films seront décrits.

Ensuite, dans la troisième partie de ce manuscrit, nous poserons les bases physiques de la propagation d'un faisceau lumineux dans des guides plans composés de couches minces et les conditions de guidage dans les hétérostructures considérées en introduisant les notions de modes guidés. Ces explications serviront à la compréhension de la modulation électrooptique de phase intégrée dans des systèmes à base de couches minces. Nous présenterons également les moyens de caractérisations optiques avec la méthode des m-line, la mesure des pertes optiques, des coefficients électrooptiques et la méthode d'injection et d'extraction du faisceau.

L'avant dernier chapitre sera consacré à une étude complète des dépôts de LiNbO_3 réalisés sur saphir. Nous commenterons les résultats obtenus sur ces couches minces tant du point de vue de leur qualité microstructurale et morphologique que de leur qualité optique. Nous présenterons l'optimisation des conditions de croissance des couches minces (température, pression et fluence) réalisée à partir de différents plans d'expériences. Dans ce chapitre, nous développerons les différentes techniques de caractérisations utilisées concernant principalement la détermination de la composition par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et l'étude des propriétés structurales et microstructurales par différents montages par diffraction des rayons X. Une étude des propriétés optiques des couches réalisées sera présentée et nous discuterons des résultats de propagation obtenus en fonction des épaisseurs et de la rugosité des films.

Dans le dernier chapitre, nous discuterons des différents choix d'électrodes qui nous ont été offerts pour la conception du modulateur électrooptique. Nous présenterons les arguments qui nous ont orientés vers le choix du matériau ZnO. Après nous être intéressés à la conductivité et aux propriétés structurales et optiques des couches de ZnO utilisées, nous évoquerons les propriétés microstructurales de l'hétérostructure $\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}/\text{saphir}$ réalisée ainsi que les propriétés de guidage d'une hétérostructure $\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}$ peu conducteur/saphir réalisée. Le but recherché étant d'étudier l'intérêt d'une couche tampon de ZnO peu conducteur dans une hétérostructure LN/ZnO peu conducteur/ZnO conducteur/saphir.

Finalement, nous discuterons de la portée des résultats obtenus dans l'objectif de la conception du modulateur électrooptique. A partir de ces constats, nous évoquerons les différentes perspectives envisagées.

Chapitre 1

Les propriétés du niobate de lithium et ses différentes applications

TABLE DES MATIERES

1.	Propriétés physiques et structurales du niobate de lithium (LiNbO ₃)	11
1.1.	Diagramme de phase.....	12
1.2.	Caractéristiques structurales	13
1.3.	Propriétés physiques	14
1.3.1.	Définition du système de coordonnées utilisé.....	14
1.3.2.	Propriétés piézoélectriques et pyroélectriques.....	14
1.3.3.	Propriétés ferroélectriques	15
1.3.4.	Indices de réfraction et coefficients d'absorption	16
1.3.5.	Les propriétés en optique non linéaire	19
1.3.6.	Susceptibilité électrique linéaire	20
1.3.7.	Susceptibilité électrique non linéaire	20
1.3.8.	L'effet électrooptique	20
1.3.9.	L'effet électrooptique linéaire	20
1.3.10.	Susceptibilité d'ordre 2.....	22
1.3.11.	L'effet électrooptique non linéaire.....	23
1.4.	Effet photoréfractif	23
2.	Applications du niobate de lithium massif ou en couches minces	24
2.1.	Composants	24
2.1.1.	Les composants à ondes acoustiques de surface.....	24
2.1.2.	Les composants pour l'optique intégrée	25
2.1.2.1.	Guides d'onde.....	26
2.1.2.1.1.	Le Laser bleu.....	26
2.1.2.1.2.	Le Quasi-Accord de Phase QAP	26
2.1.2.2.	Le modulateur électrooptique	27
3.	Intérêt des couches minces pour la réalisation d'un modulateur électrooptique.....	28
3.1.	Critères.....	28
3.2.	Avantages	29
3.3.	Techniques d'élaboration du niobate de lithium en couches minces	31
3.3.1.	Le procédé Sol-Gel	31
3.3.2.	Liquid Phase Epitaxy (LPE)	32
3.3.3.	Crystal Ion Slicing (CIS)	32
3.3.4.	Molecular Beam Epitaxy (MBE).....	33
3.3.5.	La pulvérisation cathodique.....	34
3.3.6.	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	35
3.3.7.	L'ablation laser (PLD).....	38
4.	Conclusion.....	40

Le but de ce chapitre est de présenter dans un premier temps les propriétés du niobate de lithium (LiNbO_3) et ses différentes applications. Dans un second temps, nous détaillerons les différentes voies de dépôt de couches minces de LiNbO_3 .

1. Propriétés physiques et structurales du niobate de lithium (LiNbO_3)

Dans cette partie, nous décrivons l'essentiel des propriétés physiques et chimiques du niobate de lithium monocristallin, telles que ses propriétés chimiques et ses propriétés cristallographiques, structurales et optiques.

L'intérêt de ce matériau réside dans ses excellentes propriétés électrooptiques et en optique non linéaire.

C'est dans les laboratoires Bell aux Etats-Unis que fut synthétisé pour la première fois le niobate de lithium sous forme monocristalline ¹. Depuis, sous sa forme monocristalline, le niobate de lithium constitue un des matériaux électrooptiques les plus largement utilisés dans le domaine de l'optique guidée intégrée. Ce matériau ferroélectrique transparent entre 0.4 et 5.2 μm présente une structure cristalline hexagonale (plus particulièrement de symétrie rhomboédrique) et se caractérise par ses coefficients pyroélectriques, piézoélectriques, électrooptiques et acousto-optiques élevés.

Sa fabrication est aujourd'hui maîtrisée : on peut le réaliser par différentes techniques en particulier à partir d'un flux de fluorure de lithium ² ou plus généralement à partir d'un bain fondu par la technique d'étirement de Czochralski. Bien qu'une autre méthode ait vu le jour ces dix dernières années (top-seeded solution growth method) ³, la cristallogénèse bien maîtrisée de la technique Czochralski permet d'obtenir des monocristaux de très bonne qualité optique et reste donc la méthode de référence.

De tels monocristaux élaborés par le processus de Czochralski ont des propriétés électrooptiques, piézoélectriques, photoélastiques et en optique non linéaire étonnantes. Les principales applications optiques sont le doublage de fréquence, les cellules à effet Pockels, les oscillateurs paramétriques optiques (OPO), les lasers déclenchés, des composants acousto-optiques, etc. Ce sont aussi d'excellents matériaux pour la fabrication de guides d'onde optiques. Le niobate de lithium est largement utilisé dans le marché des télécommunications comme les téléphones mobiles et les modulateurs électrooptiques. Il peut parfois être remplacé par le tantalate de lithium, LiTaO_3 dont la structure cristalline est très proche. Mais les guides d'onde réalisés à partir de LiTaO_3 présentent des pertes optiques supérieures à

celles de guides d'onde de LiNbO_3 ⁴, de plus LiTaO_3 requiert des coûts de fabrication plus élevés et n'a donc pas reçu le même succès que LiNbO_3 .

1.1. Diagramme de phase

Le niobate de lithium est un composé à fusion congruente ($T_{\text{fusion}}=1253^\circ\text{C}$) ⁵ appartenant au système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Il présente un domaine de solution solide plus ou moins étendu selon la température : entre 48.4 et 50 mol% Li_2O à température ambiante ⁶, cette non-stœchiométrie s'étend jusqu'à environ 44 mol% à 1200°C .

La composition au point de congruence varie entre 48.4 et 48.8 mol% Li_2O selon les auteurs. La composition stœchiométrique 50 mol% Li_2O se situe à la limite d'un palier eutectique du diagramme faisant intervenir une autre phase solide Li_3NbO_4 . La figure 1 montre le domaine d'existence de la solution solide du LiNbO_3 ainsi que la limite du palier eutectique au voisinage du composé stœchiométrique LiNbO_3 . Le niobate de lithium ou métaniobate de lithium 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 la phase riche en lithium l'orthoniobate de lithium (Li_3NbO_4) et la phase déficiente en lithium (LiNb_3O_8).

Dans le diagramme de phase du niobate de lithium, on trouve bien évidemment des compositions en Li et Nb variables. Les deux plus caractéristiques sont $\text{Li}/\text{Nb}=1$ (stœchiométrique) et la composition molaire de Li_2O du bain fondu à 48.6% c'est-à-dire le point de même composition du solidus et du liquidus. Le monocristal de niobate de lithium est de composition congruente (% Li_2O = 48.45 et % Nb_2O_5 =51.55) ⁷.

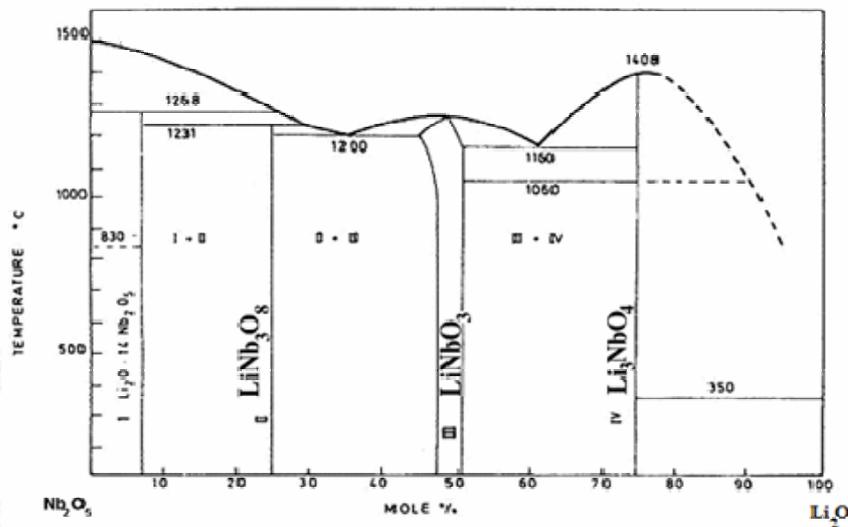


Figure 1 : diagramme de phase $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

1.2. Caractéristiques structurales

La structure cristallographique du niobate de lithium a été étudiée pour la première fois par Abrahams et al. ⁸. Son groupe d'espace est R3c. Son système réticulaire est rhomboédrique mais son système cristallin est trigonal. Par souci de simplification, on le décrit dans un système hexagonal comprenant 3 mailles rhomboédriques. Les ions oxygène forment un réseau très proche du réseau hexagonal compact. Les ions lithium Li et niobium Nb occupent une partie des sites octaédriques formés par ces oxygènes. Suivant l'axe c, appelé axe ternaire, les octaèdres forment une chaîne. Ils sont occupés successivement par un lithium, un niobium et un site vacant et à nouveau un lithium, etc.

Les positions atomiques dans la maille LiNbO_3 sont les suivantes :

	Li	Nb	O
x	0	0	0.0492
y	0	0	0.3446
z	0.2829	0	0.0647

Tableau 2 : positions des atomes de la maille de LiNbO_3

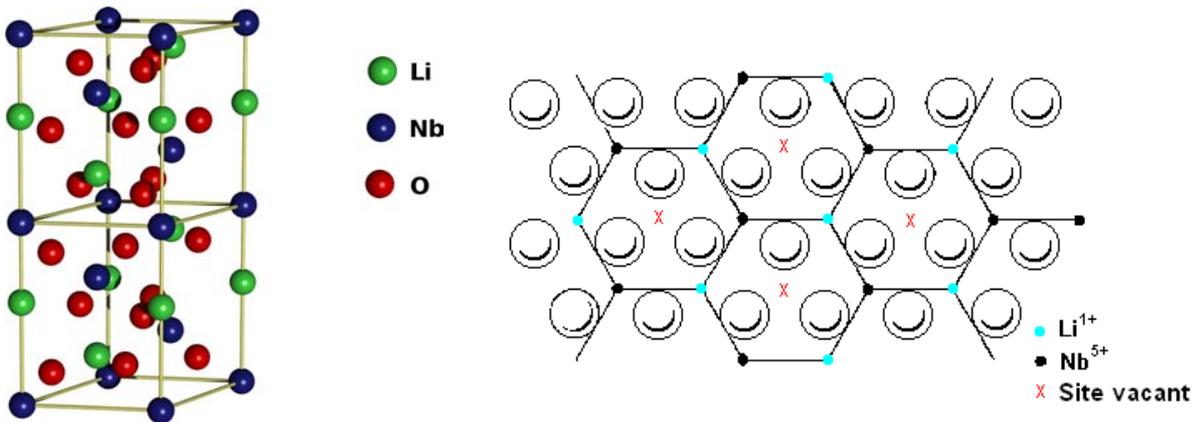


Figure 2 : vue 3D et projection dans le plan (110) d'une structure LiNbO_3

Les paramètres de maille du système cristallographique sont les suivantes :

a	5.1494 Å	α	90°
b	5.1494 Å	β	90°
c	13.8620 Å	γ	120°

Tableau 3 : caractéristiques de la maille cristalline hexagonale

Sa densité est de 4.64⁹.

1.3. Propriétés physiques

1.3.1. Définition du système de coordonnées utilisé

Les axes physiques (X, Y, Z) ont été choisis, par convention, afin de décrire les propriétés ONL, piézoélectriques, électrooptiques et acousto-optiques du niobate de lithium. L'axe Z coïncide avec l'axe cristallographique c du système hexagonal. L'axe X coïncide avec n'importe lequel des axes a équivalents. L'axe Y est choisi de telle sorte que le système (X, Y, Z) soit un trièdre orthogonal direct.

1.3.2. Propriétés piézoélectriques et pyroélectriques

On appelle piézo-électricité, la propriété que possèdent certains matériaux à pouvoir transformer une énergie électrique en énergie mécanique, c'est-à-dire une onde électrique en onde acoustique ou inversement. Seuls les cristaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie peuvent être piézoélectriques.

Le cristal piézo-électrique le plus connu est le quartz mais ses propriétés sont peu attrayantes pour des applications : son impédance acoustique est relativement élevée (34 Mrayls ou Pa.s/m). Un des modules de contrainte piézoélectrique de LiNbO₃ intéressant est $h_{33} = 51 \cdot 10^{-8} \text{ V} / \text{m}^2 \cdot 10$. Parmi les 20 classes de cristaux piézoélectriques, 10 peuvent présenter une polarisation spontanée le long d'un axe privilégié. C'est le phénomène de pyroélectricité. LiNbO₃ possède un coefficient pyroélectrique intéressant ($8 \cdot 10^{-3} \mu\text{C} / \text{cm}^2 / ^\circ\text{C}$).

1.3.3. Propriétés ferroélectriques

Parmi les composés pyroélectriques, le sous-groupe des ferroélectriques présente la particularité de garder une polarisation permanente, c'est à dire d'avoir une polarisation qui ne cesse pas à la suppression du champ extérieur.

La découverte de la ferroélectricité de premières ilménites (LiTaO_3 et LiCbO_3) eut lieu en 1949 par B.T. Matthias et al. ². Le niobate de lithium fut quant à lui particulièrement étudié dès 1966 par le laboratoire Bell ¹¹. Ses propriétés ferroélectriques se trouvent en dessous de sa température de Curie T_c de 1144°C . Dans cette phase, les atomes de lithium se déplacent pour se situer dans un plan d'oxygène tandis que les atomes de niobium se placent dans un plan équidistant des deux plans d'oxygène.

Le cristal de niobate de lithium présente une polarisation spontanée ($T < T_c$). Un moyen pour déterminer son sens est de compresser le cristal ¹². La face qui devient négative est dite +Z. Pour une couche mince, une attaque acide permet de savoir si nous sommes en présence d'une couche avec des domaines ferroélectriques (reliefs présents) ou monodomaine. Une attaque à l'acide fluorhydrique (HF) permet de voir que la face +Z est attaquée plus lentement que la face -Z. Par contre, elle ne permet pas de prévoir le signe de la face. De nombreux auteurs, et ce pour différentes techniques de croissance, reportent que la couche mince de niobate de lithium déposée sur saphir est orienté +Z. La présence d'excroissance orientée -Z a été observée pour des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique ¹³.

Malgré ces performances, une limitation de son utilisation dans l'optique non linéaire a été rencontrée. Tout d'abord l'accord de phase ne peut être obtenu que dans un domaine spectral très restreint et le principe de quasi-accord de phase (QAP) nécessite une inversion périodique de la direction de polarisation du matériau. Les techniques développées jusqu'à présent pour inverser périodiquement la polarisation du cristal et permettre l'obtention d'un quasi-accord de phase utilisent les techniques suivantes :

- La création d'une fluctuation périodique de la température durant la croissance par la technique Czochralski ou la technique de zone flottante ¹⁴
- L'application d'un champ électrique périodique in situ pendant la croissance
- L'application d'un champ électrique à température ambiante à travers un masque réalisé par photolithographie; L'alternance des domaines est alors réalisée sur des plaques monocristallines de 0.5 à 1 mm d'épaisseur en imposant des champs électriques alternés d'environ 20 kV/mm ¹⁵.

Compte tenu des résultats obtenus par la technique de polarisation électrique, celle-ci est considérée comme prometteuse pour le développement de nouveaux systèmes et leur commercialisation. Cependant elle permet d'avoir des échantillons de faibles dimensions à cause de l'intensité du champ électrique appliqué et les périodes obtenues sont limitées par la taille des gravures ce qui restreint considérablement le domaine spectral accessible. L'intensité du champ à appliquer diffère entre le cristal stœchiométrique et le congruent. Le décalage de composition par rapport à la stoechiométrie entraîne l'apparition de défauts ponctuels qui s'opposent à la polarisation du matériau dans une seule direction. Pour surmonter ce problème, de nombreuses études ont été menées afin d'optimiser la structure réelle du matériau et permettre une plus grande efficacité du champ électrique. Le niobate de lithium ne présente pas de symétrie par réflexion, et exhibe un effet Pockels. Sa biréfringence dépend fortement de la température : un ajustement précis de la température permet de contrôler un éventuel accord de phase.

1.3.4. Indices de réfraction et coefficients d'absorption

La biréfringence ou anisotropie optique est la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux. L'appartenance du niobate de lithium à un système cristallin trigonal fait de lui un cristal uniaxial. Les milieux uniaxiaux ont deux indices de réfraction principaux : on les appelle indices ordinaire et extraordinaire. Ils sont en général notés respectivement n_o et n_e . Le cristal de niobate de lithium est un cristal biréfringent négatif, son indice ordinaire est supérieur à l'indice extraordinaire ($n_o < n_e$).

≡

Le tenseur \mathbf{n} associé au niobate de lithium est le suivant :

$$\begin{bmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{bmatrix}$$

Le tableau suivant présente les indices de réfraction calculés à partir d'une équation de type Sellmeier (température ambiante) pour un cristal de niobate de lithium (LN) de composition stœchiométrique ¹⁶:

Longueur d'onde λ (nm)	n_o	n_e
1550	2.2159	2.1370
1064	2.2323	2.1561
632.8	2.2863	2.2027
441.6	2.3910	2.2840

Tableau 4 : indices de réfraction pour un cristal LN de composition stœchiométrique

	Phase congruente (T=25°C)	Phase stœchiométrique (T=24.5 °C)
Indice de réfraction (632.8 nm)	$n_o = 2.2910$ $n_e = 2.2005$	$n_o = 2.2866$ $n_e = 2.2028$
Biréfringence (630 nm)	$\Delta\eta = 0.086$ ¹⁷	$\Delta\eta = 0.087$ ¹⁷
Coefficients électrooptiques (pm/V)	$d_{13} = 6.1$ $d_{33} = 34.1$ ¹⁷	$d_{13} = 6.3$ $d_{33} = 44.3$ ¹⁷
Coefficients ONL (pm/V)	$r_{13} = 10$ $r_{33} = 31.5$ ¹⁷	$r_{13} = 10.4$ $r_{33} = 38.3$ ¹⁷
Température de Curie (°C)	1144 ¹⁸	1210 ¹⁹

Tableau 5 : Propriétés électrooptiques et non linéaires de LiNbO₃

La fenêtre de transparence du cristal de niobate de lithium se trouve entre 0.42 μm et 5.2 μm . Ainsi dans cette plage de transparence, ce matériau présente un coefficient d'absorption relativement faible ($\alpha < 0.4 \text{ cm}^{-1}$) ce qui représente un avantage pour son utilisation dans les dispositifs dédiés aux télécommunications ($\lambda=1.55 \mu\text{m}$) cf. Figure.3 :

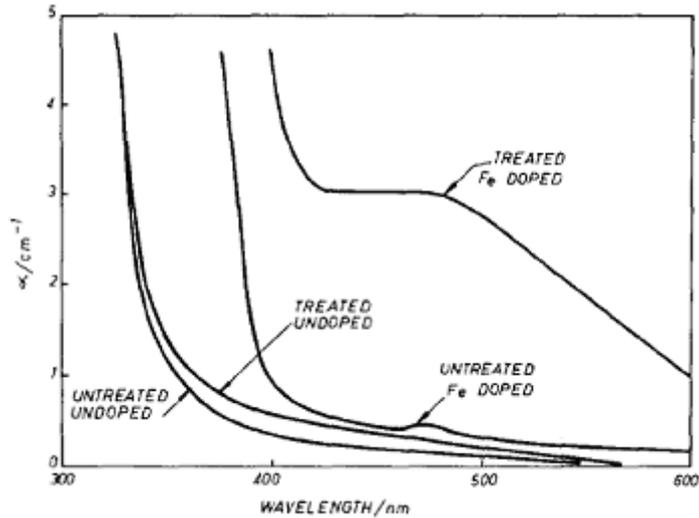


Figure 3 : spectre d'absorption de LiNbO_3 dopé et non dopé

1.3.5. Les propriétés en optique non linéaire

La polarisation induite dans un matériau est reliée au champ électrique associée à l'onde lumineuse par la susceptibilité électrique χ_{ij} représentée par un tenseur d'ordre 2. Lorsque le champ appliqué est suffisamment intense, des termes non linéaires interviennent, liés à la dépendance de la susceptibilité électrique avec ce champ. Il apparaît alors, lorsqu'on développe la polarisation en puissances croissantes du champ électrique, plusieurs termes :
Ecrivons les 3 premiers termes du développement :

$$P_i(\omega) = \chi_{ij} E_j(\omega) + \chi_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega) + \chi_{ijkl} E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega)$$

Avec : $P_i(\omega)$ la polarisation induite à la fréquence ω

χ la susceptibilité d'ordre n avec n l'ordre du développement

$E(\omega)$ le champ électrique à la fréquence ω

1.3.6. Susceptibilité électrique linéaire

Le premier terme représente la réponse linéaire du milieu. Il permet de calculer l'indice de réfraction à la fréquence ω ($n(\omega) = \sqrt{1 + \chi^1(\omega)}$) avec χ^1 le développement à l'ordre 1 de la susceptibilité.

1.3.7. Susceptibilité électrique non linéaire

Les autres termes de l'équation représentent les interactions non linéaires du matériau. L'importance des termes décroît très vite avec l'ordre n . Les termes en n pairs ne sont valables que pour des milieux non centrosymétriques (c'est le cas du niobate de lithium). Les termes en n impairs existent toujours quel que soit le milieu.

1.3.8. L'effet électrooptique

L'effet électrooptique est dû à l'application d'un phénomène de nature électrique se traduisant par la génération de phénomènes optiques. Lorsque cet effet est linéaire, on parle d'effet Pockels, dans le cas contraire, on parlera d'effet Kerr.

1.3.9. L'effet électrooptique linéaire

Lorsqu'on superpose au champ électrique associé à l'onde lumineuse E_j , un champ électrique continu E_k , créé par les électrodes par exemple, alors l'ellipsoïde des indices se trouve modifiée (rotation et changement d'indice). La figure 4 représente l'ellipsoïde des indices pour un milieu anisotrope.

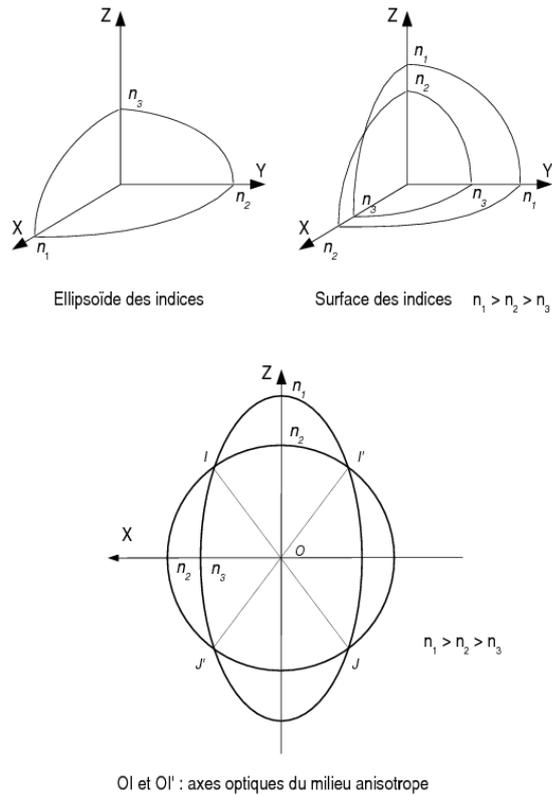


Figure 4 : ellipsoïde des indices

L'effet électrooptique linéaire se traduit physiquement par la variation d'indice de réfraction du matériau proportionnellement au champ électrique qui lui est appliqué :

$$\Delta \left(\frac{1}{n_{ij}^2} \right) = \sum_k r_{ijk} E_k$$

où les valeurs de $\Delta \left(\frac{1}{n_{ij}^2} \right)$ traduisent le changement des indices de réfraction de LiNbO_3

E_k est la $k^{\text{ième}}$ composante du champ électrique continu appliqué,
et r_{ijk} sont les valeurs des coefficients électrooptiques.

Pour le cristal LiNbO_3 , les symétries permettent de réduire le tenseur $\overset{\equiv}{r}$ à une forme bidimensionnelle notée $\overset{\rightrightarrows}{r}$:

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

Il est à noter que le niobate de lithium est un des cristaux possédant les plus forts coefficients électrooptiques, en particulier le coefficient r_{33} égal à 30.8 pm/V à $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ¹⁶.

Matériaux	Coefficients électrooptiques les plus élevés (pm/V)
ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	$r_{41}=r_{52}=24.5$
KDP (KH_2PO_4)	$r_{63}=10.3$
DKDP (KD_2PO_4)	$r_{63}=25$
LiTaO ₃	$r_{33}=30.8$
LiNbO ₃	$r_{33}=30.8$

Tableau 7 : coefficients électrooptiques de cristaux couramment utilisés en optiques

1.3.10. Susceptibilité d'ordre 2

La susceptibilité non linéaire d'ordre 2 est donnée par un tenseur de rang 3 χ_{ijk} que l'on peut réduire grâce à la symétrie du cristal (groupe 3m). La forme contractée du tenseur donne :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{13} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{13} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$d_{22} = 5.7 \text{ à } 8.4 \text{ pm/V}$$

$$d_{33} = 35 \text{ pm/V}$$

$$d_{31} = 12 \text{ pm/V}$$

C'est l'existence de cette susceptibilité d'ordre 2 qui permet la génération de seconde harmonique (SHG).

1.3.11. L'effet électrooptique non linéaire

La susceptibilité d'ordre 3 donne naissance à un effet électrooptique non linéaire appelé effet Kerr et qui a été mis en évidence la première fois sur des verres ²⁰. Cet effet existe dans tous les matériaux de polarisation induite.

1.4. Effet photoréfractif

L'effet photoréfractif consiste en une modification locale de l'indice d'un milieu par l'onde lumineuse incidente qui l'éclaire. En conséquence, le faisceau lumineux modifie lui-même les conditions de sa propagation. Cette propriété d'action de la lumière sur elle-même peut être utilisée pour réaliser des fonctions optiques telles que les miroirs à conjugaisons de phase (qui renvoient la lumière dans la direction d'où elle est venue), des calculateurs optiques, des interrupteurs optiques, des hologrammes dynamiques et surtout des mémoires holographiques peu éloignées du principe du HVD (disque holographique polyvalent). Ce phénomène se manifeste dans de nombreux matériaux tels que les cristaux sillénites, pérovskites, tungstène bronze et semi-conducteurs (BaTiO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ et $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ et AsGa), ainsi que dans de nombreux polymères organiques (PMMA-DR1) et dans certaines céramiques. C'est également le cas du monocristal de niobate de lithium non dopé ²¹ ou dopé ou périodiquement polarisé (PPLN) ²². Le niobate de lithium peut être dopé par l'oxyde de magnésium (MgO) qui augmente sa résistance aux dommages optiques pour un dopage d'un certain seuil. D'autres dopants possibles sont le fer (coûts peu élevés), le zinc, l'hafnium, le cuivre, le gadolinium, l'erbium, l'yttrium, le manganèse, et le bore.

Nous exploiterons dans les propriétés du niobate de lithium, ses excellentes propriétés électrooptiques couplées à des indices de réfraction adaptés aux guides d'ondes dans l'objectif de la conception d'un modulateur électrooptique à base de couches minces de niobate de lithium.

2. Applications du niobate de lithium massif ou en couches minces

Tous les composants à base de niobate de lithium sont réalisés sur matériaux massifs monocristallins présentant des performances limitées par les technologies de fabrication. Après une brève description de quelques composants de bases réalisés par ces moyens technologiques, nous dégagerons les principaux avantages des couches minces en vue d'une amélioration de ces composants.

Enfin une revue des différentes techniques permettant la croissance de couches minces de LiNbO_3 , nous permettra d'exposer l'état de l'art en termes de croissance de couches minces de LiNbO_3 et de performances optiques.

2.1. Composants

Les composants réalisés à partir de niobate de lithium peuvent être répartis en deux catégories :

- Les composants acoustiques (cellule de Bragg)
- Les composants pour l'optique intégrée, à savoir guides d'onde, modulateurs de phase et d'intensité, cristaux photoniques (BIP)

2.1.1. Les composants à ondes acoustiques de surface

Ce sont les propriétés piézo-électriques du niobate de lithium qui sont utilisées dans ce type de dispositifs. Les ondes acoustiques sont générées à l'aide d'un transducteur sous forme de peignes interdigités, qui transforment l'énergie électrique en énergie mécanique (cf. Figure 5).

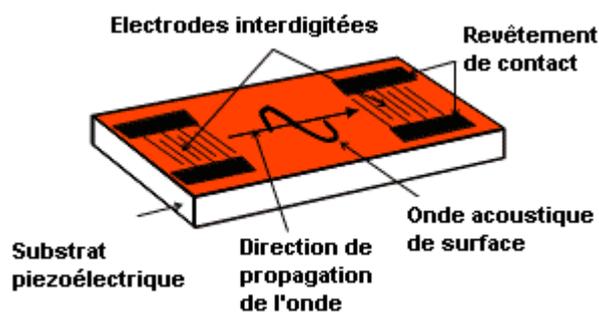


Figure 5 : schéma du dispositif d'onde acoustique de surface (SAW)

L'onde est alors reçue par le second transducteur qui réalise la conversion inverse. La fréquence à laquelle fonctionne ce composant dépend de la nature du matériau (propriétés piézoélectriques, vitesse du son v pour le matériau donc direction de propagation) et de la distance d entre les peignes par la relation $2d=v/f$. Ainsi, pour une vitesse de propagation de 2000 m/s, une distance d entre les traits égale à 10 μm correspond à une fréquence de fonctionnement de 100 MHz, un trait de 1 μm à une fréquence de 1 GHz. Actuellement les techniques photolithographiques classiques permettent d'obtenir une distance entre les peignes de l'ordre du μm (0.2 μm), ce qui limite la fréquence de fonctionnement des dispositifs. De quelques centaines de MHz²³, on espère passer à quelques GHz²⁴.

Les développements actuels des sources de fréquence de haute stabilité et des filtres à bande étroite imposent une augmentation de la fréquence de fonctionnement des résonateurs acoustiques. Ces composants sont développés pour des applications grand public ou professionnelles. Le développement du réseau de téléphonie cellulaire (GSM : Global System for Mobile communications) entraîne un développement croissant de ces dispositifs.

L'acquisition de dispositifs inférieurs à 1 μm reste la première solution envisagée pour étendre les performances. C'est pour cela que la technologie des couches minces est utilisée^{13, 25}. On arrive à obtenir des vitesses de propagation du son de l'ordre de 14000 m/s avec des dispositifs de 0.35 μm .

2.1.2. Les composants pour l'optique intégrée

Que ce soit pour l'émission (diode laser), la détection du signal (semi-conducteurs), pour les éléments intermédiaires de liaison (fibre optique) et les composants actifs (modulateur et démodulateur), la voie technologique utilisée n'est pas toujours la même. Ainsi le système complet réalisé est issu d'un mélange de ces différentes techniques, mais un effort est porté en vue d'une intégration homogène de toute la chaîne.

Les composants actifs à base de modulateurs électrooptiques de niobate de lithium présentent des résultats très intéressants en termes de pertes optiques mais nécessitent la formation d'un guide d'onde en amont.

2.1.2.1. Guides d'onde

2.1.2.1.1. Le Laser bleu

La course à la fabrication de support de stockage de plus grande capacité a demandé un effort de recherche important ces dernières années. La réponse à ce problème réside dans la réalisation d'une source laser bleu émettant vers 400 nm en réduisant notamment les aberrations du système optique (meilleure focalisation) afin de diminuer le volume de stockage d'un bit d'information. Deux filières sortent du lot : il y a quelques années l'étude des semi-conducteurs à grand gap (famille des II-VI, ZnSe et II-V, GaN) pour l'obtention d'un laser compact mais la piste la plus creusée concerne l'exploitation des propriétés non linéaires de composants (génération de seconde harmonique encore appelé doublage en fréquence pour λ de 800 à 400 nm) tels que PbTiO_3 ou l'inversion de domaine dans LN dopé par MgO (5%). Certains matériaux peuvent sous certaines conditions avoir de très bons rendements de conversion (1 mW de laser bleu pour une source de 100 mW pour LiNbO_3). L'augmentation de ce rendement étant liée à la qualité de l'accord de phase artificiel (QAP) obtenu sur des guides d'ondes fabriqués sur niobate de lithium.

2.1.2.1.2. Le Quasi-Accord de Phase QAP

Développé en 1962 par J.A. Amstronng et al.²⁶, la notion de QAP s'appuie sur la dispersion des indices en fonction de la longueur d'onde : l'onde de fréquence ω et l'onde de fréquence 2ω n'ont pas la même vitesse de propagation. L'onde de fréquence 2ω se propage généralement avec une vitesse plus faible que l'onde à la fréquence ω . Il en résulte qu'au bout d'une distance L_c définie ci-dessous, et à cause du déphasage entraîné par la dispersion de l'indice, la puissance harmonique s'annule.

$$L_c = \frac{\lambda^\omega}{4(n_{2\omega} - n_\omega)}$$

λ^ω = longueur d'onde à la fréquence ω

$n_\omega, n_{2\omega}$ = indice de réfraction à la fréquence ω et 2ω

Il existe plusieurs moyens de contrôler l'accord de phase. Le premier consiste à faire interagir l'onde de pompe à la fréquence ω et l'onde harmonique à la fréquence 2ω polarisées différemment dans un matériau biréfringent. La biréfringence étant utilisée comme moyen de compensation afin d'annuler le Δn . Malheureusement cette solution, bien qu'idéale, s'avère inadaptée aux matériaux utilisés et aux gammes de fréquence choisies.

La seconde solution, lorsque l'utilisation de la biréfringence est impossible, consiste à perturber périodiquement l'interaction non linéaire. L'idée est d'utiliser une modulation de la polarisation spontanée P_s qui entraîne une modulation du coefficient électrooptique d_{33} . Cette modulation permet de rétablir artificiellement le déphasage et d'augmenter le rendement de conversion. Ce retournement des domaines est principalement réalisé par diffusion de titane sur la face +Z d'un substrat de niobate de lithium chauffé à 1000°C. On peut également obtenir des inversions de domaine par dopage au MgO du guide LiNbO_3 ²⁷. La diffusion de titane se faisant sur l'épaisseur de la couche mais aussi de manière latérale. Mais la forme carrée n'est pas obtenue, ce qui diminue fortement le rendement de conversion souhaité ^{28, 29}.

2.1.2.2. Le modulateur électrooptique

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 niobate de lithium (cf. Figure 6). L'application d'une tension de modulation aux électrodes provoque une variation de phase, en particulier la tension $V\pi$ qui provoque un déphasage de π de l'onde incidente.

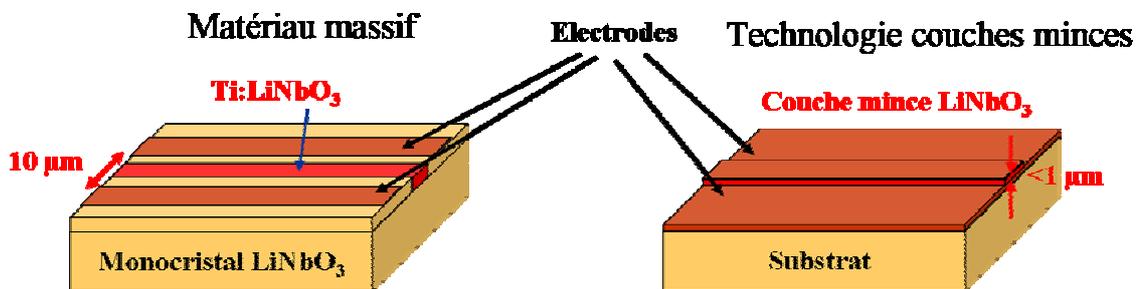


Figure 6 : comparatif modulateur de phase sur matériau massif et sur couche mince

On peut également créer un modulateur d'intensité à l'aide d'un interféromètre de Mach-Zehnder (cf. Figure 7). L'interféromètre de Mach-Zehnder est un interféromètre à deux ondes par division d'amplitude. Une onde incidente est divisée en deux ondes optiques

indépendantes puis recombinaées pour former la figure d'interférences. Le signal optique est injecté dans le guide, gravé dans le matériau électrooptique (ici niobate de lithium). L'application d'un champ électrique sur l'un des bras (appelé bras de mesure), à l'aide d'électrodes sous et sur le guide, provoque une modulation de phase du signal transporté par ce bras. La jonction avec le bras de référence (isolé) donne par l'addition des deux signaux partiels, dépendant de leurs phases respectives, un signal modulé en amplitude par le champ électrique appliqué ³⁰.

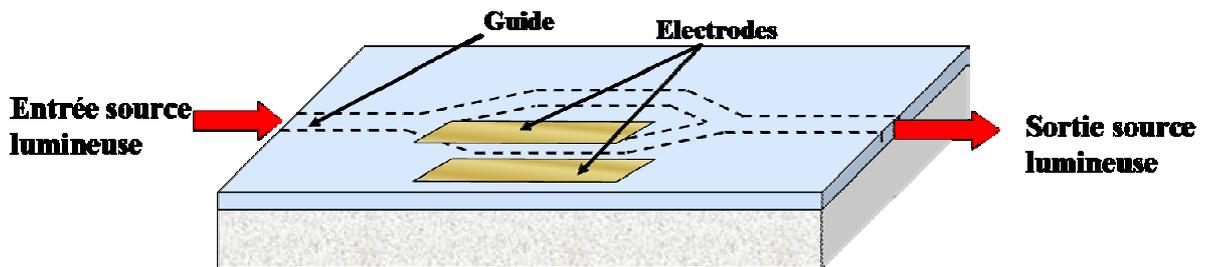


Figure 7 : schéma de principe d'un modulateur de type Mach-Zehnder

Pour l'optimisation du modulateur électrooptique, les couches minces présentent de nombreux intérêts. L'objectif de notre travail est dans un premier temps de réaliser l'hétérostructure qui permettra la modulation de phase de notre signal. La seconde étape consistera à la réalisation d'un modulateur d'amplitude de type Mach-Zehnder. Nous avons choisi de réaliser ce modulateur à partir de couches minces de niobate de lithium déposées sur saphir. Les électrodes inférieures et supérieures du guide choisies sont de type ZnO.

3. Intérêt des couches minces pour la réalisation d'un modulateur électrooptique

3.1. Critères

Elles doivent idéalement reproduire les propriétés intrinsèques du monocristal à déposer. En deuxième lieu, les couches minces doivent satisfaire à la nature monodomaine vis-à-vis de la polarisation : il faut que la majorité des grains soient de même polarité. Il ressort par ailleurs que, pour les dispositifs à laser bleu, la polarisation doit être +Z, donc avec une polarisation spontanée P_s dirigée vers l'extérieur. Ceci est indispensable car l'inversion de domaine pour le titane n'est possible que sur cette face ³¹.

Pour réaliser une hétérostructure qui permet la modulation de signal, il est important que les couches minces déposées successivement aient les bonnes propriétés cristallographiques : une bonne orientation, de préférence une croissance épitaxiale, des tailles de grains uniformes et des joints de grains permettant une bonne propagation du faisceau. Nous attendons de la croissance de couches minces de niobate de lithium sur saphir (00.1) puis de l'introduction d'électrodes de ZnO qu'elles répondent à ces critères. C'est la condition sine qua none à la réalisation d'un bon modulateur électrooptique.

Dans le 4^{ème} chapitre qui sera consacré aux caractérisations de couches minces de niobate de lithium, nous reviendrons sur l'importance des tailles de grains et sur les joints de grains. Il semble en effet ressortir que la taille des grains influe sur la qualité des couches minces et des pertes optiques mesurées dans les guides réalisées, il reste cependant à définir qui de la petite ou de la grande taille des grains prédispose à une bonne qualité optique de couche. De plus, la coalescence de grains très souvent constatée est toujours étudiée pour savoir si elle favorise la diffusion de grain ou au contraire une propagation homogène de l'onde lumineuse. Mais si on se réfère à la théorie de Mie qui est un cas général de la diffusion de Rayleigh, en considérant que l'on assimile les grains à des sphères, le rapport des tailles de grains sur la longueur d'onde utilisée est un facteur important. A cela s'ajoute, une diminution de la diffusion en $1/\lambda^4$ assez significative dans le cas d'une utilisation d'une longueur d'onde de 1.55 μm . Cela nécessite donc des couches plus épaisses (un minimum de 275 nm). Pour finir, on attachera une attention toute particulière à la rugosité de surface des couches obtenues ainsi qu'à la nature de l'interface couche-substrat.

3.2. Avantages

Une augmentation de la bande passante est attendue pour deux raisons :

- La diminution des dimensions du dispositif du modulateur électrooptique grâce aux couches minces permet au système à onde progressive de ne pas présenter de déphasage et ainsi présenter un facteur de recouvrement optimal (entre le champ E de l'onde et le champ électrique de la tension appliquée).

- L'intérêt est la baisse notable de la tension de commande à appliquer en utilisant des couches minces de niobate de lithium pour la réalisation d'un modulateur électrooptique. Le champ électrique E à appliquer à notre dispositif sera diminué d'un facteur 5 voire 10 c'est-à-dire qu'on passerait d'une tension de commande de 5-10 V à $\sim 0.5V$. En effet, l'architecture coplanaire des électrodes de commande dans le cas des modulateurs intégrés sur niobate de lithium (substrat épais $500 \mu m$) ne permet pas une optimisation des facteurs de recouvrement optique-électrique (60% au max.) et donc des efficacités de modulation. D'autre part, ce type d'architecture limite également les bandes passantes de modulation (typiquement 10 GHz) par une forte absorption du substrat en niobate de lithium à ces fréquences et à des différences de vitesses de propagation de l'onde lumineuse et du signal électrique.

Les couches minces de niobate de lithium ouvrent la voie à la conception et à la fabrication de modulateurs électrooptiques intégrés à très basse tension de commande. Une architecture de type hétérostructure avec des électrodes sous et sur le guide d'onde optique réalisés directement en $LiNbO_3$ sur substrat de 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 (cf. Figure 8) présentant une absorption très réduite aux fréquences micro-ondes (i.e. > 5 GHz) du fait de la très faible épaisseur du film.

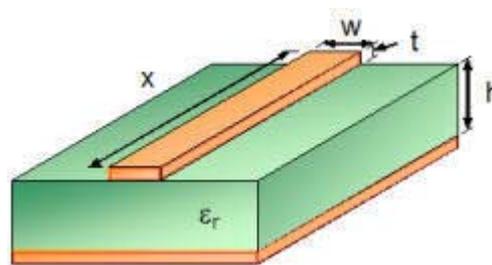


Figure 8 : électrodes de ZnO de type microstrip sur $LiNbO_3$ (micro-ruban)

Entre autre, la forte variation d'indice Δn entre la couche de $LiNbO_3$ et le substrat permet d'envisager la réalisation de structures guidantes courbes (modulateur de type Mach-Zehnder à grande différence de marche, résonateurs en anneaux, etc.) par un guidage fort : la réduction des rayons de courbure (< 1.5 cm pour $\lambda = 1.3$ à $1.5 \mu m$) des modulateurs classiques est en effet limitée par des pertes importantes même sur des coupes favorables.

Ces nouvelles perspectives d'application dans le traitement de signal suscitées par l'utilisation des couches minces ont donc naturellement motivé l'étude des différentes techniques

d'élaboration de films minces de LiNbO_3 afin d'en déterminer les potentialités futures dans le monde industriel.

3.3. Techniques d'élaboration du niobate de lithium en couches minces

Tout au long de ces dernières années, l'élaboration de couches minces de niobate de lithium a fait l'objet d'un intérêt croissant. Le premier dépôt a été réalisé sur saphir en 1974 par Takada et al. ³² par la technique de pulvérisation cathodique (RF-Sputtering en anglais). D'autres techniques plus ou moins lourdes de mise en œuvre ont suivi. Nous présentons celles parmi les plus utilisées pour élaborer des couches minces de LiNbO_3 .

3.3.1. Le procédé Sol-Gel

La solution initiale comprend une suspension de particules colloïdales (diamètre de 1 à 100 nm), s'en suit une polymérisation et la création de micelles. On obtient alors un gel (solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier) à liaisons multidirectionnelles et enfin par élimination du solvant, on récupère le solide. Par recuit sous oxygène, on peut améliorer la cristallinité des couches minces déposées. Takahashi et al. ³³ ont montré qu'il était possible d'obtenir des couches minces de niobate de lithium épitaxiées sur des substrats de niobate de lithium avec des pertes faibles (0.5 dB/cm) mais pour des dépôts réalisés sur substrat de saphir ^{34, 35} les fortes pertes optiques annoncées rendent inadaptée une utilisation en optique guidée.

Pour résumer, les principaux avantages de cette technique sont :

- une température de synthèse basse
- le contrôle de la taille des particules
- une pureté et une reproductibilité

Cependant, quelques inconvénients persistent :

- c'est une chimie assez complexe
- des difficultés de copolymérisation dans le cas des métaux de transition sont possibles
- des couches poreuses apparaissent

3.3.2. Liquid Phase Epitaxy (LPE)

L'épitaxie en phase liquide se déroule à très haute température (entre 850 et 1000°C) L'épitaxie en phase liquide utilise le principe de la méthode de Czochralski. Le substrat est mis en contact avec une phase liquide sursaturée en l'élément voulu, qui précipite et cristallise sur le substrat ³⁶. Cette technique a l'avantage d'être rapide, mais elle est moins précise que les épitaxies en phase vapeur. Elle voit son application dans la réalisation de guides d'ondes de surface (SAW) et l'inscription de structures submicronique par faisceau d'électrons ³⁷.

3.3.3. Crystal Ion Slicing (CIS)

C'est une nouvelle technique de dépôt de couches minces mesoscopiques. En utilisant la technique d'implantation d'ions, une couche sacrificielle est introduite dans un matériau massif à une profondeur contrôlée. Soit par gravure humide soit par traitement thermique, on peut découper une fine couche à partir de ce matériau. Cette technique voit des applications dans le domaine des guides d'ondes ³⁸ et générateurs de fréquence ³⁹.

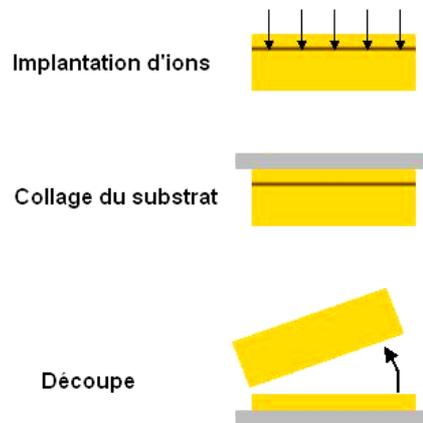


Figure 9 : schéma de principe du CIS

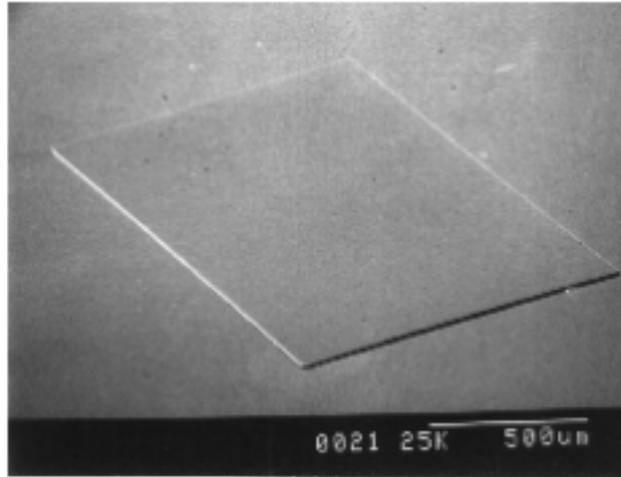


Figure 10 : image MEB d'un film de LiNbO₃ obtenu par la technique CIS

C'est une technique qui consiste à découper des « tranches » de cristaux massifs dans des dimensions allant de 0.5 μm à 10 μm en implantant le tampon (wafer) avec des ions à haute énergie avec un traitement thermique ou une gravure humide de la couche. Cette technique est essentiellement utilisée avec l'implantation ionique afin de modifier les propriétés chimiques et physiques des matériaux et obtenir ainsi un film mince monocristallin et mesoscopique⁴⁰⁻⁴². Cette technique permet donc de réaliser des films épais aux propriétés du matériau massif, ce qui est un avantage notamment pour la propagation lumineuse, mais peut présenter des interrogations quant à sa capacité d'adhérence à d'autres matériaux pour la réalisation d'hétérostructures.

3.3.4. Molecular Beam Epitaxy (MBE)

La technique d'épitaxie par jet moléculaire a pris naissance en 1960 aux Etats-Unis. La méthode consiste à faire interagir des flux atomiques ou moléculaires dirigés vers un substrat généralement monocristallin porté à température adéquate. La MBE est une méthode dite des trois températures particulièrement adaptée au dépôt des composés III-V du fait de leur évaporation non congruente. Elle permet de contrôler la vitesse de croissance et de faire des profils graduels de dopage. La rugosité obtenue peut être inférieure à 1 nm. Pour les dépôts de couches minces de LiNbO₃, cette technique a montré ses limites puisqu'elle donnait des pertes optiques de l'ordre de 15 dB/cm associées à un manque d'oxygène dans les films et une mauvaise cristallinité. A l'origine, le vide relativement poussé de la technique (10⁻¹⁰ Torr) entraînait souvent une déficience en oxygène dans les oxydes déposés. Depuis, cette

technique est assistée par oxygène (oxygen radical-assisted laser molecular beam epitaxy) et présente des résultats très intéressants ⁴³. On lui confère de nombreuses sources (à effusion thermique, à gaz, à bombardement électronique, à filament, électrochimique et ions).

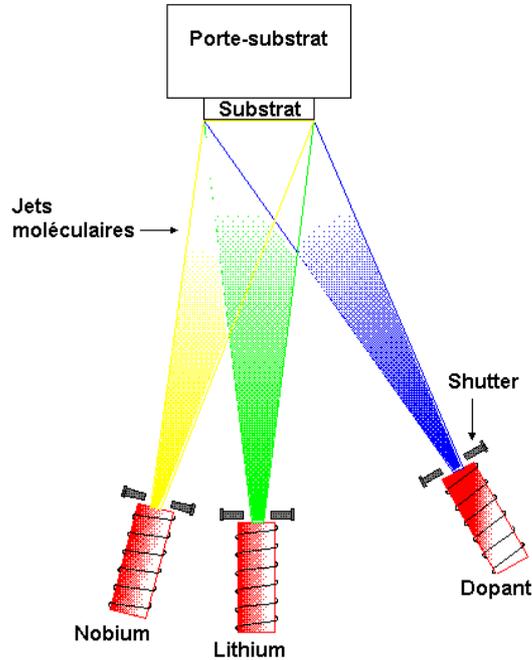


Figure 11 : schéma de chambre de dépôt par MBE

3.3.5. La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface par des particules énergétiques créées et accélérées électriquement dans un plasma (généralement des ions argon et/ou oxygène). Pour pulvériser des métaux on utilise, en général, des tensions continues alors que pour pulvériser des isolants, on fait appel à une décharge entretenue par une tension à haute fréquence (H.F ou R.F 13.56 MHz). Après une courte période de mise en équilibre, le flux de matériau qui quitte la cible sera à peu près identique en composition à cette cible à condition d'avoir une cible suffisamment refroidie (phénomènes d'interdiffusion) et qui ne se décompose pas. Si les directions d'éjection, le transport en phase gazeuse et les coefficients de « collage » sur le substrat sont les mêmes pour tous les constituants, alors la composition de la couche sera identique à celle de la cible.

Par ailleurs pour augmenter les vitesses de dépôt dépendant de nombreux paramètres (dont la densité du courant ionique), on emploie des cathodes dites magnétron. Ces cathodes sont de

type diode avec des aimants permanents puissants localisés derrière la cible qui vont entraîner un courant ionique plus important donc une vitesse de pulvérisation plus grande.

Les dépôts de niobate de lithium réalisés par pulvérisation cathodique présentent des résultats très intéressants ^{44, 45, 46}, notamment de faibles pertes optiques (1 à 2 dB/cm) et de faibles rugosités (~2 nm) adaptés à la réalisation de guides d'onde optique.

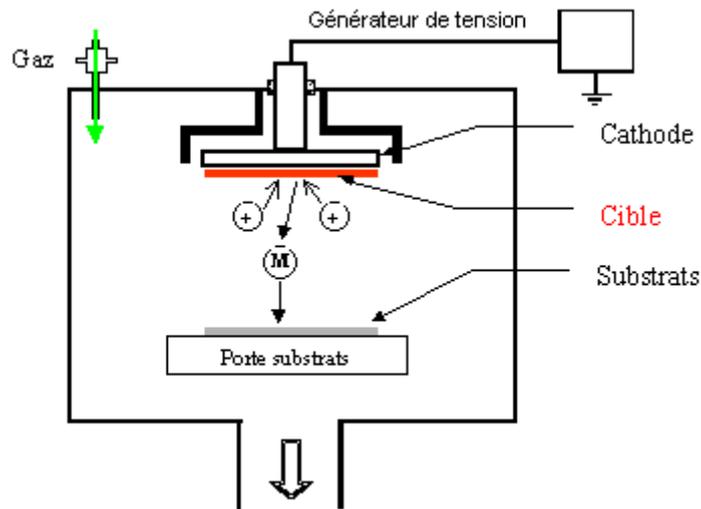


Figure 12 : montage de pulvérisation

3.3.6. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La C.V.D et la M.O.C.V.D (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) sont des méthodes associées depuis le début des années 90 à la croissance de couches de niobate de lithium. Elles ont attendu l'apparition de sources spécifiques de niobium et de lithium. Leur principe réside dans l'utilisation d'un gaz pour véhiculer des précurseurs (organiques en MOCVD) gazeux des différents cations entrant dans la composition du matériau à déposer (dipivalométhane de lithium pour LiNbO_3). Après mélange, ces gaz se condensent sur un substrat chauffé à une température de l'ordre de 500 à 800°C. L'oxygène est introduit séparément ou mélangé au gaz vecteur. C'est une technique bien adaptée à des dépôts sur des surfaces non planes. Très lourde de mise en œuvre, notamment pour le contrôle des flux de gaz, ces techniques présentent toutefois l'avantage de donner d'excellentes qualités cristallines et des pertes optiques acceptables (2 dB/cm) ⁴⁷.

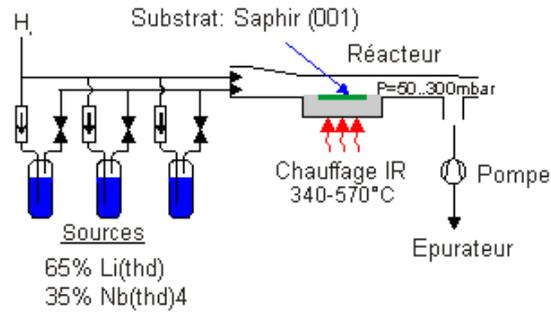


Figure 13 : montage MOCVD

Le tableau 8 présente un comparatif des meilleurs résultats obtenus par cette technique en termes de caractéristiques morphostructurales et optiques.

A partir de ces techniques, voici résumées les principales optimisations de dépôt de couches minces de niobate de lithium sur saphir (00.1) :

Auteurs, Année, Technique	Substrat	Température	Pression	Caractéristiques morphostructurales	Epaisseur	Caractéristiques optiques ($\lambda=632.8$ nm)
Takahashi ⁴⁸ , 2004, SOL-GEL	LiNbO ₃ (00.1)	Dépôt puis recuit au four à 700°C, 1h	O ₂ (valeur non précisée)	Couche orientée (00.6)	600 ± 50nm	$n_o=2.28\pm0.02$ $n_e=2.19\pm0.02$ Pertes optiques de 0.50 ±0.04 dB/cm
Rabiei ³⁸ , 2004, CIS	saphir (00.1)	220°C, 14h	non	Couche orientée (00.6)	696 nm	$n_o=2.27\pm0.02$ $n_e=2.19\pm0.02$
Dogheche ⁴⁶ , 2002, RF-Magnetron SPUTTERING	saphir (00.1)	450°C	Ar 60%, O ₂ 40%, 30 mTorr	Couche orientée (00.6)	120 nm $*R_{rms} = 2.1$ nm	$n_o = 2.289$ $n_e = 2.206$ pertes optiques de 1 à 2 dB/cm
Callejo ³⁶ , 2001, LPE	LiNbO ₃ (00.1)	860°C	flux de 55 mol% de Li ₂ CO ₃ , 40 mol% de V ₂ O ₅ et 5 mol% de Nb ₂ O ₅	Couche orientée (00.6)	6 µm	–
Lee ⁴⁷ , 1999, MOCVD	saphir (00.1) traitement thermique entre 1000 et 1400°C	560°C	Flux de 65% Li(thd) et 35% Nb(thd) ₄	Couche épitaxiée (00.6)	150 nm	$n_o=2.26-2.27$ $n_e=2.18-2.19$ pertes optiques de 2 dB/cm

Tableau 8 : comparatif des caractéristiques des dépôts de niobate de lithium par différentes techniques

* R_{rms} : Roughness Root Mean Square (rugosité moyenne de surface)

3.3.7. L'ablation laser (PLD)

La méthode d'ablation laser pulsé dite PLD (Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur une cible placée dans une enceinte d'ablation (sous vide ou sous atmosphère gazeuse) dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser les espèces éjectées sur un substrat (chauffé ou non). Ainsi, on dépose des couches minces de différents matériaux à l'aide de lasers dont les longueurs d'onde vont de l'ultra violet ($\lambda=193$ nm) à l'infrarouge ($\lambda=10.6$ μm).

Cette technique sera largement approfondie dans le 2^{ème} chapitre mais nous pouvons résumer les principaux avantages qui nous ont conduits à choisir cette technique de dépôt :

- simplicité de la technique
- transfert stœchiométrique de la cible au substrat
- possibilité de déposer des hétérostructures

Les conditions de dépôt (pression d'oxygène, température du substrat) peuvent diverger d'une publication à l'autre. Cela peut en partie s'expliquer par les différentes configurations d'enceintes d'ablation. Toutefois, on constate que lors de l'utilisation d'un même type de laser les conditions de dépôt sont assez proches.

Les atmosphères les plus utilisées sont de trois types :

- O₂ (100%)
- O₂+Ar (% variables)
- O₂ + O₃ (% variables)

Pour les lasers, on constate qu'ils sont de préférence de longueur d'onde nanométrique (ArF, KrF, XeCl,...) avec de plus en plus l'apparition de lasers pico voire femtosecondes qui présentent l'avantage d'abaisser le seuil d'ablation. Leur coût reste cependant encore très élevé. Voici présentés dans le tableau 9 quelques résultats sur les dépôts de LiNbO₃ par PLD.

Auteurs Année	Substrat	Laser	Température	Type de cible	Pression	Caractéristiques morphostructurales	Epaisseur	Caractéristiques optiques
Shibata ⁴⁹ 1995	Saphir (00.1) et (11.0)	ArF 193 nm	750°C	Enrichie en lithium (Li/Nb=2)	1 mTorr O ₂ 92% O ₃ 8%	Couche texturée et épitaxiée (00.6)	600 nm	-
Nakata ⁵⁰ 2004	Saphir (00.1)	KrF 248 nm	400°C	(00.1) monocristalline	100 mTorr	Couche non cristalline mais non fissurée	700 nm	Pertes optiques de 3.1 dB/cm
Kim ⁵¹ 1998	Saphir (00.1)	Nd-YAG 266 nm	550°C	(00.1) monocristalline	-	Couche orientée (00.6)	-	$n_o=2.26$ et $n_e=2.21$ à 632.8 nm. Pertes optiques de 3 dB/cm
Aubert ⁵² 1996	Saphir (00.1)	KrF 248 nm	750°C	(00.1) monocristalline	1 mTorr	Couche orientée (00.6)	~333 nm	$n_o = 2.29 \pm 0.01$ nm ($e=332 \pm 2$ nm) $n_e = 2.21 \pm 0.01$ nm ($e=335 \pm 2$) perte optique= 1dB/cm
Lam ⁵³ 2004	Saphir (00.1)	KrF 248 nm	650°C	(00.1) monocristalline	500 mTorr	Couche orientée (00.6)	-	-
Lee ⁵⁴ 2002	Saphir (00.1) traitement thermique à 1000°C	KrF 248 nm	700°C	(00.1) monocristalline	100 mTorr	Couche orientée (00.6)	300 nm $R_{rms}=1.8$ nm	-

Tableau 9 : comparatif des différentes caractéristiques de dépôts de couches minces de niobate de lithium par ablation laser

4. Conclusion

Nous avons énuméré et explicité les propriétés de LiNbO_3 qui présentent un intérêt dans divers domaines et plus particulièrement dans le domaine qui nous intéresse : l'optoélectronique.

Les couches minces réalisées par Sol-Gel, CIS, MOCVD, pulvérisation magnétron et PLD présentent toutes des propriétés proches du matériau massif. Les plus importantes de ces propriétés concernent la présence d'une seule phase LiNbO_3 , une épitaxie sur saphir (00.1), un caractère quasi-monocristallin et des pertes optiques admissibles (≤ 1 dB/cm).

Le problème majeur reste l'apparition au hasard de la couche de zones désordonnées. Une telle microstructure pourrait éventuellement expliquer les différences de propriétés optiques entre les couches minces et le matériau massif. La microstructure des couches minces est fonction de nombreux paramètres dont les plus importants sont probablement la température du substrat, la pression, la nature de l'atmosphère gazeuse réactive et l'angle d'incidence des espèces qui arrivent sur la couche en cours de croissance. L'idée étant que la cohérence spatiale de la croissance de matériaux de structures cristallographiques proches permettrait de diminuer voire d'éviter l'apparition de centres diffusants qui limitent la qualité de guide d'onde de la couche mince.

Il apparaît alors que la croissance épitaxiale favorise les qualités optiques des matériaux. En effet, les meilleurs résultats sont obtenus avec des techniques permettant d'obtenir des couches épitaxiées. Ainsi, du fait de sa simplicité d'utilisation vis-à-vis des propriétés optiques recherchées, il nous est apparu évident que la technique d'ablation laser (PLD) était la plus adaptée pour nous permettre de déposer des couches minces de LiNbO_3 sur saphir en vue de la conception d'un modulateur électrooptique.

Références

1. K. Nassau, H. J. Levinstein, and G. M. Loiacono, "Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **27**(6-7), 983-988 (1966).
2. B. T. Matthias and J. P. Remeika, "Ferroelectricity in the Ilmenite Structure," *Physical Review* **76**(12), 1886 LP - 1887 (1949).
3. K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, and Z. Szaller, "Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seeded solution growth method," *Journal of Crystal Growth* **177**(3-4), 211-216 (1997).
4. L. Salavcova, J. Spirkova, F. Ondracek, A. Mackova, J. Vacik, U. Kreissig, F. Eichhorn, and R. Groetzschel, "Study of anomalous behaviour of LiTaO₃ during the annealed proton exchange process of optical waveguide's formation - comparison with LiNbO₃," *Optical Materials* **29**(7), 913-918 (2007).
5. L. O. Svaasand, M. Eriksrud, A. P. Grande, and F. Mo, "Crystal growth and properties of LiNb₃O₈," *Journal of Crystal Growth* **18**(2), 179-184 (1973).
6. P. Lerner, C. Legras, and J. P. Dumas, "Stoechiometrie des monocristaux de metaniobate de lithium," *Journal of Crystal Growth* **3-4**, 231-235 (1968).
7. H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, and B. C.D., *J.Am.Ceram.Soc. (USA)* **68**, 493 (1985).
8. S. C. Abrahams, J. M. Reddy, and J. L. Bernstein, "Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **27**(6-7), 997-1012 (1966).
9. R. T. Smith and F. S. Welsh, "Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate," *Journal of Applied Physics* **42**(6), 2219-2230 (1971).
10. A. W. Warner, M. Onoe, and G. A. Coquin, "Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m)," *The Journal of the Acoustical Society of America* **42**(6), 1223-1231 (1967).
11. K. Nassau, H. J. Levinstein, and G. M. Loiacono, "Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **27**(6-7), 989-996 (1966).
12. R. S. Weis and T. K. Gaylord, "Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure," *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **37**(4), 191-203 (1985).
13. J. Lin, J. Chen, K. S. Ho, and T. A. Rabson, "Lithium niobate thin films deposited on silicon substrates and their SAW applications," *Integrated Ferroelectrics* **11**(1), 221 - 227 (1995).
14. N.-B. Ming, J.-F. Hong, and D. Feng, "The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO₃ single crystals," *Journal of Materials Science* **17**(6), 1663-1670 (1982).
15. G. D. Miller, R. G. Batchko, W. M. Tulloch, D. R. Weise, M. M. Fejer, and R. L. Bayer Opt. Lett. **22**, 1834 (1997).
16. E. H. Turner, "High-frequency electro-optic coefficients of lithium niobate," *Applied Physics Letters* **8**(11), 303-304 (1966).
17. G. G. G. N. D. N. Dimitriev V.G., "Handbook of non linear optical crystals," Springer Verlag (1991).
18. A. Dakki, M. Ferriol, and M. T. Cohen-Adad, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **33**(1), 19 (1996).

19. M. Nakamura, S. Takekawa, S. Kurimura, K. Kitamura, and H. Nakajima, "Crystal growth and characterization of titanium-doped near-stoichiometric LiNbO₃," *Journal of Crystal Growth* **264**(1-3), 339-345 (2004).
20. M. Paillette and D. Vautier, "Mesures de l'effet Kerr dans différents verres optiques," *Optics Communications* **4**(4), 292-295 (1971).
21. I. B. Barkan, V. N. Ishchenko, S. A. Kochubei, D. I. Lunenok, and A. M. Razhev, "Study of the subsurface photorefractive effect in lithium niobate," *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **V44**(2), 167-170 (1987).
22. E. P. Kokanyan, L. Razzari, I. Cristiani, V. Degiorgio, and J. B. Gruber, "Reduced photorefraction in hafnium-doped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals," *Applied Physics Letters* **84**(11), 1880-1882 (2004).
23. M. B. Assouar, O. Elmazria, L. Le Brizoual, and P. Alnot, "Reactive DC magnetron sputtering of aluminum nitride films for surface acoustic wave devices," *Diamond and Related Materials* **11**(3-6), 413-417 (2002).
24. F. Benedic, M. B. Assouar, P. Kirsch, D. Moneger, O. Brinza, O. Elmazria, P. Alnot, and A. Gicquel, "Very high frequency SAW devices based on nanocrystalline diamond and aluminum nitride layered structure achieved using e-beam lithography," *Diamond and Related Materials* **In Press, Corrected Proof**(2007).
25. K.-S. Ho, J. Lin, J. Chen, T. A. Rabson, and R. Higgins, "Thin film lithium niobate on sapphire for SAW applications," *Integrated Ferroelectrics* **11**(1), 201 - 211 (1995).
26. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, "Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric," *Physical Review* **127**(6), 1918 LP - 1939 (1962).
27. J. H. Yao, Y. H. Chen, B. X. Yan, H. L. Deng, Y. F. Kong, S. L. Chen, J. J. Xu, and G. Y. Zhang, "Characteristics of domain inversion in magnesium-oxide-doped lithium niobate," *Physica B: Condensed Matter* **352**(1-4), 294-298 (2004).
28. M. Fukuma, J. Noda, and H. Iwasaki, "Optical properties in titanium-diffused LiNbO₃ strip waveguides," *Journal of Applied Physics* **49**(7), 3693-3698 (1978).
29. W. K. Burns, P. H. Klein, E. J. West, and L. E. Plew, "Ti diffusion in Ti : LiNbO₃ planar and channel optical waveguides," *Journal of Applied Physics* **50**(10), 6175-6182 (1979).
30. L. N. Binh, "Lithium niobate optical modulators: Devices and applications," *Journal of Crystal Growth International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005, Symposium M - Photonic Materials and Devices* **288**(1), 180-187 (2006).
31. S. Miyazawa, "Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide," *Journal of Applied Physics* **50**(7), 4599-4603 (1979).
32. S. Takada, M. Ohnishi, H. Hayakawa, and N. Mikoshiba, "Optical waveguides of single-crystal LiNbO₃ film deposited by rf sputtering," *Applied Physics Letters* **24**(10), 490-492 (1974).
33. M. Takahashi, R. Otowa, H. Mori, S. Sato, A. Nishiwaki, K. Wakita, N. Ohnishi, T. Yagi, and T. Uchida, "Epitaxial growth and characterization of stoichiometric LiNbO₃ films prepared by the sol-gel method," *Journal of Applied Physics* **96**(11), 6569-6573 (2004).
34. K. Nashimoto and M. J. Cima, "Epitaxial LiNbO₃ thin films prepared by a sol-gel process," *Materials Letters* **10**(7-8), 348-354 (1991).
35. T. A. Derouin, C. D. E. Lakeman, X. H. Wu, J. S. Speck, and F. F. Lange, "Effect of lattice mismatch on the epitaxy of sol-gel LiNbO₃ thin films," *J. Mater. Res.* **12**(5), 1391-1400 (1996).

36. D. Callejo, S. Manotas, M. D. Serrano, V. Bermudez, F. Agullo-Rueda, and E. Dieguez, "Compositional study of LiNbO₃ thin films grown by liquid phase epitaxy," *Journal of Crystal Growth* **226**(4), 488-492 (2001).
37. J. Son, Y. Yuen, S. S. Orlov, L. Galambos, and L. Hesselink, "Direct-write e-beam sub-micron domain engineering in liquid phase epitaxy (LPE) LiNbO₃ thin films and single crystal LiNbO₃," *Journal of Crystal Growth* **280**(1-2), 135-144 (2005).
38. P. Rabiei and P. Gunter, "Optical and electro-optical properties of submicrometer lithium niobate slab waveguides prepared by crystal ion slicing and wafer bonding," *Applied Physics Letters* **85**(20), 4603-4605 (2004).
39. D. W. Ward, E. R. Statz, K. A. Nelson, R. M. Roth, and R. M. Osgood, "Terahertz wave generation and propagation in thin-film lithium niobate produced by crystal ion slicing," *Applied Physics Letters* **86**(2), 022908-022903 (2005).
40. "CIS gather momentum," *III-Vs Review* **16**(6), 5 (2003).
41. R. Liu, R. Guo, A. S. Bhalla, L. E. Cross, M. Levy, and R. M. Osgood, "Optical observation of dynamic ferroelectric phase transition and static domain structures in crystal ion sliced (CIS) LiNbO₃ film," *Materials Letters* **39**(5), 264-267 (1999).
42. Y. C. Yu, C. H. Chen, H. Niu, J. Y. Hsu, and T. N. Yang, "Crystal-ion-slicing lithium niobate film performed by 250 keV ⁴He ion implantation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Atomic Collisions in Solids - Proceedings of the 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids, 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids* **256**(1), 558-560 (2007).
43. K. Matsubara, S. Niki, M. Watanabe, P. Fons, K. Iwata, and A. Yamada, "Growth of LiNbO₃ epitaxial films by oxygen radical-assisted laser molecular beam epitaxy," *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **V69**(7), S679-S681 (1999).
44. X. Lansiaux, E. Dogheche, D. Remiens, M. Guilloux-viry, A. Perrin, and P. Ruterana, "LiNbO₃ thick films grown on sapphire by using a multistep sputtering process," *Journal of Applied Physics* **90**(10), 5274-5277 (2001).
45. E. Dogheche, X. Lansiaux, and D. Remiens, "Improvement of LiNbO₃ Surface Roughness by Using a Multi-Step Process: Relationship Between Optical and AFM Analysis," *Integrated Ferroelectrics* **49**, 211 - 219 (2002).
46. E. Dogheche, X. Lansiaux, and D. Remiens, "m-line spectroscopy for optical analysis of thick LiNbO₃ layers grown on sapphire substrates by radio-frequency multistep sputtering," *Journal of Applied Physics* **93**(2), 1165-1168 (2003).
47. S. Y. Lee and R. S. Feigelson, "Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density," *Journal of Crystal Growth* **186**(4), 594-606 (1998).
48. M. Takahashi, K. Yamauchi, T. Yagi, A. Nishiwaki, K. Wakita, N. Ohnishi, K. Hotta, and I. Sahashi, "Preparation and characterization of high-quality stoichiometric LiNbO₃ thick films prepared by the sol-gel method," *Thin Solid Films* **458**(1-2), 108-113 (2004).
49. Y. Shibata, K. Kaya, K. Akashi, M. Kanai, T. Kawai, and S. Kawai, "Epitaxial growth and surface acoustic wave properties of lithium niobate films grown by pulsed laser deposition," *Journal of Applied Physics* **77**(4), 1498-1503 (1995).
50. Y. Nakata, S. Gunji, T. Okada, M. Maeda, and C. Fotakis, "Fabrication of LiNbO₃ thin films by pulsed laser deposition and investigation of nonlinear properties," *Applied Physics A* **79**(4-6), 1279-1282 (2004).

51. D.-W. Kim, S.-H. Lee, and T. W. Noh, "Structural and nonlinear optical properties of epitaxial LiNbO₃ films grown by pulsed laser deposition," *Materials Science and Engineering B* **56**(2-3), 251-255 (1998).
52. P. Aubert, "Croissance épitaxiale par ablation laser de niobate de lithium sur saphir (001) : Structure cristalline et propriétés optiques," 1996).
53. H. K. Lam, J. Y. Dai, and H. L. W. Chan, "Orientation controllable deposition of LiNbO₃ films on sapphire and diamond substrates for surface acoustic wave device application," *Journal of Crystal Growth* **268**(1-2), 144-148 (2004).
54. G. H. Lee, B. C. Shin, and B. H. Min, "Effect of deposition flux on surface roughness of LiNbO₃ thin film grown on sapphire substrate by pulsed laser deposition," *Materials Science and Engineering B* **95**(2), 137-140 (2002).

Chapitre 2

Dépôt de couches minces par ablation laser pulsé

TABLE DES MATIERES

1.	L'ablation laser pulsé : introduction.....	51
2.	Principe.....	52
2.1.	L'interaction photon-cible	54
2.1.1.	Évaporation thermique de la cible.....	56
2.1.2.	Mécanismes d'interaction laser-cible.....	57
2.1.3.	Intérêt d'un laser émettant dans l'ultraviolet.....	58
2.2.	Formation du plasma	59
2.3.	Expansion du plasma	61
2.4.	Interaction plasma-substrat	65
3.	Croissance du film mince	69
4.	Partie expérimentale : dispositif de dépôt de films minces.....	71
4.1.	Choix du laser	71
4.2.	Montage expérimental	73
4.3.	Poudres et cibles	75
4.4.	Substrats.....	75
4.5.	Protocole de réalisation des couches minces	77
5.	Conclusions	79

1. L'ablation laser pulsé : introduction

La possibilité de reproduire les propriétés intéressantes de matériaux massifs dans le domaine de la nanotechnologie et spécifiquement dans la technologie des couches minces a permis de mettre en avant les avantages de l'ablation laser pulsé.

H.M. Smith et A.F. Turner furent les premiers à réaliser des couches minces par ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition ou PLD) ¹. La méthode consistait à focaliser un faisceau laser sur une cible dans le but de vaporiser ou "d'ablater" (suivant les conditions expérimentales dont principalement la focalisation et l'énergie de sortie du laser) une partie de cette cible puis de condenser ces particules sur un substrat (chauffé ou non). Ainsi, ils élaborèrent des films de différents matériaux (tel que As_2S_3 , CdTe, PbTe, Se, Te...) à l'aide d'un laser à impulsions à rubis ($\lambda = 694 \text{ nm}$, durée de l'impulsion laser 1 ms).

Malgré ces premiers succès, l'ablation laser fut par la suite quelque peu délaissée à cause du manque de fiabilité des lasers et de leur coût encore un peu trop élevé ; ceci profita à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique magnétron ou encore d'autres techniques sous voie humide ou sèche telles que la MOCVD, la CVD, la PVD, la technique Sol-gel ou encore l'évaporation flash.

Le principal avantage offert par la PLD est sa capacité à reproduire dans la plupart des cas la composition de la cible sur le substrat : les photons du faisceau laser interagissent alors directement avec les électrons de valence responsables des liaisons chimiques présentes dans le matériau irradié et permettent une évaporation stœchiométrique des espèces.

En 1987, l'intérêt des scientifiques pour l'ablation laser augmenta brusquement lorsqu'ils réalisèrent que cette technique permettait l'élaboration de films à composition complexe comme $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ou $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{4x}$ (des supraconducteurs à haute température critique, en anglais HTS), tout en maîtrisant avec précision leur composition.

A l'heure actuelle, les lasers sont devenus beaucoup plus performants par conséquent leur champ d'utilisation s'est largement ouvert et s'applique maintenant à différents domaines (chirurgie, biologie cellulaire, etc.)

De par la grande énergie cinétique fournie aux particules, les films sont en général cristallisés in situ (pas de recuit après dépôt nécessaire) et possèdent les mêmes propriétés que ceux réalisés par évaporation thermique à des températures de substrats très supérieures.

Autre avantage, la vitesse de croissance moyenne des films est modulable grâce à la fréquence des tirs (comprise généralement entre 1 et 100 Hz, actuellement sur certains lasers on peut atteindre des cadences de tir de l'ordre du kHz) ; l'épaisseur des couches minces dépendant uniquement du nombre de tirs laser (à énergie constante), il est possible d'obtenir des films dans des temps très réduits. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux divers phénomènes physiques intervenant dans les étapes du processus d'élaboration de film par ablation laser pulsé.

En effet, la PLD est une technique spécifique à l'élaboration de matériaux complexes et permet d'obtenir des couches minces d'excellente qualité (épitaxie) mais rentre également parfaitement dans le domaine de la réalisation d'hétérostructures.

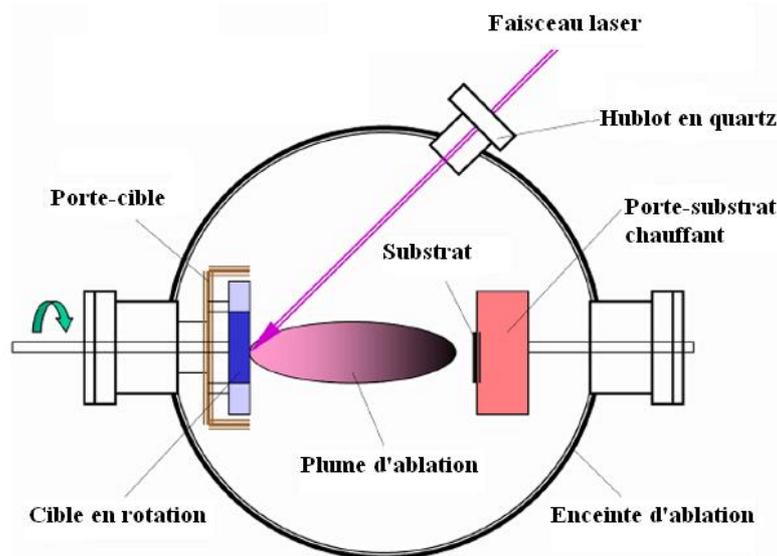


Figure 1 : schéma de principe de la PLD

2. Principe

Il existe deux régimes de processus différents :

(a) à faible fluence, la vapeur produite se comporte comme dans un milieu peu dense et le faisceau laser passe à travers sans être atténué.

(b) à forte fluence, la température de la vapeur est assez importante pour engendrer une excitation et une ionisation. La vapeur commence à absorber la radiation laser incidente, ce qui va démolir cette vapeur et former un plasma.

Dans le 1^{er} régime, les principaux processus physiques sont : la conduction thermique, la fusion et la vaporisation de la cible.

Dans le 2nd régime, la densité et la température du plasma laser peut être tellement élevée qu'un écrantage (ou une protection efficace) de la cible peut survenir durant l'impulsion laser. Les propriétés des procédés d'ablation laser dans ce cas sont fortement influencées par le couplage laser-plasma et la cinétique du plasma.

Les processus d'ablation laser dans le 1^{er} régime ont été analysé par Singh ², Miotello et Kelly ³⁻⁵ et Arnold ⁶. La plupart des travaux expérimentaux et théoriques relatent les interactions solide-laser en régime nanoseconde.

Récemment, des systèmes lasers avec des durées de pulses variant de quelques dizaines de femtosecondes à quelques centaines de picosecondes sont devenus courants. Ceci permet une analyse très détaillée de l'interaction laser-matière à différentes durées de pulses laser, en gardant les autres paramètres inchangés ⁷⁻¹⁰. En particulier Momma et al ¹¹ ont montré les caractéristiques de l'ablation à basse fluence de métaux dans 3 régimes différents (nano, pico, et femtoseconde).

Etant donné qu'aux petites échelles de temps (impulsion brève) la conduction thermique peut être négligée (en première approximation), la zone chauffée devient de l'ordre de celle de la longueur d'ablation α^{-1} (où α est le coefficient d'absorption de la cible solide). L'ablation laser femtoseconde et picoseconde a été au départ considérée comme une transition directe solide vapeur mais les mécanismes impliqués sont encore sujet à controverse.

Dans l'ablation laser nanoseconde de métaux, l'énergie laser absorbée commence par chauffer la cible jusqu'à son point de fusion puis jusqu'à la température de vaporisation. Dans ce cas, l'évaporation à lieu à partir du métal liquide, et la conduction de chaleur vers la cible solide est la principale source d'énergie perdue. Plusieurs auteurs dont Amoroso ¹² ont fait une analyse détaillée de l'interaction laser-matière en régime nanoseconde.

Concernant le processus d'ablation laser, il est généralement décomposé en quatre étapes :

- l'interaction photon-cible
- la formation du plasma
- l'expansion du plasma
- l'interaction plasma-substrat

2.1. L'interaction photon-cible

Elle dépend principalement des caractéristiques optiques (coefficient de réflexion R , coefficient d'absorption α) et thermiques (diffusivité thermique K) de la cible d'une part, et du laser utilisé (longueur d'onde λ , durée de l'impulsion τ et densité d'énergie ou fluence F) d'autre part. Lorsqu'on considère une onde électromagnétique incidente sur la surface d'une cible, par exemple un métal, une partie est réfléchiée par la surface et l'autre partie est absorbée par la cible. La valeur du coefficient de réflexion R dépend de la fréquence de l'onde électromagnétique, de la conductivité électrique du matériau et de son état surfacique.

L'absorption du rayonnement (longueur d'onde λ) par le matériau constituant la cible est généralement décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 \cdot (1-R) \cdot e^{-\alpha(\lambda)z}$$

$I(z)$: intensité de l'onde à la profondeur z

I_0 : intensité de l'onde incidente

L'épaisseur de la couche z_0 (cf. Figure 2) pénétrée par le rayonnement laser est caractérisée par l'équation suivante :

$$z_0 = \frac{1}{\alpha(\lambda)}$$

Soit K le coefficient de diffusion thermique de la cible ($K = \frac{K_{th}}{\rho C}$ où K_{th} est la conductivité thermique, ρ la masse volumique et C la capacité calorifique), l'épaisseur z_1 (cf. Figure 2) de la couche affectée thermiquement durant l'irradiation de la cible (durée de l'impulsion τ) peut être estimée par la relation suivante :

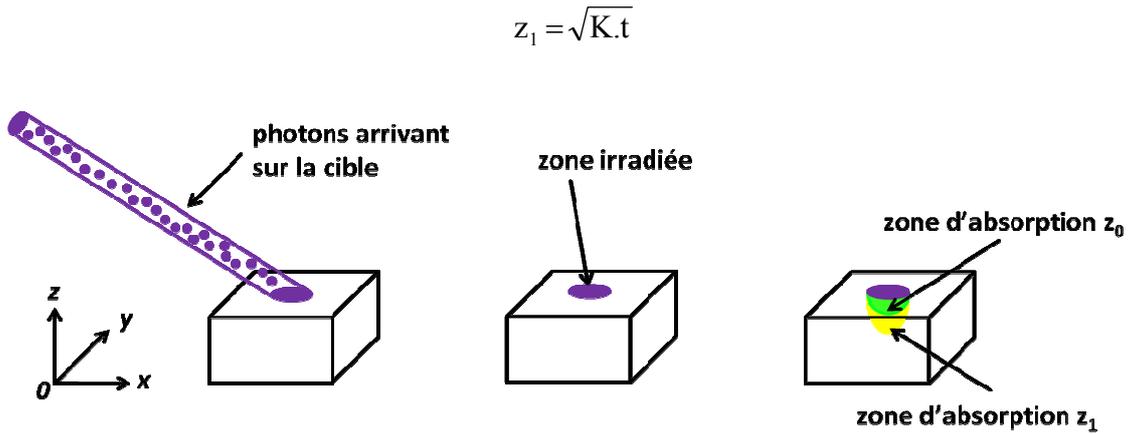


Figure 2 : schéma représentant l'interaction photon-cible, les billes représentant le flux de photons

Dans le cas d'une cible métallique, l'onde électromagnétique interagit avec une couche d'épaisseur z_0 et affecte une couche d'épaisseur z_1 . Par exemple pour une longueur d'onde $\lambda=532$ nm avec une impulsion laser d'une durée de 30 ns et pour une cible en titane ou en aluminium, z_1 vaut respectivement $0.86 \mu\text{m}$ ou $2.85 \mu\text{m}$ alors que z_0 ne vaut que quelques dizaines de nm dans les deux cas.

Par contre, dans le cas des matériaux diélectriques (polymères ou céramiques) pour lesquels le coefficient de diffusion thermique est nettement moins élevé, le front thermique n'a pas le temps de se propager dans la cible, z_1 est alors du même ordre que z_0 et la zone altérée par l'irradiation est approximativement la même que celle pénétrée par l'onde électromagnétique.

D'une façon très schématique l'irradiation d'une cible peut entraîner deux phénomènes extrêmes :

- soit une évaporation thermique
- soit une interaction photochimique

Dans la pratique, la situation rencontrée est fréquemment intermédiaire, on parle alors d'ablation laser.

Dans tous les cas, pour qu'il y ait une éjection de matière de la cible irradiée, il est nécessaire que la densité surfacique d'énergie soit supérieure à une valeur limite appelée fluence seuil F_{seuil} . La valeur de cette dernière dépend principalement des paramètres du laser (longueur d'onde et durée d'impulsion) et de la composition de la cible ; elle est généralement comprise entre 0.1 et 2 J/cm² pour les oxydes. Dans le cas du niobate de lithium, la fluence seuil se situe entre 0.4 et 0.5 J/cm² ^{13,14}. M. Eyett et al. ont montré que le seuil d'ablation est de l'ordre de 0.9 J/cm² à 308 nm pour le niobate de lithium ¹⁵. Cette valeur est bien évidemment supérieure à la valeur du seuil d'ionisation mesurable (~ 0.1 J/cm²).

2.1.1. Évaporation thermique de la cible

En considérant qu'il y a éjection de matière de la cible selon un processus purement thermique uniquement lorsque sa température de surface est supérieure à la température de vaporisation T_{vap} de l'élément de composition, on peut calculer, grâce à l'équation suivante, la valeur de l'intensité minimale ϕ_{seuil} du faisceau laser nécessaire pour l'éjection de particules de la cible :

$$\phi_{\text{seuil}} = (T_{\text{vap}} - T_0 / (2\alpha(K \cdot \tau)^{1/2})). \pi K_{\text{th}}$$

avec T_0 la température initiale de la surface de la cible, α le coefficient d'absorption, K le coefficient de diffusion thermique, K_{th} la conductivité thermique et τ la durée de l'impulsion laser. En multipliant ϕ_{seuil} par la durée d'impulsion du laser on obtient une estimation de la fluence seuil F_{seuil} .

Pour exemple, si on prend une cible de zinc et une durée d'impulsion τ de 23 ns, avec $T_{\text{vap}} = 1180\text{K}$, $T_0 = 293\text{K}$, $\alpha = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, $K_{\text{th}} = 116 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho = 7133 \text{ Kg.m}^{-3}$ et enfin la capacité calorifique $C = 25.1 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$, on obtient une valeur de l'intensité minimale ϕ_{seuil} du faisceau laser de $8.4 \cdot 10^6 \text{ W.m}^{-2}$ soit une fluence laser, pour $\tau = 23 \text{ ns}$, $F \approx 0.2 \text{ J/cm}^2$.

Dans le cas d'une évaporation thermique de la cible, l'énergie des photons du faisceau laser est très inférieure à l'énergie de liaison des atomes du matériau. Une fois que les photons sont absorbés par les électrons des atomes présents dans la cible, leur énergie est alors redistribuée sous forme d'agitation moléculaire. Par diffusion thermique, cette élévation de la température

affecte une couche d'épaisseur z_1 conduisant à la fusion puis à la vaporisation de la matière. D'une façon schématique, on considère que l'effet du rayonnement laser est équivalent à celui d'une source de chaleur en surface de la cible avec propagation d'un front thermique dans le matériau, l'éjection de la matière étant décrite par la propagation d'un front de vaporisation. Étant donné que ce type d'interaction photon-cible conduit à une vaporisation de la matière, ce phénomène dépendant bien évidemment de la pression de vapeur de chaque constituant de la cible, l'éjection de la totalité de la matière en résultant est non stœchiométrique. A la périphérie de ce front de vaporisation, la température est moins élevée, néanmoins elle est suffisante pour liquéfier la matière, il y a alors création d'un "bain fondu". Sous l'effet d'une pression de recul exercée au-dessus du "bain fondu" par l'onde de choc provoquée par l'expansion brutale du plasma, des gouttelettes de matériau en fusion peuvent être expulsées de la cible et se retrouver à la surface du substrat. Ce sont des particules sphériques de 1 à 10 μm de diamètre qui diminuent la qualité des films en dégradant la surface du dépôt. L'éjection des espèces par évaporation thermique est isotrope. La distribution spatiale des espèces suit une loi en $\cos^n(\theta)$ (où θ est l'angle entre la normale à la cible et la position considérée et n nombre compris entre 4 et 10) ¹⁶.

2.1.2. Mécanismes d'interaction laser-cible

On différencie trois mécanismes produisant ce type d'interaction :

a) l'énergie des photons est supérieure à l'énergie de liaison des atomes du matériau. Par conséquent l'absorption d'un photon entraîne l'excitation d'un électron à un niveau d'énergie situé au dessus de la limite de rupture de la liaison chimique entre les atomes ; il y a donc rupture de cette liaison chimique et dissociation du réseau cristallin. Ce processus est purement photochimique.

b) l'énergie du photon est inférieure à l'énergie de liaison des atomes ; l'énergie absorbée est alors redistribuée sous forme vibrationnelle aux atomes environnants. Ceci produit un échauffement brutal et localisé de la cible (ce phénomène se produit principalement lors de l'ablation de matériau possédant un coefficient de diffusion thermique faible). L'absorption successive de photons dans cette zone provoque une élévation importante de la température

conduisant à une décomposition thermique du matériau suivant les liaisons les plus faibles. Les températures ainsi atteintes sont très nettement supérieures aux températures de fusion et de vaporisation du matériau ce qui entraîne une éjection de matière sans ségrégation des espèces chimiques ; on parle alors d'ablation massive de la cible.

c) comme précédemment, l'énergie des photons n'est pas suffisante pour casser directement les liaisons chimiques mais l'absorption de plusieurs photons par un atome conduit à un processus de dissociation photochimique du réseau cristallin comme au paragraphe a).

Les phénomènes a) et c) ont en général des temps caractéristiques très brefs ($\ll 1$ ns) devant la durée de l'impulsion laser (à 23 ns) ce qui limite fortement la dissipation de l'énergie des photons par conduction thermique dans la cible.

Quel que soit le processus d'ablation de la cible, on assiste à une brutale augmentation de la pression locale dans la zone affectée par le rayonnement laser ; il s'ensuit alors une éjection brutale de la matière vers des régions où la pression locale est moindre. Le jet de particules est donc plus directif que lors d'une évaporation thermique de la cible ; la fonction de distribution des espèces à la surface du substrat suit une loi en $\cos^p(\theta)$ avec $6 < p < 12$ ¹⁷.

La diffusion dans la cible sous forme de chaleur d'une faible partie de l'énergie laser est inévitable. La taille du "bain fondu" en résultant est très nettement inférieure à celle obtenue par une impulsion laser longue (ms) dans le cas d'une évaporation thermique de la cible. La pression de recul exercée sur le "bain fondu" par l'onde de choc de la plume d'ablation entraîne une nouvelle fois une éjection de gouttelettes ; mais dans ce cas, leur nombre est beaucoup plus faible (dû principalement aux dimensions réduites du "bain fondu").

2.1.3. Intérêt d'un laser émettant dans l'ultraviolet

Pour limiter les effets thermiques, il est nécessaire d'utiliser un rayonnement de plus courte longueur d'onde possible. Dans notre cas, le laser excimère émettant à 193 nm, il faut que la niobate de lithium ait un coefficient d'absorption élevé à cette longueur d'onde. La courbe de transmission d'une couche mince de niobate de lithium en figure 3 montre qu'il ne transmet plus à partir de 250 nm, ce qui correspond à l'énergie de transition d'un électron de la bande

de valence à la bande de conduction ($E_{\text{gap}} = 4.92 \text{ eV}$). D Redfield et al. ¹⁸ ont donné pour le monocristal de niobate de lithium un coefficient d'absorption $\alpha = 280 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda=308 \text{ nm}$ (à la température ambiante). Ce coefficient a une forte dépendance avec la température. Ce phénomène n'est pas négligeable dans les processus d'ablation laser mettant en jeu une forte énergie. La rugosité de surface d'une cible polycristalline permet d'augmenter l'absorption ¹⁹.

Par comparaison, l'YBaCuO, a un coefficient d'absorption supérieur à 10^5 cm^{-1} pour la même longueur d'onde.

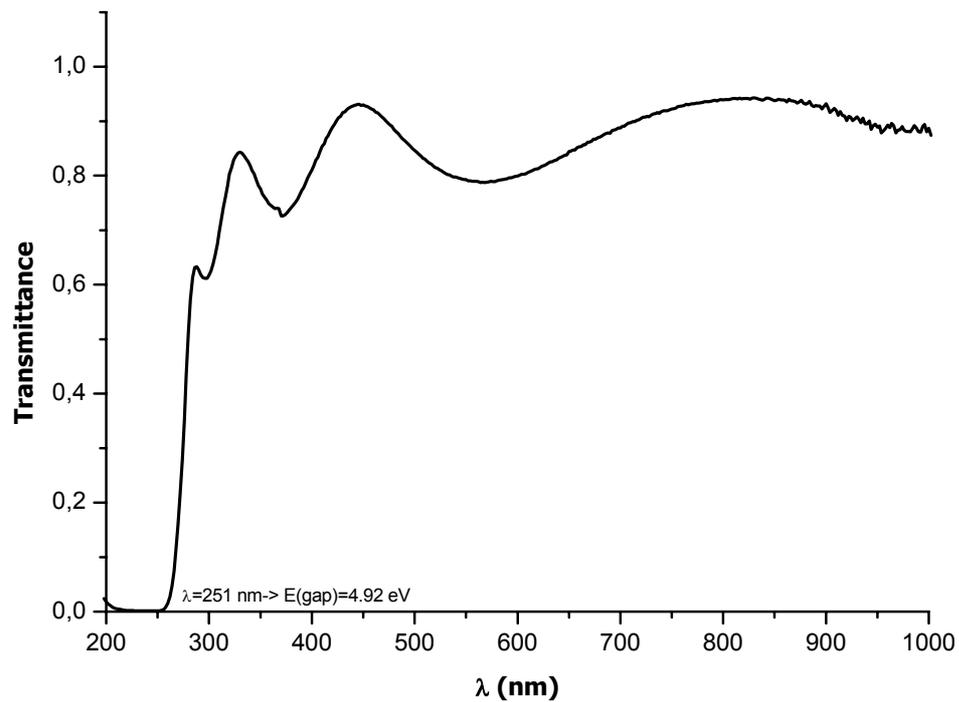


Figure 3 : courbe de transmission d'un échantillon de niobate de lithium d'épaisseur 200 nm réalisée par spectrophotomètre UV-Visible

2.2. Formation du plasma

Quel que soit le processus engendré par l'irradiation laser d'une cible, les particules éjectées restent d'abord confinées près de la surface de la cible dans une couche appelée couche de Knudsen (cf. Figure 4). Elle a, parallèlement à la cible, les mêmes dimensions que le spot

laser (en général rectangulaire ou carré avec une surface de 1 à 2 mm²). Son épaisseur est inférieure à quelques libres parcours moyens (classiquement de 1 à 10 μm). Elle est principalement composée d'atomes neutres mais on y trouve également des ions, des électrons, des agrégats et des gouttelettes de matériau de fusion.

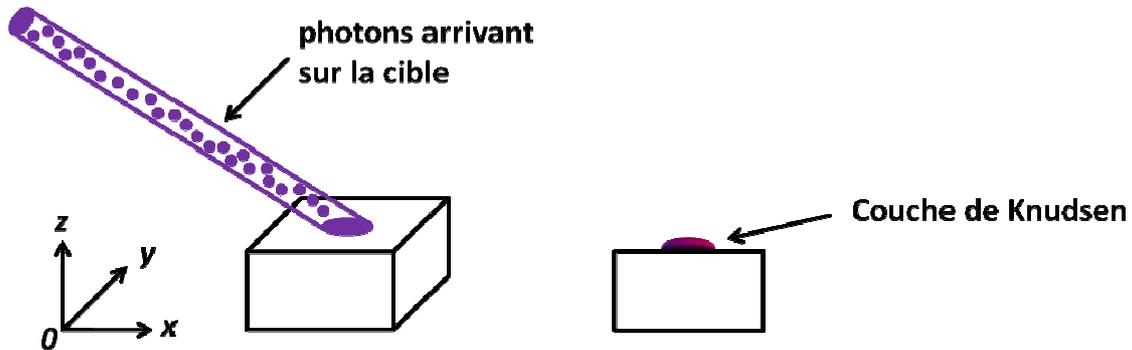
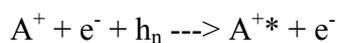
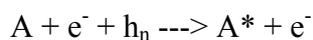


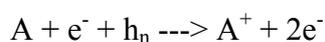
Figure 4 : schéma représentant la couche de Knudsen

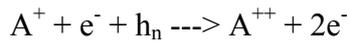
La forte densité de particules régnant dans la couche de Knudsen (10^{19} - 10^{20} cm⁻³) favorise les collisions entre les particules ce qui entraîne une thermalisation des espèces puis de la couche. L'ionisation des particules dans la couche de Knudsen s'effectue par collisions entre les particules mais également par absorption d'une partie du faisceau laser. En effet, le faisceau laser doit traverser la couche de Knudsen pour atteindre la cible (cf. Figure 3). Cette couche joue donc le rôle d'un "écran" pour la cible vis-à-vis du faisceau laser. Une partie des photons laser est absorbée par un processus dit de "Bremsstrahlung inverse": les atomes neutres A et les ions A⁺ présents dans la couche de Knudsen sont excités par collisions avec un électron, lui même excité par absorption d'un photon d'énergie h_n:



A* et A⁺* représentent les états excités des différentes particules.

Si l'énergie de ces électrons est suffisante, les atomes neutres peuvent passer d'un état excité à un état ionisé ; par conséquent les réactions précédentes deviennent :





A^+ et A^{++} représentent un atome ayant perdu respectivement un et deux électrons.

La quantité d'électrons dans la couche de Knudsen augmente donc fortement, tout comme la quantité d'ions. Ces électrons peuvent à leur tour absorber un photon et exciter un atome neutre et ainsi de suite : on parle alors d'avalanche électronique.

2.3. Expansion du plasma

Les plasmas créés par laser à impulsions possèdent une durée de vie courte après la fin de l'impulsion laser, de l'ordre de quelques μs . Au début de leur formation, ils sont en interaction constante avec le rayonnement laser puis à la fin de l'impulsion laser, l'expansion du plasma proprement dite commence.

Un plasma est composé de différents types d'espèces telles que :

- des atomes
- des molécules
- des ions
- des électrons
- des gouttelettes (et/ou agrégats)

Parfois des morceaux de cible viennent se déposer à la surface des films.

Pour des fluences de quelques joules par cm^2 , la température du plasma est de l'ordre de 10^4 K; les différentes particules présentes dans le plasma ont des vitesses initiales d'expansion comprises entre 10^3 et 10^4 m/s, elles ont par conséquent des énergies cinétiques comprises entre 10 et 100 eV.

Les gradients de pression existant dans l'enceinte de travail ont le rôle de forces motrices qui propulsent les particules. Ces gradients sont d'autant plus élevés dans une direction quelconque que la dimension de la couche de Knudsen dans cette direction est faible. La forme du plasma est liée à la forme de la couche de Knudsen et par conséquent à la forme du spot laser. L'épaisseur de la couche de Knudsen étant de quelques microns dans la direction

O_Z contre quelques millimètres dans les directions O_X et O_Y (cf. Figure 4), le gradient de concentration est plus important dans la direction O_Z que suivant les directions parallèles à la surface de la cible O_X et O_Y (cf. Figure 3); la vitesse des particules est donc plus élevée suivant O_Z ; l'expansion du plasma s'effectue principalement dans la direction perpendiculaire à la surface de la cible. Le plasma prend alors une forme allongée suivant O_Z (plume d'ablation).

Par ailleurs, suivant les directions O_X et O_Y , les vitesses d'expansion du plasma v_x et v_y , bien que très inférieures à v_z , sont également liées à la taille de l'impact laser. Si la dimension du "spot" est plus petite suivant O_Y que suivant O_X , le gradient de concentration est alors plus élevé suivant O_Y que suivant O_X ; par conséquent v_y est supérieure à v_x . Donc, parallèlement à la surface de la cible, le plasma a une forme ellipsoïdale avec le grand axe de l'ellipse dans la direction O_Y . La forme générale du plasma dépend des dimensions du spot laser alors que la distribution angulaire des particules dans le plasma est directement liée à la distribution angulaire des particules lors de leur éjection de la cible; elle dépend donc du type d'interaction photon-cible. Toutefois, quel que soit le type d'interaction photon-cible, un resserrement des trajectoires des particules autour de la normale à la surface de la cible est observé. Ce resserrement des trajectoires est une des conséquences des collisions entre les particules dans la couche de Knudsen.

Pour tenir compte de ce phénomène, R. Kelly et R. Dreyfus²⁰ proposent une distribution angulaire des particules dans le plasma en \cos^{p+3} , p correspondant à la valeur déterminée lors de l'éjection des particules de la cible ($p=1$ lors d'une évaporation thermique de la cible; $6 < p < 12$ lors d'une ablation photochimique de la cible).

Le resserrement des trajectoires autour de l'axe normal à la surface de la cible est d'autant plus important que le nombre de collisions subies par les particules dans le plasma est important. Lors de l'ablation d'une cible à plusieurs éléments, les particules subissant le plus grand nombre de collisions sont les particules les plus rapides, en l'occurrence les plus légères (voir ci-dessous); la densité des particules les plus légères est donc plus importante au centre du plasma qu'en périphérie. Toutefois, l'utilisation de fluences plus élevées lors de l'ablation de la cible réduit l'hétérogénéité de la composition du plasma.

Pendant les premières étapes de l'expansion du plasma, l'accélération des particules est très forte. La vitesse des particules augmente linéairement lorsqu'elles s'éloignent de la cible. Au-

delà d'une certaine distance (environ 1 mm), la pression dans la couche de Knudsen a beaucoup diminué ; le gradient de concentration des particules est donc plus faible. L'accélération des particules diminue jusqu'à ce que les particules atteignent une vitesse constante et propre à chaque type de particule. Pour estimer cette vitesse, on considère que les particules présentes dans la plume possèdent globalement la même énergie cinétique E_c à la sortie de la couche de Knudsen (les particules y subissent un grand nombre de collision qui entraîne la thermalisation des espèces puis de la couche de Knudsen) ainsi pour une particule de masse m , sa vitesse v est telle que:

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2$$

donc

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$$

La vitesse de chaque particule est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse. Les électrons sont les particules les plus légères. D'après l'équation ci-dessus, elles sont également les plus rapides. La plus forte densité d'électrons se trouve donc à l'avant de la plume d'ablation. Il apparaît ainsi dans le plasma un champ électrique qui permet aux ions de se déplacer plus rapidement que les atomes neutres (environ deux fois) malgré leur faible différence de masse. A l'inverse, les particules les plus lourdes, comme les molécules et les gouttelettes, sont les particules les plus lentes du plasma. Toutefois lors de l'utilisation d'une cible à plusieurs éléments, ce classement sommaire des vitesses des particules suivant leur état peut être modifié. En effet les particules dans un même état d'excitation possèdent des vitesses différentes si leurs masses atomiques sont différentes. Les atomes neutres dont la masse atomique est la plus faible sont plus rapides que les atomes neutres de masse atomique plus élevée. Ces atomes neutres de faibles masses atomiques peuvent être dans certains cas plus rapides que des ions de masses atomiques supérieures. L'expansion du plasma sous vide est adiabatique (sans échange de chaleur). Les particules parcourent librement plusieurs centimètres avant de rencontrer le substrat. Les seules pertes d'énergie sont dues à l'expansion de la plume, à un refroidissement radiatif et, éventuellement, à des réactions chimiques entre les différentes espèces de la plume.

Lorsqu'un gaz est introduit dans l'enceinte de travail, les particules éjectées de la cible sont ralenties par les phénomènes énumérés précédemment mais également par des collisions avec

les atomes du gaz. On assiste alors à un mouvement diffusif des particules. Le libre parcours moyen des particules s'en trouve modifié, il diminue pour passer de plusieurs dizaines de cm à 10^{-6} mbar à plusieurs μm à 1 mbar.

En pratique, la qualité des films obtenus dépend des conditions de croissance qui dans le cas d'oxydes comme LiNbO_3 nécessitent une atmosphère réactive d'oxygène sous pression contrôlée (classiquement de 10^{-6} à quelques mbar) pour corriger le déficit en oxygène provenant de processus complexes liés au transport des espèces en phase gazeuse dans le plasma suite à l'interaction photon-cible. Le gaz réactif (en général du dioxygène) introduit dans l'enceinte d'ablation permet non seulement de contrôler la stœchiométrie du dépôt par rapport à la teneur en oxygène mais également de favoriser la fixation sur la couche en croissance d'éléments volatils comme le lithium dans le cas du niobate de lithium LiNbO_3 (ou encore le plomb dans le cas de PbTiO_3 ^{21, 22}). L'oxygène de confinement et celui apporté par les produits d'ablation de la cible va en premier lieu influencer la stœchiométrie en oxygène du film obtenu mais aussi les conditions de croissance de la couche. Cas particulier, l'oxygène de confinement peut également influencer sur la structure et l'orientation cristalline d'une couche mince métallique en favorisant une croissance préférentielle selon des plans cristallographiques denses comme en témoignent les travaux sur la croissance de films minces de PT/MgO ²³.

L'oxygène incorporé dans la couche mince d'oxyde peut être issu de différentes étapes du processus d'ablation laser. On peut ainsi envisager différentes voies d'incorporation de l'oxygène :

- l'une traduisant une oxydation dite « statique » qui concerne d'une part la contribution de la phase de refroidissement survenant à la fin du processus d'ablation proprement dit et qui est généralement effectuée sous pression d'oxygène contrôlée. D'autre part, cela concerne l'incorporation de l'oxygène durant l'intervalle de temps entre deux impulsions laser successives.
- l'autre prend en compte des processus d'oxydation dite « dynamique » qui regroupe la part d'oxygène incorporée par réaction en phase gazeuse des espèces ablatées de la cible. Dans ce cas, on peut distinguer les espèces oxygénées issues directement de la cible de celles résultant de réaction d'échange avec le gaz réactif.

La figure 5 montre une image de la plume plasma à travers un hublot de l'enceinte d'ablation laser. La cible est disposée verticalement à gauche de la photographie. La zone très lumineuse près de la cible révèle une forte densité de particules excitées. Ici, le panache bleu-violet est provoqué par l'utilisation d'un laser UV à 193 nm.

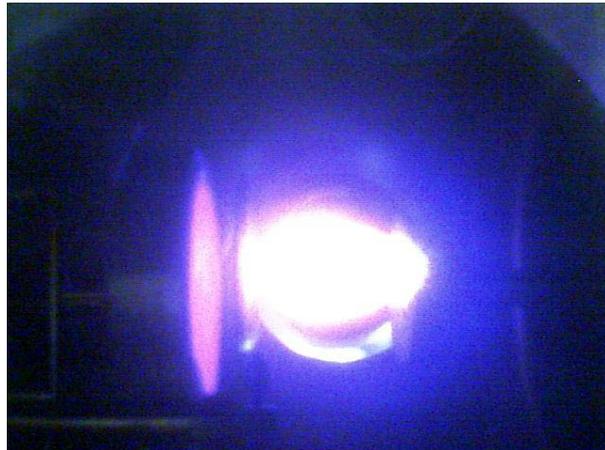


Figure 5 : plume d'ablation obtenue par un laser ArF à $\lambda=193$ nm
(Le substrat de saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est à gauche et la cible de LiNbO_3 est à droite)

2.4. Interaction plasma-substrat

Les caractéristiques des films (épaisseur, cristallinité, homogénéité de la composition...) dépendent des caractéristiques des espèces dans le plasma avant l'impact sur le substrat (état d'excitation, énergie cinétique, composition spatiale du plasma...) et du substrat utilisé (température, composition du substrat, cristallinité du substrat...).

Après un vol de quelques centimètres, les espèces du plasma arrivent en surface du substrat et forment ainsi une couche mince. Aux fluences élevées, la vitesse de croissance des films par ablation laser est très importante ; le flux de particules rejoignant le substrat par ablation laser est supérieur de plusieurs ordres de grandeur aux flux de particules créés par les techniques conventionnelles de dépôt telle que la MOCVD. Grâce à cette sursaturation à la surface du substrat, le nombre minimal d'atomes liés à partir duquel la croissance d'un agrégat est possible (nucleus critique) est généralement de l'ordre de l'unité.

Lors de l'élaboration de films minces par PLD, il peut être observé une nucléation bidimensionnelle des agrégats. Aux basses fluences le film croît par coalescence de petits agrégats ; en augmentant la fluence, on augmente la quantité de matière déposée et par conséquent le taux de recouvrement de la surface du substrat. Il se dépose alors des agrégats possédant des hauteurs différentes indiquant dans ce cas la présence de deux modes de croissance du film. A la nucléation par agrégats s'ajoute une croissance couche par couche au dessus de laquelle les agrégats croissent.

La mobilité des atomes à la surface du substrat est primordiale dans le processus de cristallisation des films. On caractérise cette mobilité des atomes par un coefficient de diffusion D . Ce coefficient de diffusion est généralement défini de la façon suivante :

$$D = a_0^2 \cdot \nu \cdot e^{-\left(\frac{E_d}{E_t}\right)} \quad 24$$

Les paramètres qui interviennent dans l'expression de D sont : la fréquence de vibration ν des atomes à la surface, la distance a_0 entre deux sites d'adsorption, l'énergie d'activation E_d pour la diffusion et l'énergie thermique E_t fournie par le chauffage du substrat ($E_t = kT_s$; T_s la température de la surface du substrat et k la constante de Boltzmann). En augmentant la température du substrat T_s on augmente la mobilité des atomes à sa surface. Ils peuvent ainsi entrer en collision avec d'autres atomes adsorbés ou bien se déplacer de site en site jusqu'à trouver un site de nucléation préférentielle. ²⁵

Toutefois un chauffage du substrat trop élevé et donc une trop grande agitation thermique peut entraîner une évaporation des éléments les plus volatils. Un excès de chauffage peut donc provoquer une perte de stœchiométrie qui peut être compensée par un ajustement de la pression d'oxygène pour fixer les espèces volatiles.

En général, la température du substrat nécessaire à la cristallisation d'un film mince est moins élevée pour un film élaboré par PLD que pour un film élaboré par une technique plus traditionnelle (exemple : la pulvérisation cathodique). L'énergie cinétique des particules joue donc un rôle dans la croissance des films ²⁶. Dans le plasma, les particules les plus énergétiques sont les ions. Ces derniers sont également les particules les plus rapides du plasma (après les électrons), par conséquent ce sont les premières particules qui rejoignent le substrat. Grâce à leur énergie cinétique élevée (quelques keV) les ions percutent la surface du

substrat et y créent des défauts ; ces derniers sont autant de nouveaux sites de nucléation et favorisent bien évidemment la croissance du film. Mais une fois que la surface du substrat est entièrement recouverte, ces ions peuvent pénétrer dans les premières couches du film et ainsi créer des défauts dans le dépôt ²⁷.

Une deuxième conséquence de ces chocs ions-substrat est l'échauffement local de la surface du substrat. Pour les faibles fluences (F de l'ordre de 2.5 J/cm^2), la densité d'ions rejoignant le substrat n'est pas suffisamment élevée pour chauffer globalement la surface du substrat. Par contre aux hautes fluences (F de l'ordre de 50 J/cm^2), la densité d'ions est plus élevée ; un échauffement local se produit ce qui augmente "artificiellement" le coefficient de diffusion des atomes à la surface du substrat ²⁸.

Quant à la proportion d'ions présents dans le plasma au moment de l'impact sur le substrat, elle dépend de la fluence utilisée lors de l'ablation de la cible. Pour des fluences proches du seuil d'ablation, les ions représentent moins d'1% de la matière totale rejoignant le substrat (de 0.01% à 1%). Cette proportion a été calculée par Dieleman et al. lors de l'ablation d'une cible de cuivre par un laser exciplex KrF (248 nm; durée de l'impulsion $\tau=30 \text{ ns}$) avec une fluence proche du seuil d'ablation (fluence utilisée 3 J/cm^2 , seuil d'ablation 1.45 J/cm^2) et un substrat à 40 mm de la cible ²⁹. Par ailleurs, dans des conditions similaires de dépôt mais en utilisant une cible YBaCuO, la proportion fut estimée à 20 ppm ³⁰. En passant d'une fluence de 3 à 4 J/cm^2 , le degré d'ionisation est multiplié par un facteur 20. Aux très hautes fluences ($>15 \text{ J/cm}^2$), la proportion d'ions dans le plasma atteint les valeurs maximales de 50 % ou 70 % selon que la longueur d'onde des photons utilisés est de 308 nm ou de $10.6 \mu\text{m}$.

Indépendamment de l'énergie cinétique des particules, l'état du substrat peut favoriser la croissance d'un film mince. En effet si la face cristallographique du substrat recevant les particules possède des distances atomiques et une symétrie proche de celle du film (désaccord paramétrique de quelques %), il peut y avoir épitaxie du dépôt. Dans le cas contraire, des déformations peuvent être engendrées dans la structure cristallographique du film et réduire sa qualité.

La forme générale du dépôt est identique à celle du plasma dans le plan parallèle au substrat. Si l'impact laser est rectangulaire, le plasma a, parallèlement à la surface de la cible, une forme ellipsoïdale et donc le film possède également une symétrie ellipsoïdale (cf. Figure 6).

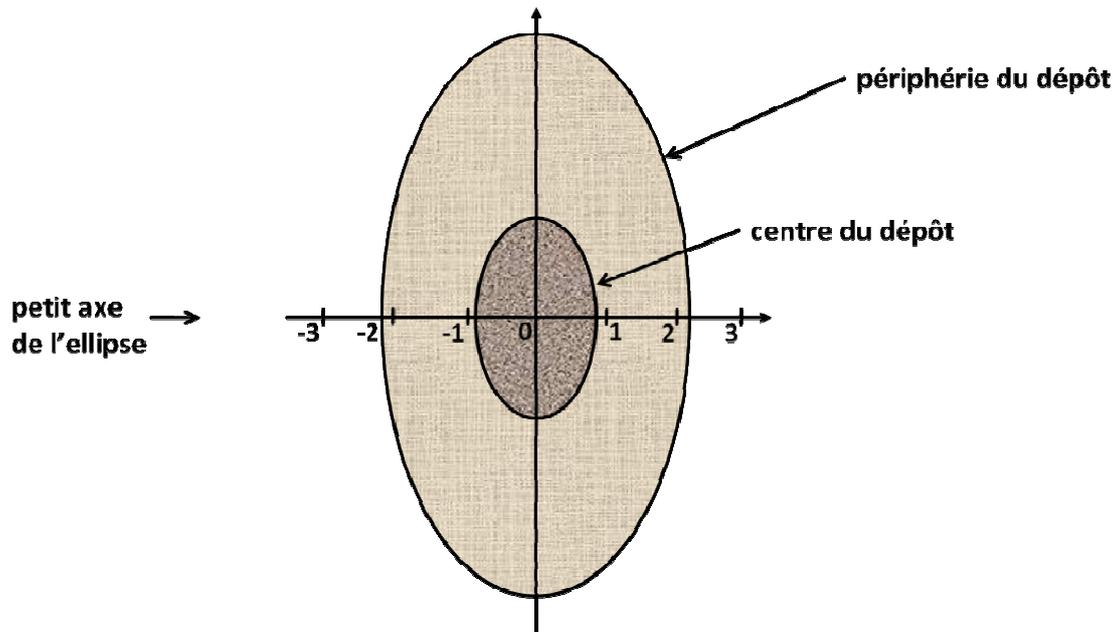


Figure 6 : forme générale des dépôts obtenue à partir d'un "spot" laser rectangulaire

Le profil d'épaisseur du film correspond à la projection du plasma sur le substrat. La distribution angulaire du film suit donc la distribution angulaire des particules dans le plasma. L'épaisseur des films suit une loi en $\cos^{p+3}\theta$ avec p compris entre 6 et 12 dans le cas d'une ablation de la cible ¹⁷. Dans les bâtis d'ablation traditionnels comme le notre, la surface du film homogène en épaisseur et en composition est assez limitée, elle est en général de l'ordre du cm^2 . Les substrats de 1 cm^2 sont donc particulièrement adaptés pour des dépôts par ablation laser pulsé. Ci-dessous sont résumés les avantages et les inconvénients de la technique PLD (Tableau 1) :

Avantages de la PLD	Limites de la PLD
<ul style="list-style-type: none"> • L'adhérence • La microdensité (densité locale) • La microstructure • Orientation cristalline observée • Méthode universelle 	<ul style="list-style-type: none"> • L'optique (montage du laser à la cible) • Les hublots (étanchéité) • La surface limitée du dépôt • Les gouttelettes

Tableau 1 : avantage et inconvénients de la technique PLD

3. Croissance du film mince

Les espèces arrivent alors à la surface de l'échantillon avec une énergie de l'ordre de 10 à 100 eV. La température généralement élevée du substrat et leur énergie leur confèrent une forte mobilité de surface pour rejoindre les sites de nucléation puis leur site de croissance. Ce processus permet une croissance épitaxiale des films obtenus par ablation laser pulsé. Les étapes successives mises en jeu dans le processus de croissance de films minces sont les suivantes (cf. Figure 7) :

- arrivée sur le substrat avec éventuellement une ré-évaporation
- formation d'un nucleus puis de nuclei
- diffusion sur la surface
- formation d'un cluster
- réaction cluster-espèces nouvelles et éventuellement ré-évaporation du cluster
- dissociation du cluster

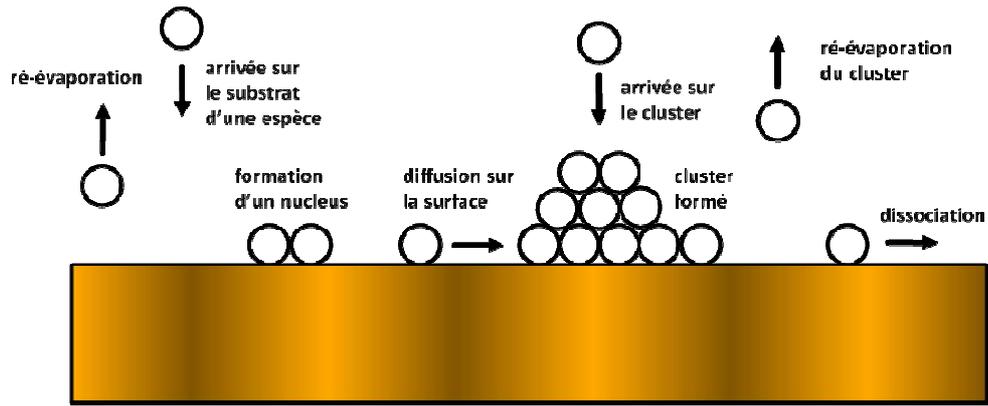


Figure 7 : processus de croissance de film mince ³¹

Modes de croissance

La qualité cristalline des films minces réalisés par PLD est sans doute due à la composition du plasma ³² (espèces ionisées, agrégats, atomes éjectés avec une énergie cinétique élevée sous certaines conditions de pression de gaz ambiant) et surtout avec une forte sursaturation au niveau du substrat, limitée dans un temps très court (lié à la fréquence du laser et la durée de l'impulsion laser). Entre deux pulses, les espèces rejoignent leur site de croissance ³³.

3 modèles associés à la croissance de films minces en phase vapeur sont généralement présentés (cf. Figure 8) :

- a) Volmer-Weber (3D)
- b) Franck van de Merwe ³⁴ (2D)
- c) Stanski-Krastanov (2D-3D)

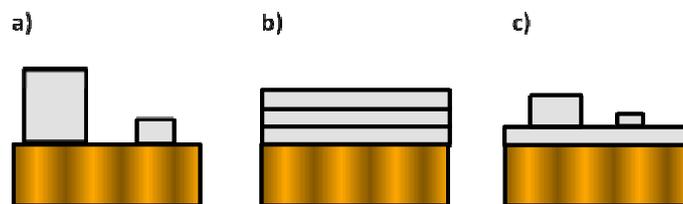


Figure 8 : les trois modes de croissance de couches minces ³¹

Le mode de croissance du film dépendra des différents termes d'énergie libre du système à savoir γ_s , γ_ϕ et γ_{sf} , respectivement l'énergie libre par unité de surface du substrat-vidé, du film-vidé et du substrat-film :

- si $\gamma_s > \gamma_f + \gamma_{sf}$ alors la croissance se fera selon le modèle de Franck van de Merwe
- si $\gamma_s < \gamma_f + \gamma_{sf}$ alors la croissance se fera selon le modèle de Volmer-Weber

Dans le cas particulier où les termes γ_s et γ_{sf} deviennent dépendants de l'épaisseur, la croissance peut se modifier. En fait, par ajout d'énergie élastique, on change de mode de croissance pour passer d'une croissance 2D à une croissance de type 3D (l'épaisseur étant le troisième paramètre), cette croissance se fera selon le modèle intermédiaire de Stanski-Krastanov.

Généralement, les croissances effectuées par ablation laser sont des hétéroépitaxies, c'est-à-dire que le matériau déposé est différent du substrat ce qui est le cas pour les dépôts de niobate de lithium sur saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce cas de figure entraîne une différence importante dans les énergies de surface des deux matériaux et une croissance du type 3D est souvent observée. Ceci a été démontré par V. Craciun et al. lors de l'élaboration de couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ sur silicium³⁵.

4. Partie expérimentale : dispositif de dépôt de films minces

4.1. Choix du laser

L'objectif fixé en préambule de la thèse est la réalisation de films minces de niobate de lithium. La principale difficulté pour l'élaboration de ces matériaux en couches minces est liée au fait que le lithium et le niobium possèdent des températures d'ébullition très différentes. En ajustant les conditions de croissance (fluence, température du substrat, pression d'oxygène, etc.) il est possible d'induire un transfert stœchiométrique des atomes de lithium et des atomes de niobium de la cible.

Le but de nos manipulations est d'obtenir, par ailleurs des films de très bonne qualité optique (rugosité faible, pertes optiques basses (< 1 dB/cm), coefficients EO élevés) afin de les intégrer dans des dispositifs actifs (modulateurs électrooptiques) et permettre ainsi une augmentation dans les performances de transfert d'information (tension de commande diminuant d'un facteur 10, bande passante augmentée). Rappelons que pour favoriser une éjection stœchiométrique des éléments composant la cible le laser doit pouvoir émettre des photons très énergétiques et donc possédant une longueur d'onde courte de façon à casser les liaisons chimiques et à faciliter l'absorption de l'énergie par le matériau cible. Pour le niobate de lithium les longueurs d'onde les plus adaptées sont inférieures à 250 nm (cf. Figure 3).

Nous avons à cet effet utilisé un laser à impulsions exciplex LAMBDA PHYSICS LPX 220i. Le mélange utilisé est constitué d'argon et de fluor. Les décharges électriques successives provoquées dans la cavité laser permettent la création de molécules ArF ; or ces molécules n'existent que dans un état excité ; leur désexcitation, suivie par conséquent de leur dissociation s'accompagne de l'émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda = 193$ nm. Le laser est de puissance moyenne maximale de 20W. L'énergie en sortie peut être de 1J/pulse. L'impulsion peut varier de 10 à 50 ns. Le choix de cette longueur d'onde et donc du gaz utilisé est un compromis entre la nécessité d'être suffisamment loin dans l'UV pour limiter la formation de gouttelettes lors du dépôt³⁶ et un apport suffisant d'énergie du faisceau laser de la source à l'enceinte d'ablation (peu d'absorption dans l'air). Les caractéristiques de l'émission utilisée, photon UV ($\lambda=193$ nm), impulsion courte (23 ns) et énergie maximale en sortie laser (450 mJ), répondent aux critères recherchés.

Les conditions expérimentales d'utilisation de ce laser sont les suivantes :

- fluence de 0,1 à 10 J/cm² (mesurée par un calorimètre de type GENTEC 500LUV)
- fréquence de tir de 1 à 20 Hz
- "spot" laser de forme rectangulaire (20 mm x 6 mm) en sortie laser
- surface de l'impact laser de 1 à 2 mm²
- nombre de tirs de 20000 à 35000 par dépôt

4.2. Montage expérimental

Le montage expérimental se trouve au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) à l'Université Paul Verlaine de Metz. La figure 9 est une image du montage utilisé.

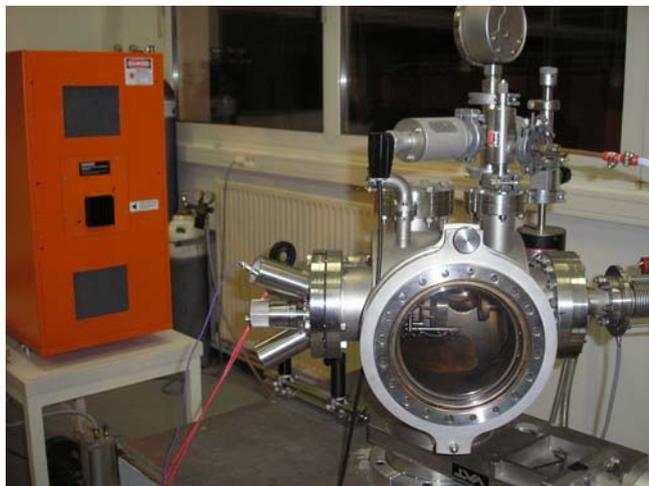


Figure 9 : dispositif expérimental d'ablation laser

Le corps de l'enceinte est un cylindre de 20 cm de longueur pour 20 cm de diamètre. Sur celui-ci sont greffés les éléments permettant le chauffage, l'introduction et le contrôle de la pression du gaz et l'arrivée du laser focalisé sur la cible à travers un hublot en quartz. L'herméticité des différentes parties est assurée par un joint viton sauf pour la partie où repose le porte-substrat, celle-ci étant isolée par un joint en caoutchouc.

En sortie du laser, le faisceau traverse un diaphragme ; de cette façon on ne conserve que sa partie centrale c'est-à-dire la fraction la plus homogène en énergie. Avant de pénétrer à l'intérieur de l'enceinte d'ablation, une lentille convergente (200 mm de distance focale) focalise le faisceau laser sur la cible sous une incidence de 45°. La cible tourne (33 tours/min) afin de ne pas irradier la même zone. Le substrat placé en face de la cible à 4.9 cm reçoit une partie des particules en vol. Il est chauffé à l'aide d'un porte-substrat chauffant dont la gamme de températures s'étend de 30 à 800°C. Ce dispositif permet également l'élaboration de films sous une atmosphère gazeuse ; pour ce faire on isole de l'enceinte la pompe turbomoléculaire par une vanne ; on ouvre légèrement la vanne tiroir pour permettre un pompage différentiel puis une microfuite pour introduire un gaz dans l'enceinte de travail et ainsi renouveler le gaz.

Le vide relatif est réalisé à l'aide d'une pompe primaire à palettes de type EDWARDS 18 (133 l/min) jusqu'à obtenir une pression de 10^{-2} mbar. Le vide poussé est obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire ALCATEL 40-30 (type 5400) jusqu'à 10^{-6} mbar en une durée de 4 à 5 heures. Son alimentation est de type ALCATEL CFF 450 TURBO.

Pour le contrôle de la pression au sein de l'enceinte d'ablation, nous disposons d'une jauge MKS BARATRON. Celle-ci permet d'effectuer des mesures de la pression atmosphérique jusqu'à 10^{-3} mbar par un lecteur numérique MKS Instruments LAF 240. Une jauge CF2P ALCATEL permet d'effectuer des mesures de 10^{-2} jusqu'à 10^{-10} mbar. Cette jauge est reliée à un lecteur de pression à aiguille de type ALCATEL FA 101.

Un processus d'introduction de gaz offre la possibilité de travailler sous atmosphère contrôlée (en dioxygène pour l'étude qui nous concerne). Le dispositif est de type ALCATEL.

Le porte-cible en acier est animé d'une rotation continue assurée par un moteur alimenté par un générateur (MAXON DC MOTOR). Le mouvement peut uniquement être réglé en z (translation sur l'axe du moteur). La vitesse de rotation est ajustée en faisant varier la tension appliquée au moteur. Ce système de rotation permet d'ablater la cible sur une surface circulaire et permet ainsi d'éviter la cratérisation de la cible et par conséquent une ablation moins efficace.

Une résistance chauffante en platine est intégrée à la partie en inconel sur laquelle est collé le substrat. La température du porte-substrat au sein de l'enceinte d'ablation est fonction de l'intensité délivrée par le générateur électrique stabilisé de type AL823. Les valeurs de la tension et de l'intensité à appliquer pour avoir la température adéquate sont déduites du tableau de température du thermocouple chromel-alumel. Ce dernier est positionné sur le côté de la partie en inconel.

Au cours de ces trois années de travaux de thèse, la résistance chauffante a été remplacée une fois alors que les cosses du système de chauffage ont fait l'objet de plusieurs changements.

4.3. Poudres et cibles

Les cibles polycristallines utilisées lors de cette étude ont été préparées dans un premier temps par nous-mêmes. Dans un second temps, pour améliorer la qualité des dépôts, nous avons utilisé des cibles monocristallines délivrées par la société PRAXAIR. Ces cibles font 2.5 cm de diamètre pour 5 mm d'épaisseur. Elles sont orientées (01.0).

Fabrication des cibles

Le protocole pour la fabrication des cibles polycristallines de LiNbO_3 est le suivant :

- Broyage du mélange Li_2CO_3 et Nb_2O_5 (proportion molaire 1 :1) dans l'acétone pendant 2h et séchage à l'étuve
- Incorporation de quelques gouttes du mélange plastifiant liant (polyéthylène glycol et alcool polyvinylique)
- Pressage uniaxial (100 MPa)
- Frittage à l'air à 1100-1150°C pendant 4h

On obtient ainsi des pastilles de 10 mm de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur.

4.4. Substrats

Différents substrats ont été utilisés au cours de cette étude :

- silicium (100) et (111)
- saphir (00.1) et (11.0) (saphir c-cut et r-cut)
- $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ avec une épaisseur de SiO_2 de 300 nm

Les substrats de silicium ont tous été nettoyés suivant une procédure en trois étapes :

1) bain à ultrasons de 15 min dans de l'acétone (99.8 %) afin de dégraisser la surface de l'échantillon.

2) bain à ultrasons (pour une augmentation de l'efficacité des solutions sur la surface de l'échantillon) de 15 min dans de l'éthanol (99.9 %) pour éliminer le plus gros des impuretés se trouvant à la surface de l'échantillon.

Le nettoyage final des substrats avant collage sur le porte-substrat chauffant est réalisé à l'aide d'une bombe à air sec. Les différents substrats sur lesquels se condensent les particules du plasma sont nettoyés par nos soins et nous effectuons un contrôle rigoureux de la fluence et de la température du substrat durant les dépôts grâce à l'étalonnage d'un calorimètre et à la mise en place d'un thermocouple chromel-alumel derrière le substrat.

La figure 10 est une image réalisée par microscopie à force atomique AFM d'une surface de saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nettoyée par la procédure décrite précédemment. On constate que la surface est propre et très plane (RMS < 0.5 nm).

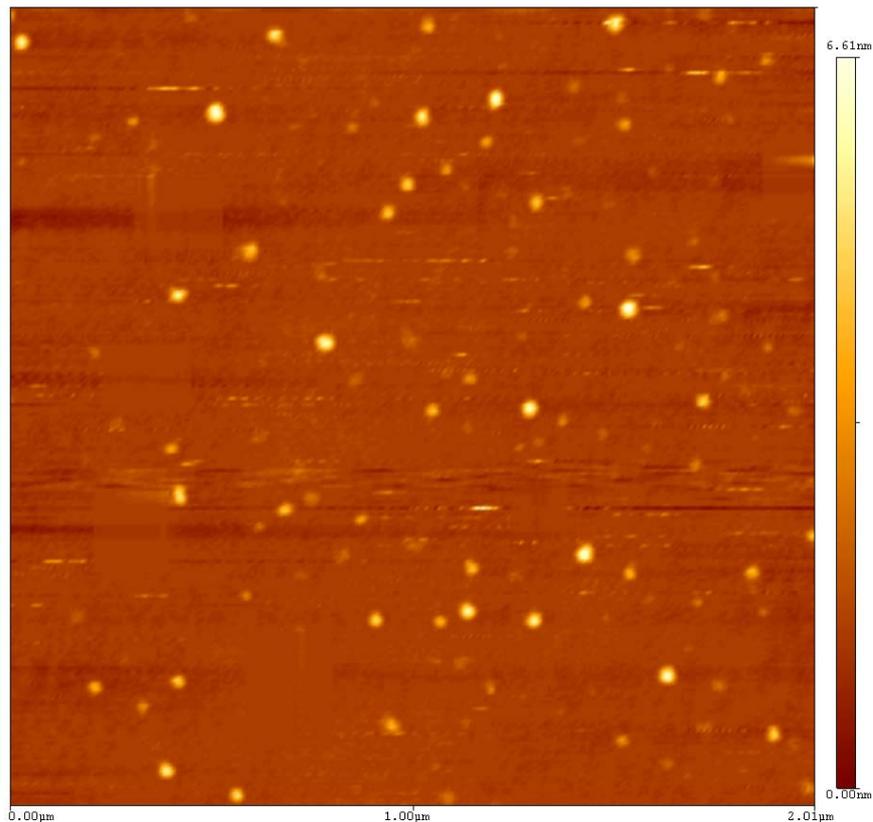


Figure 10 : image AFM de la surface d'un substrat de saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $R_{\text{rms}}=0,4$ nm

Des essais de faisabilité ont d'abord été réalisés pour une cible donnée sur Si orienté (100) à température ambiante et à une pression $P=10^{-6}$ mbar pour observer la forme de la plume, sa luminosité mais aussi les cratères formés par le laser sur la cible afin de vérifier l'homogénéité du laser (présence ou non de points chauds).

4.5. Protocole de réalisation des couches minces

Avant la réalisation d'un dépôt de couches minces, un nettoyage du substrat doit être réalisé selon la procédure décrite dans le § 4.4. Avant toute manipulation, il est impératif de vérifier l'état de propreté de l'enceinte d'ablation sous peine d'un éventuel relargage durant le dépôt, d'espèces imprégnant l'intérieur de l'enceinte sur le substrat. Dans le cas contraire, il faut procéder à une aspiration à sec de l'intérieur de l'enceinte et si nécessaire à un nettoyage par papier imbibé à l'acide nitrique HNO_3 dilué, à l'eau, à l'éthanol et finalement à un dernier passage à l'acétone.

On procède ensuite à la mise sous vide pendant quelques heures pour finalement remettre l'enceinte sous atmosphère. On dépose alors le substrat sur le porte-substrat chauffant par un collage avec de la laque d'argent préalablement diluée avec de l'isobutyl-acétate de façon à former une pâte fluide. On colle de la même façon la marche s'il est nécessaire d'avoir un dépôt avec une marche. Elle doit être collée de façon délicate pour former un espace de couverture de 1 à 2 mm sur le substrat.

Pendant le chauffage léger du substrat ($< 50^\circ\text{C}$) à l'aide du générateur de courant, le laser est mis en fonctionnement pendant quelques minutes afin de stabiliser l'énergie de chaque tir laser. Ensuite, après avoir fixé une plaque de silicium sur le porte-cible, plaque éventuellement recouverte de PMMA pour une meilleure estimation de la surface irradiée, on procède à 10 tirs laser et on étudie les impacts provoqués au microscope optique en disposant un tamis de 50 mesh en cuivre afin de vérifier l'échelle de mesure. La focalisation du laser peut bien évidemment être modulée par la translation de la lentille convergente sur l'axe laser-cible. Après relevé des dimensions des impacts, on contrôle la fluence du laser à l'aide d'un calorimètre de type GENTEC 500LUV en le disposant à la même distance que le substrat pour avoir la même surface irradiée. Une valeur moyenne est obtenue en utilisant la

moyenne de 20 tirs laser au minimum. On modifie éventuellement l'énergie de sortie laser en fonction de la fluence souhaitée.

La prochaine étape consiste à fixer la cible sur le porte-cible en prêtant attention au fait que la surface de la cible doit être bien parallèle au substrat pour éviter que la plume soit inclinée et ne soit donc plus perpendiculaire à la surface du substrat. Après vérification de la rotation de la cible, on procède à la fermeture de l'enceinte d'ablation. La vanne tiroir est alors ouverte afin de procéder à la mise sous vide de l'enceinte.

Lorsque le vide obtenu est proche de 10^{-6} mbar, la jauge ALCATEL est éteinte pour « étrangler » la vanne tiroir et procéder à l'introduction progressive de l'atmosphère gazeuse, le dioxygène. Une montée progressive de la température du porte-substrat chauffant est réalisée à l'aide du générateur de courant jusqu'à la température souhaitée qui elle est généralement de 650°C . Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un thermocouple Alumel-Chromel (précision de $\pm 3^{\circ}\text{C}$) situé derrière le substrat.

Lorsque les conditions de dépôt, à savoir la pression, la température et la fluence, sont acceptables, on procède à la pré-ablation de la cible pendant 10 minutes (durée conseillée pour les oxydes) en ayant veillé à disposer le cache devant le substrat. Une fois cette durée écoulée, le cache est basculé pour commencer la phase de dépôt.

Une fois le dépôt terminé, le laser est arrêté, le cache est rebasculé et l'alimentation est coupée progressivement ou en une fois. On peut procéder à un refroidissement sous atmosphère d'oxygène ou sous vide, les deux méthodes donnant les mêmes résultats. Une fois que la température est inférieure à 150°C , la vanne tiroir est complètement fermée et l'arrêt de la pompe turbomoléculaire est enclenché puis quelques minutes plus tard celui de la pompe primaire. La durée de refroidissement est classiquement de 2 heures. Le dispositif d'ablation peut alors être remis à l'air et on peut retirer le dépôt réalisé. La durée totale d'une expérience PLD peut varier entre 7 et 9 heures, elle est bien évidemment tributaire du temps de dépôt qui varie généralement entre 1 et 2 heures.

Les difficultés rencontrées dans la réalisation de bonnes couches minces concernent principalement la cratérisation de la cible. En effet, si celle-ci n'est pas contrôlée, elle entraîne une vitesse de dépôt réduite voire l'émission de particules et de plus de gouttelettes à la surface de la couche mince entraînant ainsi une mauvaise qualité de surface. Pour éviter cela,

deux solutions sont envisagées : d'une part, durant la durée de dépôt, veiller à ce que le sillon d'ablation ait un diamètre assez large et d'autre part changer de sillon à chaque nouveau dépôt. La stabilité du laser (remplissage du mélange argon-fluor à vérifier) et de l'arrivée de dioxygène par la vis micrométrique demandent une attention particulière, dans le cas contraire, il peut y avoir des problèmes de reproductibilité.

5. Conclusions

Le dispositif expérimental que nous avons mis en place permet l'élaboration de films sous vide ou sous atmosphère gazeuse. Nous avons choisi un laser exciplex ArF ($\lambda=193$ nm) d'une durée d'impulsion de 23 ns pour obtenir une ablation de la cible avec une éjection de particules solides limitées. Il favorise aussi une éjection stœchiométrique des éléments de la cible (ajustement parfois nécessaire avec apport de gaz). Nous pouvons également noter l'importance de l'énergie cinétique des particules dans le plasma pour la cristallisation des films et de ce fait l'importance de la fluence du laser utilisée. Par ailleurs, il peut exister des fluctuations de composition de la plume plasma dues à des variations des conditions de pression, de température et de fluence durant la durée de dépôt qui peuvent également réduire la qualité des films.

Enfin, la nature et la température du substrat s'avèrent également primordiales pour l'obtention de dépôts aux propriétés cristallines requises (cristallinité, orientation des cristallites, etc.). Leurs caractéristiques morphostructurales sont étudiées grâce notamment à la diffraction de rayons X, la technique RBS et la microscopie à force atomique AFM. Ces études seront abordées dans le 4^{ème} chapitre. Pour la réalisation de guides d'ondes optiques, l'obtention de couches minces avec les propriétés morphostructurales et optiques attendues est nécessaire. En effet, la qualité du guide d'onde sera sensible à la rugosité et à la qualité de surface de nos dépôts.

Références

1. H. M. Smith and A. F. Turner, *Appl. Opt.* **4**, 147 (1965).
2. R. K. Singh, "Target ablation characteristics during pulsed laser deposition of thin films," *Journal of Non-Crystalline Solids* **178**, 199-209 (1994).
3. A. Miotello and R. Kelly, "On the origin of the different velocity peaks of particles sputtered from surfaces by laser pulses or charged-particle beams," *Applied Surface Science* **138-139**, 44-51 (1999).
4. R. Kelly and A. Miotello, "A new approach to thermal-spike sputtering with ions and laser pulses," *Materials Science and Engineering A* **253**(1-2), 178-193 (1998).
5. R. Kelly and A. Miotello, "On the role of thermal processes in sputtering and composition changes due to ions or laser pulses," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **141**(1-4), 49-60 (1998).
6. N. Arnold, B. Luk'yanchuk, and N. Bityurin, "A fast quantitative modelling of ns laser ablation based on non-stationary averaging technique," *Applied Surface Science* **127-129**, 184-192 (1998).
7. C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tunnermann, H. Welling, and B. Wellegehausen, "Short-pulse laser ablation of solid targets," *Optics Communications* **129**(1-2), 134-142 (1996).
8. P. Simon and J. Ihlemann, "Ablation of submicron structures on metals and semiconductors by femtosecond UV-laser pulses," *Applied Surface Science* **109-110**, 25-29 (1997).
9. T. W. Trelenberg, L. N. Dinh, B. C. Stuart, and M. Balooch, "Femtosecond pulsed laser ablation of metal alloy and semiconductor targets," *Applied Surface Science* **229**(1-4), 268-274 (2004).
10. T. W. Trelenberg, L. N. Dinh, C. K. Saw, B. C. Stuart, and M. Balooch, "Femtosecond pulsed laser ablation of GaAs," *Applied Surface Science* **221**(1-4), 364-369 (2004).
11. C. Momma, S. Nolte, B. N. Chichkov, F. v. Alvensleben, and A. Tunnermann, "Precise laser ablation with ultrashort pulses," *Applied Surface Science* **109-110**, 15-19 (1997).
12. S. Amoruso, "Modelling of laser produced plasma and time-of-flight experiments in UV laser ablation of aluminium targets," *Applied Surface Science* **138-139**, 292-298 (1999).
13. J. A. Chaos, A. Perea, J. Gonzalo, R. W. Dreyfus, C. N. Afonso, and J. Perriere, "Ambient gas effects during the growth of lithium niobate films by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science* **154-155**, 473-477 (2000).
14. R. S. Klein, G. E. Kugel, A. Maillard, K. Polgar, and A. Peter, "Absolute non-linear optical coefficients of LiNbO₃ for near stoichiometric crystal compositions," *Optical Materials* **22**(2), 171-174 (2003).
15. M. Eyett and D. Bauerle, "Influence of the beam spot size on ablation rates in pulsed-laser processing," *Applied Physics Letters* **51**(24), 2054-2055 (1987).
16. S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, "Characterization of laser-ablation plasmas," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **32**(14), R131 (1999).
17. J. C. S. Kools, T. S. Baller, S. T. De Zwart, and J. Dieleman, "Gas flow dynamics in laser ablation deposition," *Journal of Applied Physics* **71**(9), 4547-4556 (1992).
18. D. Redfield and W. J. Burke, *J. Appl. Lett.*, 4566 (1974).

19. F. Mayca, "Relations entre la résistance de surface et la microstructure de couches minces supraconductrices de YBCO élaborées par ablation laser," thèse de 3^{ème} cycle (1993).
20. R. Kelly and R. W. Dreyfus, "Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with Knudsen-layer formation taken into account," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **32**(1-4), 341-348 (1988).
21. N. Chaoui, E. Millon, J. F. Muller, P. Ecker, W. Bieck, and H. N. Migeon, "Perovskite lead titanate PLD thin films: study of oxygen incorporation by ¹⁸O tracing technique," *Materials Chemistry and Physics* **59**(2), 114-119 (1999).
22. A. Roemer, E. Millon, B. Vincent, A. Boudrioua, O. Pons-Y-Moll, R. M. Defourneau, and W. Seiler, "Epitaxial PbTiO₃ thin films grown on (100) MgO by pulsed-laser deposition for optical waveguiding properties," *Journal of Applied Physics* **95**(6), 3041-3047 (2004).
23. M. Morcrette, A. Gutierrez-Llorente, W. Seiler, J. Perriere, A. Laurent, and P. Barboux, "Epitaxial growth of Pt and oxide multilayers on MgO by laser ablation," *Journal of Applied Physics* **88**(9), 5100-5106 (2000).
24. K. L. Saenger, "Processing of Advanced Materials," **2**, 1-24 (1993).
25. R. Castro-Rodriguez, E. Vasco, F. Leccabue, B. E. Watts, M. Zapata-Torres, and A. I. Oliva, "Nucleation of strontium titanate films grown by PLD on silicon: a kinetic model," *Thin Solid Films* **307**(1-2), 306-310 (1997).
26. D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films* (Ed. John Wiley, 1994).
27. M. Von Allmen, *Laser-Beam Interactions with Materials*, Springer-Verlag ed. (1987).
28. J. C. Miller, *Laser Ablation: Principles and Applications*, Springer-Verlag ed. (1994).
29. G. Epurescu, J. Siegel, J. Gonzalo, F. J. Gordillo-Vazquez, and C. N. Afonso, "Imaging the dissociation process of O₂ background gas during pulsed laser ablation of LiNbO₃," *Applied Physics Letters* **87**(21), 211501-211503 (2005).
30. Y.-S. Yim and S.-Y. Shin, "Lithium niobate integrated-optic voltage sensor with variable sensing ranges," *Optics Communications* **152**(4-6), 225-228 (1998).
31. P. Aubert, "Croissance épitaxiale par ablation laser de niobate de lithium sur saphir (001) : Structure cristalline et propriétés optiques," Thèse, 1996).
32. J. S. Horwitz and J. A. Sprague, "D.B Chrisey and G.K. Hulber, Pulsed Laser Deposition of thin films, chapitre 8, Ed. John Wiley," 229-253 (1994).
33. D.B Chrisey and G.K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films, chapitre 7, Ed. John Wiley,* 199-225 (1994).
34. F. Van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London* **a198**, 205 (1949).
35. V. Craciun, P. Verardi, M. Dinescu, F. Dinelli, and O. Kolosov, "Early stages of growth and nanostructure of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films observed by atomic force microscopy," *Thin Solid Films* **336**(1-2), 281-285 (1998).
36. D.B Chrisey and G.K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films, chapitre 8, Ed. John Wiley,* 167-196 (1994).

Chapitre 3

Optique planaire : guides anisotropes

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	87
1. Propagation dans des guides plans optiques anisotropes sans pertes.....	87
1.1. Milieux anisotropes	87
1.2. Structure du guide plan anisotrope	90
1.3. Equations de Maxwell et de continuité des champs aux interfaces	92
1.4. Modes TE	93
1.4.1. Expression générale du champ.....	93
1.4.2. Equation de propagation – conditions de guidage.....	94
1.4.2.1. Dans un milieu anisotrope quelconque.....	94
1.4.2.2. Dans un guide anisotrope	95
1.4.3. Conditions aux limites	96
1.4.4. Relation de dispersion.....	96
1.4.5. Expression des champs guidés.....	97
1.4.6. Vecteur de Poynting.....	98
1.5. Modes TM	98
1.5.1. Expression générale du champ.....	98
1.5.2. Equation de propagation – conditions de guidage.....	99
1.5.2.1. Dans un milieu anisotrope quelconque.....	99
1.5.2.2. Dans un guide.....	99
1.5.3. Conditions aux limites	99
1.5.4. Relation de dispersion.....	101
1.5.5. Expression des champs guidés.....	101
1.5.6. Vecteur de Poynting.....	101
1.6. Epaisseur de coupure	102
2. Effet électrooptique et modulation de phase.....	102
2.1. Effet électrooptique linéaire (effet Pockels)	102
2.2. Caractéristiques électrooptiques du niobate de lithium	103
2.3. Modulation électrooptique de phase en optique libre	105
2.4. Modulateur de phase intégré.....	106
2.4.1. Coupe X	107
2.4.2. Coupe Z.....	108
2.4.3. Coupe Z à électrodes superposées.....	109
3. Modulateur de phase à base de couche mince de niobate de lithium.....	110
3.1. Hétérostructure générale et simplifiée	110
3.2. Rapport γ et facteur d'efficacité électrooptique F_{EO}	111
3.2.1. Définition du rapport γ	111
3.2.2. Définition du facteur d'efficacité électrooptique F_{EO}	112
3.3. Analyse de la structure simplifiée à trois milieux.....	113
3.3.1. Modes TE.....	114
3.3.1.1. Indice effectif et répartition de puissance dans le guide.....	114
3.3.1.2. Tracés d'exemple de champ E_y	115
3.3.1.3. Tracés de l'intensité I_y	115
3.3.1.4. Epaisseurs de coupure	116
3.3.1.5. Expression de la part de puissance dans le guide et du γ	117
3.3.1.6. Facteur d'efficacité électrooptique	117
3.3.2. Modes TM.....	118
3.3.2.1. Indice effectif et répartition de puissance dans le guide.....	118
3.3.2.2. Tracés d'exemple de champ H_y	119
3.3.2.3. Tracés d'intensité de champ I_y	119
3.3.2.4. Epaisseurs de coupure	120
3.3.2.5. Expression de la part de puissance dans le guide et du γ	120
3.3.2.6. Expression du facteur d'efficacité électrooptique	121
4. Moyens de caractérisations optiques	122
4.1. Le couplage par prisme : Méthode des m-line	122
4.2. Méthode de mesure des pertes optiques.....	125
4.3. Extraction du faisceau guidé.....	127
4.4. Méthode de mesure des coefficients électrooptiques.....	128
5. Conclusion.....	131

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons d'abord décrire de manière générale la théorie qui régit la propagation des ondes électromagnétiques dans les guides plans par les équations de MAXWELL afin de constituer les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Cela nous permettra d'énoncer les équations de propagation qui découlent de ces équations de Maxwell et d'accéder aux équations de dispersion relatives aux modes transverses électrique (TE) et magnétique (TM). Nous nous focaliserons ensuite sur le guide plan simplifié à partir de matériaux anisotropes que sont le saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et LiNbO_3 que nous analyserons aussi à partir de simulations numériques.

La seconde partie sera consacrée à la description des moyens de caractérisations optiques : cette partie permettra de présenter les dispositifs pour la mise en évidence du guidage optique dans les structures guidantes réalisées, pour la mesure des pertes optiques de propagation, pour l'injection et l'extraction du faisceau lumineux et enfin pour la caractérisation des propriétés électrooptiques.

1. Propagation dans des guides plans optiques anisotropes sans pertes

Dans ce chapitre, nous traiterons de guides d'ondes anisotropes d'un point de vue électromagnétique et nous nous placerons dans le cas général des guides d'ondes sans pertes, c'est-à-dire ne présentant pas de pertes diélectriques et de pertes par conductivité. Les guides d'ondes avec pertes seront évoqués dans le 5^{ème} chapitre consacré à la réalisation d'hétérostructures présentant des électrodes.

1.1. Milieux anisotropes

Dans un milieu isotrope, on définit le champ électrique \vec{E} et le déplacement électrique \vec{D} tels que :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E}$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité diélectrique relative du matériau qui est scalaire et liée à l'indice de réfraction n du matériau par la relation simple $\epsilon_r = n^2$

Dans un milieu anisotrope, La permittivité diélectrique s'écrit sous une forme tensorielle $[\varepsilon]$ de dimensions 3×3 , et

$$\vec{D} = [\varepsilon] \vec{E}$$

avec $[\varepsilon] = \varepsilon_0 [\varepsilon_r]$

$$[\varepsilon_r] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{r1} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{r2} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{r3} \end{bmatrix}$$

On en déduit une écriture tensorielle de l'indice de réfraction

$$[n] = \begin{bmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{bmatrix}$$

Les indices n_1 , n_2 et n_3 sont les indices principaux du matériau défini selon les axes d'un repère orthonormé direct (O, x_1, x_2, x_3) lié physiquement au matériau anisotrope considéré.

On définit alors l'ellipsoïde des indices par l'équation suivante :

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1$$

où (x_1, x_2, x_3) sont bien les coordonnées des points appartenant à un ellipsoïde (figure n°1).

Les indices n_1 , n_2 et n_3 sont les indices principaux du matériau anisotrope.

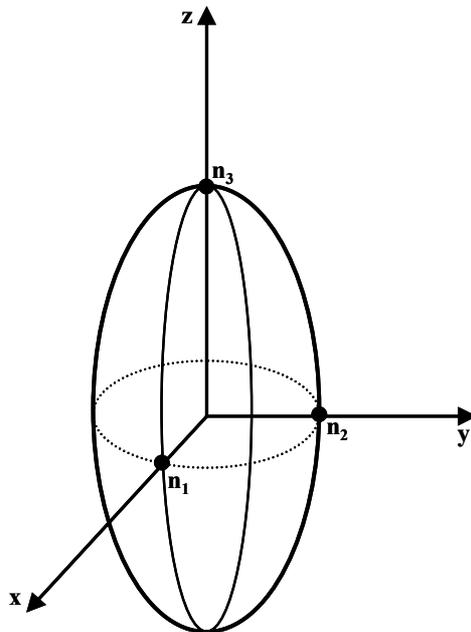


Figure 1 : ellipsoïde des indices pour un milieu anisotrope

Les *axes optiques* du matériau sont les directions de propagation pour lesquelles l'onde se propage comme dans un milieu isotrope d'indice n_o (indice ordinaire). Il existe alors deux possibilités correspondant à deux types de milieux :

- les milieux *uniaxiaux* (ou uniaxes) qui possèdent un unique axe optique, c'est le cas notamment de LiNbO_3
- les milieux *biaxiaux* (ou biaxes) qui en possèdent deux.

Les milieux uniaxes présentent seulement deux valeurs distinctes d'indices de réfraction principaux : on les appelle indices ordinaire et extraordinaire. Ils sont en général notés respectivement n_o et n_{ex} (notation pour ne pas confondre plus tard avec l'indice effectif n_e). La différence $\Delta n = n_{ex} - n_o$ est alors appelée biréfringence (ou biréfringence absolue) du milieu. Pour la plupart des milieux, elle vaut en valeur absolue quelques centièmes.

On distingue deux cas selon le signe de la biréfringence :

- $\Delta n > 0$: le milieu est dit *uniaxial positif*. L'ellipsoïde des indices a une forme allongée (en forme de cigare).
- $\Delta n < 0$: le milieu est dit *uniaxial négatif*. L'ellipsoïde des indices a une forme aplatie (en forme de disque). C'est le cas de LiNbO_3 .

En général dans ces milieux, la direction de l'axe optique est l'axe x_3 , ce qui est le cas de l'ensemble des matériaux que nous utiliserons. Les indices dans la direction des axes x_1 et x_2 sont égaux. L'indice selon l'axe x_3 est l'indice de réfraction extraordinaire $n_3 = n_{ex}$, ceux selon les axes x_1 et x_2 sont égaux et représentent l'indice de réfraction ordinaire $n_1 = n_2 = n_o$.

Si on prend le cas de LiNbO_3 , il présente un tenseur d'indice de réfraction :

$$[n] = \begin{bmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_{ex} \end{bmatrix}$$

Les relations de Sellmeier donnant les variations de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour le niobate de lithium¹ sont :

$$n_o^2(\lambda) = 4.9048 + \frac{0.11768}{\lambda^2 - 0.0475} - 0.027169\lambda^2 \quad (\lambda \text{ exprimé en } \mu\text{m})$$

$$n_o^2(\lambda) = 4.5820 + \frac{0.099169}{\lambda^2 - 0.04443} - 0.021950\lambda^2 \quad (\lambda \text{ exprimé en } \mu\text{m})$$

Indice ordinaire n_o	Indice extraordinaire n_{ex}
2.2863	2.2027

Tableau 1 : Indices de réfraction du niobate de lithium à la longueur d'onde de 632.8 nm.

Les milieux biaxiaux sont tels que $n_1 \neq n_2 \neq n_3$.

Ils présentent deux axes optiques symétriques séparés d'un même angle θ par rapport à l'un des axes suivant les valeurs respectives de n_1 , n_2 et n_3 .

1.2. Structure du guide plan anisotrope

La structure du guide plan étudié comprend 3 milieux (cf. Figure 2), la couche guidante (milieu $n^{\circ}1$) d'épaisseur h , le superstrat (milieu $n^{\circ}0$) et le substrat (milieu $n^{\circ}2$). Un repère lié à cette structure est défini par des x , y et z .

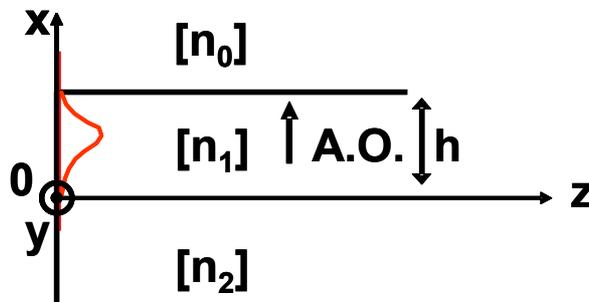


Figure 2 : structure du guide plan simplifié

Dans le cas d'un guide plan anisotrope, on admet que :

- les milieux sont anisotropes uniaxiaux ou isotropes (cas de l'air par exemple)
- z est la direction de propagation de l'onde lumineuse
- x est la direction dans l'épaisseur de la structure
- y est la direction transverse de dimension supposée infinie

Chaque milieu est potentiellement anisotrope. On définit donc un tenseur d'indice de réfraction par milieu.

Le superstrat est en général constitué d'air, matériau isotrope d'indice de réfraction considéré égal à 1. Toutefois pour généraliser certaines équations, nous conserverons la forme tensorielle dans le superstrat.

$$[n_0] = \begin{bmatrix} n_{0x} & 0 & 0 \\ 0 & n_{0y} & 0 \\ 0 & 0 & n_{0z} \end{bmatrix}$$

(1 dans le cas de l'air)

Dans la couche guidante, le tenseur s'écrit de manière générale :

$$[n_1] = \begin{bmatrix} n_{1x} & 0 & 0 \\ 0 & n_{1y} & 0 \\ 0 & 0 & n_{1z} \end{bmatrix}$$

Si l'axe optique est vertical (selon O_x) alors :

$$[n_1] = \begin{bmatrix} n_{ex} & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_o \end{bmatrix}$$

Avec n_{ex} et n_o les indices extraordinaires et ordinaires du milieu n°1.

Si l'axe optique est horizontal selon O_y alors :

$$[n_1] = \begin{bmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_{ex} & 0 \\ 0 & 0 & n_o \end{bmatrix}$$

Enfin dans le superstrat, d'une manière générale, on notera :

$$[n_2] = \begin{bmatrix} n_{2x} & 0 & 0 \\ 0 & n_{2y} & 0 \\ 0 & 0 & n_{2z} \end{bmatrix}$$

NOTATION :

Afin de respecter dans les pages et chapitres suivants, d'une part les écritures habituelles des expressions décrivant les indices de réfraction et caractéristiques électro-optiques des matériaux, et d'autre part la notation usuelle des milieux dans des guides plans (milieux n°0, 1, 2), il peut apparaître un risque de confusion dans l'utilisation des notations indicielles des valeurs d'indices de réfraction. Afin de limiter ce risque autant que possible nous considérerons les notations suivantes :

- n_1, n_2, n_3 : indices principaux d'un matériau anisotrope dans le repère (O, x_1, x_2, x_3) lié à la structure cristalline du matériau (repère cristallographique)
- $[n_0], [n_1], [n_2]$: tenseurs d'indices de réfraction des milieux n°0, 1 et 2 respectivement dans le repère (O, x, y, z) du guide plan (repère structurel)

1.3. Equations de Maxwell et de continuité des champs aux interfaces

Dans les conditions de la structure présentée figure 2, considérant l'absence de charges et de courants, les champs électromagnétiques se propageant dans le guide doivent vérifier les équations de Maxwell :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \text{div} \vec{E} &= 0 \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} & \text{div} \vec{H} &= 0 \end{aligned}$$

L'expression générale des équations de continuité des champs à l'interface entre deux milieux arbitrairement notés 1 et 2 est donnée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{n} \wedge (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) &= \vec{0} \\ \vec{n} \wedge (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) &= \vec{0} \\ \vec{n} \cdot (\vec{D}_1 - \vec{D}_2) &= 0 \\ \vec{n} \cdot (\vec{B}_1 - \vec{B}_2) &= 0 \end{aligned}$$

$$\vec{n} \uparrow \begin{array}{ccc} n_1 & \vec{H}_2 & \vec{E}_2 \\ n_2 & \vec{H}_1 & \vec{E}_1 \end{array}$$

Le vecteur unitaire \vec{n} représente la direction de la normale au plan de l'interface entre les deux milieux.

Ces quatre équations permettent de définir les relations liant les champs dans les deux milieux. On obtient pour le champ électrique :

- Conservation de la composante tangentielle du champ électrique :

$$\vec{E}_{1t} = \vec{E}_{2t}$$

- Relation entre les composantes normales du champ électrique :

$$n_1^2 \vec{E}_{1n} = n_2^2 \vec{E}_{2n}$$

Pour le champ magnétique, considérant des milieux sans propriétés magnétiques particulières ($\mu_r=1$ dans tous les milieux), il y a une continuité complète de ce champ magnétique à l'interface :

$$\vec{H}_1 = \vec{H}_2$$

1.4. Modes TE

Ce sont les modes dont la composante longitudinale (selon la direction O_z) du champ électrique est nulle (Mode Transverse Electric TE) i.e. $H_y = E_x = E_z = 0$ et H_z ne dépendant que de E_y .

1.4.1. Expression générale du champ

On recherche des solutions harmoniques des champs \vec{E} et \vec{H} de la forme :

$$\vec{E}(x,y,z,t) = \vec{E}_0(x,y,z,t)e^{j(\omega t - \beta z)}$$

$$\vec{H}(x,y,z,t) = \vec{H}_0(x,y,z,t)e^{j(\omega t - \beta z)}$$

Avec $\omega = 2\pi\nu$ (rad/s) pulsation de l'onde optique

β = constante de propagation (rad/m)

ν = fréquence optique (Hz)

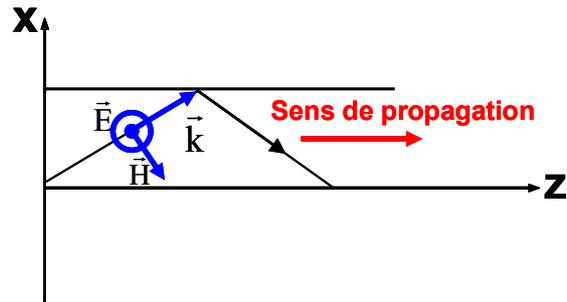


Figure 3 : propagation en mode TE

La figure 3 représente la propagation de l'onde lumineuse selon le mode TE. On y retrouve la direction des champs \vec{E} , \vec{H} et du vecteur \vec{k} caractéristiques de l'onde ainsi que le sens de propagation de celle-ci.

Les champs \vec{E} et \vec{H} s'écrivent :

$$\vec{E} \begin{cases} 0 \\ E_y \\ 0 \end{cases} \quad \vec{H} \begin{cases} H_x = -\frac{\beta}{\omega\mu} E_y \\ 0 \\ H_z = \frac{j}{\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial x} \end{cases}$$

1.4.2. Equation de propagation – conditions de guidage

1.4.2.1. Dans un milieu anisotrope quelconque

A partir des équations de Maxwell, on aboutit à une équation de propagation de la forme générale suivante :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k^2 n_y^2 - \beta^2) E_y = 0$$

ce qui équivaut à

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + k^2 (n_y^2 - n_e^2) E_y = 0$$

avec $\beta = k n_e$, la constante de propagation

et n_e est l'indice effectif de l'onde.

ou encore
$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} \pm \gamma^2 E_y = 0$$

avec $\gamma^2 = \pm k^2 (n_y^2 - n_e^2)$

Selon le signe de γ et donc de $(n_y^2 - n_e^2)$, la solution $E_y(x)$ sera sous la forme exponentielle ou sinusoïdale suivant x .

On remarque par ailleurs qu'une seule valeur d'indice de réfraction (n_y) intervient dans l'équation de propagation, comme dans le cas d'un milieu isotrope.

1.4.2.2. Dans un guide anisotrope

On recherche une solution $E_y(x)$ qui soit sinusoïdale dans la couche guidante et décroissante exponentiellement dans les deux autres milieux de façon à ce que l'énergie lumineuse soit confinée dans le cœur.

Pour le milieu 0 ($x \geq h$), on recherche une solution exponentielle décroissante. On peut écrire l'équation de propagation ainsi :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} - \gamma_0^2 E_y = 0$$

avec $\gamma_0^2 = k^2 (n_e^2 - n_{y0}^2)$ qui doit donc être positif, ce qui est possible si

$$n_e > n_{y0}$$

Pour le milieu 1 ($0 < x \leq h$), on a alors :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \gamma_1^2 E_y = 0$$

avec $\gamma_1^2 = k^2 (n_{y1}^2 - n_e^2)$

Pour obtenir une évolution sinusoïdale, il faut $\gamma_1^2 > 0$, ce qui impose une deuxième condition sur l'indice effectif n_e :

$$n_e < n_{y1}$$

Pour le milieu 2 ($x \leq 0$), on a :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} - \gamma_2^2 E_y = 0$$

avec $\gamma_2^2 = k^2 (n_e^2 - n_{y2}^2)$

Pour obtenir une évolution exponentielle décroissante, il faut $\gamma_2^2 > 0$ soit :

$$n_e > n_{y2}$$

On peut déterminer que pour avoir un guidage, il faut respecter la condition suivante sur la valeur de l'indice effectif du mode guidé :

$$\sup(n_{y0}, n_{y2}) < n_e < n_{y1}$$

1.4.3. Conditions aux limites

Aux limites en chaque milieu, il y a continuité de la composante tangentielle de \vec{E} , à savoir E_y :

$$E_{y1}(x=0) = E_{y2}(x=0) \quad \text{entre le guide et le substrat}$$

et $E_{y1}(x=h) = E_{y0}(x=h)$ entre le guide et le superstrat

Les conditions de continuité sur \vec{H} permettent d'écrire qu'il y a continuité des dérivées du champ \vec{E} :

$$\left. \frac{\partial E_{y1}}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial E_{y2}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad \text{entre le guide et le substrat}$$

$$\left. \frac{\partial E_{y1}}{\partial x} \right|_{x=h} = \left. \frac{\partial E_{y0}}{\partial x} \right|_{x=h} \quad \text{entre le guide et le superstrat}$$

1.4.4. Relation de dispersion

Les conditions de continuité des champs aux limites imposent des relations précises entre les champs dans les différents milieux du guide. Les solutions des champs du guide, nommées modes de propagation, laissées possibles par ces équations dépendent des caractéristiques

optogéométriques du guide et de la longueur d'onde utilisée. Chacun de ces modes auquel on donne un numéro d'ordre m se propage avec une constante de propagation β_m à laquelle correspond un indice effectif n_{em} tel que $\beta_m = k n_{em}$.

Le calcul des expressions des champs guidés nécessite de déterminer leurs indices effectifs.

La résolution du système d'équation incluant les équations de propagation dans chacun des milieux et des équations de continuité de E_y et de ses dérivées permettent d'obtenir d'une part la relation de dispersion du guide et d'autre part les expressions analytiques E_y des modes de propagation de la structure. La relation de dispersion est une équation dont la seule inconnue est l'indice effectif n_e des modes guidés dans la structure. Sa résolution permet de déterminer quels sont les modes guidés et leur indice effectif respectifs.

Pour les modes TE, la relation de dispersion s'écrit ²:

$$k h \sqrt{(n_{y1}^2 - n_e^2)} = \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{n_e^2 - n_{y0}^2}{n_{y1}^2 - n_e^2}} + \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{n_e^2 - n_{y2}^2}{n_{y1}^2 - n_e^2}} + m\pi \quad \text{avec } m \in \mathbb{Z}$$

1.4.5. Expression des champs guidés

Le système d'équation résolu pour obtenir l'équation de dispersion permet de déterminer les expressions analytiques des champs dans les différents milieux pour chaque mode guidé d'indice effectif n_e .

$$E_{y0} = E_0 \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_0} \sin \gamma_1 h - \frac{\gamma_2}{\gamma_0} \cos \gamma_1 h \right) e^{-\gamma_0(x-h)}$$

$$E_{y1} = E_0 \left(\cos \gamma_1 x + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \sin \gamma_1 x \right)$$

$$E_{y2} = E_0 e^{\gamma_2 x}$$

avec $\gamma_0^2 = k^2 (n_e^2 - n_{y0}^2)$

$$\gamma_1^2 = k^2 (n_{y1}^2 - n_e^2)$$

$$\gamma_2^2 = k^2 (n_e^2 - n_{y2}^2)$$

1.4.6. Vecteur de Poynting

La direction du vecteur de Poynting désigne la direction de propagation de l'énergie et sa norme représente la densité de puissance (en W/cm^2) de l'onde. L'expression de sa moyenne temporelle est :

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \wedge \vec{H}^*)$$

La composante suivant z s'écrit :

$$P_z = \frac{1}{2} \text{Re}(E_x \cdot H_y^* - E_y \cdot H_x^*)$$

Pour le mode TE,

$$P_z^{\text{TE}} = \frac{1}{2} \text{Re}(-E_y \cdot H_x^*) = \frac{\beta}{2\omega\mu} |E_y|^2$$

On peut remarquer la continuité aux interfaces de P_z^{TE} de part la continuité de E_y .

1.5. Modes TM

Ce sont les modes dont la composante longitudinale (selon la direction O_z) du champ magnétique est nulle (Mode Transverse Magnétique TM) i.e. $E_y = H_x = H_z = 0$ et E_z ne dépendant que de H_y

1.5.1. Expression générale du champ

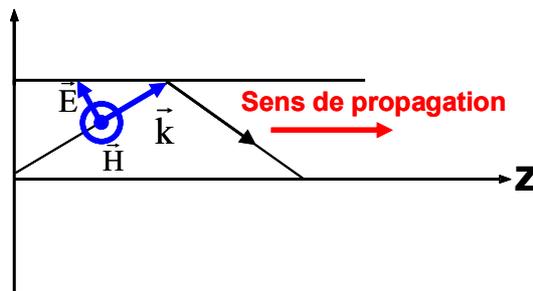


Figure 4 : propagation en mode TM

La figure 4 représente la propagation de l'onde lumineuse selon le mode TM. On y retrouve la direction des champs \vec{E} , \vec{H} et du vecteur \vec{k} caractéristiques de l'onde ainsi que le sens de propagation de celle-ci.

En mode TM, les champs \vec{E} et \vec{H} s'écrivent :

$$\vec{E} \begin{cases} E_x = -\frac{\beta}{\omega\epsilon_x} H_y \\ 0 \\ E_z = \frac{-j}{\omega\epsilon_z} \frac{\partial H_y}{\partial x} \end{cases} \quad \vec{H} \begin{cases} 0 \\ H_y \\ 0 \end{cases}$$

1.5.2. Equation de propagation – conditions de guidage

1.5.2.1. Dans un milieu anisotrope quelconque

A partir des équations de Maxwell, on a une équation de la forme générale :

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + \left(k^2 n_z^2 - \beta^2 \left(\frac{n_z}{n_x} \right)^2 \right) H_y = 0$$

On constate que deux valeurs d'indice de réfraction, n_x et n_z , interviennent dans cette équation de propagation des ondes TM.

1.5.2.2. Dans un guide

Pour les modes TM, les conditions sur la valeur des indices effectifs des modes guidés s'obtient de façon analogue aux modes TE. La recherche des solutions guidées pour $H_y(x)$ amène à la condition suivante :

$$\sup(n_{x0}, n_{x2}) < n_e < n_{x1}$$

Il est intéressant de noter que seuls les indices suivant l'axe x interviennent dans cette condition de guidage des modes TM.

1.5.3. Conditions aux limites

Aux limites de chaque milieu, il y a continuité de la composante tangentielle de \vec{E} , à savoir E_y :

$$E_{y1}(x=0) = E_{y2}(x=0) \quad \text{entre le guide et le substrat}$$

et $E_{y1}(x=h) = E_{y0}(x=h) \quad \text{entre le guide et le superstrat}$

Les conditions de continuité sur \vec{H} permettent d'écrire qu'il y a continuité des dérivées du champ \vec{E} :

$$\left. \frac{\partial E_{y1}}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial E_{y2}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad \text{entre le guide et le substrat}$$

$$\left. \frac{\partial E_{y1}}{\partial x} \right|_{x=h} = \left. \frac{\partial E_{y0}}{\partial x} \right|_{x=h} \quad \text{entre le guide et le superstrat}$$

Aux interfaces entre les différents milieux, on considère la composante normale de \vec{E} , à savoir E_x . Cela donne :

$$n_{x1}^2 E_{x1}(x=0) = n_{x2}^2 E_{x2}(x=0) \quad \text{entre le guide et le substrat}$$

$$n_{x1}^2 E_{x1}(x=h) = n_{x0}^2 E_{x0}(x=h) \quad \text{entre le guide et le superstrat}$$

Ceci montre qu'il y a discontinuité de E_x même si les milieux sont isotropes.

Les conditions sur les composantes tangentielles de \vec{E} , à savoir E_z permet d'écrire :

$$E_{z1}(x=0) = E_{z2}(x=0) \quad \text{entre le guide et le substrat}$$

$$E_{z1}(x=h) = E_{z0}(x=h) \quad \text{entre le guide et le superstrat}$$

Ceci équivaut à écrire

$$\left. \frac{\partial H_{y1}}{\partial x} \right|_{x=h} = \frac{n_{z1}^2}{n_{z0}^2} \left. \frac{\partial H_{y0}}{\partial x} \right|_{x=h} \quad \text{entre le guide et le substrat}$$

$$\left. \frac{\partial H_{y1}}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{n_{z1}^2}{n_{z2}^2} \left. \frac{\partial H_{y2}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad \text{entre le guide et le superstrat}$$

Equations qu'il faut joindre à celles de la continuité totale du champ magnétique :

$$\vec{H}_1(x=0) = \vec{H}_2(x=0) \quad \text{entre le guide et le substrat}$$

$$\vec{H}_1(x=h) = \vec{H}_0(x=h) \quad \text{entre le guide et le superstrat}$$

1.5.4. Relation de dispersion

Pour les modes TM, la relation de dispersion s'écrit ²:

$$k h \frac{n_{z1}}{n_{x1}} \sqrt{(n_{x1}^2 - n_e^2)} = \arctg\left(\frac{n_{x1} n_{z1}}{n_{x0} n_{z0}} \sqrt{\frac{n_e^2 - n_{x0}^2}{n_{x1}^2 - n_e^2}}\right) + \arctg\left(\frac{n_{x1} n_{z1}}{n_{x2} n_{z2}} \sqrt{\frac{n_e^2 - n_{x2}^2}{n_{x1}^2 - n_e^2}}\right) + m\pi \quad \text{avec } m \in \mathbb{Z}$$

1.5.5. Expression des champs guidés

La résolution des équations de propagation en respectant les conditions aux limites aux interfaces permet d'obtenir les expressions analytiques de $H_y(x)$ dans les trois milieux constituant le guide plan.

$$H_{y0}(x) = H_0 \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_0} \frac{n_{z0}^2}{n_{z1}^2} \sin \gamma_1 h - \frac{\gamma_2}{\gamma_0} \frac{n_{z0}^2}{n_{z2}^2} \cos \gamma_1 h \right) e^{-\gamma_0(x-h)}$$

$$H_{y1}(x) = H_0 \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{n_{z1}^2}{n_{z2}^2} \sin \gamma_1 x + \cos \gamma_1 x \right)$$

$$H_{y2}(x) = H_0 e^{\gamma_2 x}$$

$$\text{avec } \gamma_0^2 = k^2 \frac{n_{z0}^2}{n_{x0}^2} (n_e^2 - n_{x0}^2)$$

$$\gamma_1^2 = k^2 \frac{n_{z1}^2}{n_{x1}^2} (n_{x1}^2 - n_e^2)$$

$$\gamma_2^2 = k^2 \frac{n_{z2}^2}{n_{x2}^2} (n_e^2 - n_{x2}^2)$$

1.5.6. Vecteur de Poynting

Pour le mode TM, la composante suivant z de la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting s'écrit :

$$P_z^{\text{TM}} = \frac{1}{2} \text{Re}(-E_x \cdot H_y^*) = \frac{\beta}{2\omega \epsilon_x} |H_y|^2$$

On remarque qu'il y a discontinuité à l'interface entre deux milieux de P_z^{TM} car $\epsilon_x = n_x^2$ intervient. Ceci est vrai même dans le cas d'un milieu isotrope.

1.6. Epaisseur de coupure

Les relations de dispersion 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 cette épaisseur, le mode ne pourra plus être guidé.

On obtient h_m des modes TE et TM en donnant à la constante de propagation sa plus petite valeur possible. En supposant les indices de réfraction du substrat inférieurs aux indices de réfraction du superstrat, ce sera pour les cas correspondant à $\beta = k n_{y2}$ ($n_e = n_{y2}$) pour les modes TE et $\beta = k n_{x2}$ ($n_e = n_{x2}$) pour les modes TM.

On obtient ainsi :

$$h_m^{\text{TE}} = \frac{1}{\gamma_1} \left[\text{Arctg} \left[\frac{\gamma_0}{\gamma_1} \right] + m\pi \right]$$

avec $\gamma_0^2 = k^2 (n_{y2}^2 - n_{y0}^2)$

et $\gamma_1^2 = k^2 (n_{y1}^2 - n_{y2}^2)$

Et en tenant compte de $n_e = \sup(n_{y2}, n_{y0})$

$$h_m^{\text{TM}} = \frac{1}{\gamma_1} \left[\text{Arctg} \left[\frac{n_{x1} n_{z1} \gamma_0}{n_{x0} n_{z0} \gamma_1} \right] + m\pi \right]$$

avec $\gamma_0^2 = k^2 \frac{n_{z0}^2}{n_{x0}^2} (n_{x2}^2 - n_{x0}^2)$

et $\gamma_1^2 = k^2 \frac{n_{z1}^2}{n_{x1}^2} (n_{x1}^2 - n_{x2}^2)$

2. Effet électrooptique et modulation de phase

2.1. Effet électrooptique linéaire (effet Pockels)

De manière générale, quand un champ électromagnétique est appliqué à un milieu matériel, il en perturbe les propriétés électriques en agissant dans certaines conditions sur la valeur de sa permittivité relative.

Nous nous intéresserons à l'effet Pockels qui décrit l'interaction entre le champ électrique de l'onde optique \vec{E} se propageant dans le milieu et un champ électrique statique ou quasi-statique externe appliqué \vec{E}_a au sein de ce milieu. Il en résulte une modification de l'ellipsoïde des indices qui devient :

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} + \sum_{i,j=1}^3 \Delta \left(\frac{1}{n_\ell^2} \right) x_i x_j = 1$$

avec ℓ un indice composite de i,j :

i,j	1,1	2,2	3,3	2,3	1,3	1,2
				3,2	3,1	2,1
ℓ	1	2	3	4	5	6

Tableau 2 : valeurs de l'indice composite ℓ selon i,j

Les termes $\Delta \left(\frac{1}{n_\ell^2} \right)$ décrivent les variations des quantités $\frac{1}{n_\ell^2}$ qui sont liées à la valeur des composantes d'un champ électrique externe appliqué \vec{E}_a

$$\Delta \left(\frac{1}{n_\ell^2} \right) = \sum_{k=1}^3 r_{\ell k} E a_k$$

avec $r_{\ell k}$ élément du tenseur électrooptique \vec{r} à 27 composantes dont seulement 18 sont indépendantes.

On obtient alors l'ellipsoïde des indices avec effet électrooptique. :

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} + \sum_{i,j,k=1}^3 r_{\ell k} E a_k x_i x_j = 1$$

2.2. Caractéristiques électrooptiques du niobate de lithium

Le tenseur électrooptique du niobate de lithium est :

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

avec $r_{33} = 30.8 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$

$$r_{42} = 28 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$$

$$r_{22} = 3.4 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$$

$$r_{13} = 8.6 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$$

La valeur la plus élevée est celle du coefficient r_{33} . C'est pour cela que l'ensemble des architectures de modulateurs de phase à base de niobate de lithium cherche à exploiter ce coefficient qui maximise l'effet électrooptique. Pour ce faire, le champ électrique appliqué \vec{E}_a doit présenter une composante suivant l'axe optique (x_3) non nulle ($E_{a3} \neq 0$).

Supposons que le champ appliqué soit orienté de manière optimale suivant l'axe optique,

$$\vec{E}_a = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_{a3} \end{pmatrix}$$

L'équation de l'ellipsoïde s'écrit alors :

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} + r_{13} E_{a3} x_1^2 + r_{13} E_{a3} x_2^2 + r_{33} E_{a3} x_3^2 = 1$$

La présence simultanée des coefficients r_{33} et r_{13} dans l'équation indique que le champ électrique appliqué suivant x_3 aura une influence sur les ondes optiques polarisées suivant la direction x_3 (coefficient r_{33}) et suivant la direction x_1 (coefficient r_{13}).

On peut en déduire les variations d'indice créées suivant les trois axes :

$$\text{soit } \Delta n_1 = -\frac{n_1^3}{2} r_{13} E_{a3}$$

$$\Delta n_2 = -\frac{n_2^3}{2} r_{13} E_{a3}$$

$$\Delta n_3 = -\frac{n_3^3}{2} r_{33} E_{a3}$$

Les variations d'indice sont proportionnelles au champ appliqué.

2.3. Modulation électrooptique de phase en optique libre

La variation Δn de l'indice de réfraction d'un cristal de LiNbO_3 de longueur L , va créer un déphasage $\Delta\phi$ à une onde optique le traversant tel que :

$$\Delta\phi = \Delta(k.L) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n.L$$

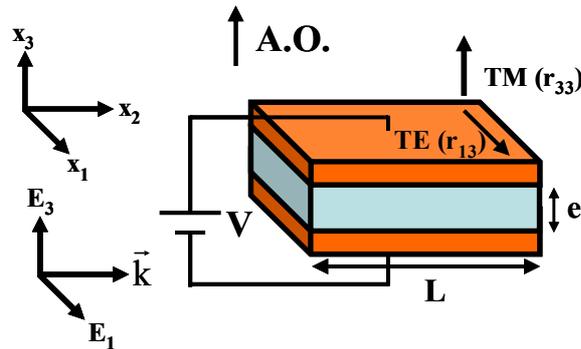


Figure 5 : modulation électrooptique sur structure sandwich

Si le champ électrique appliqué est orienté suivant l'axe optique (x_3) et que l'onde optique est elle aussi polarisée ainsi (composante E_3) et se propage suivant x_2 alors :

$$\Delta\phi_3 = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_3.L = -\frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_3^3}{2} r_{33} E a_3 L = \frac{\pi}{\lambda} n_3^3 r_{33} \frac{V}{e} L$$

avec e la distance entre lesquelles est appliquée une tension V destinée à créer le champ appliqué $\vec{E}a$.

On définit V_π , la tension qu'il faut appliquer pour obtenir un déphasage $\Delta\phi = \pi$:

$$V_\pi = \frac{\lambda.e}{n_3^3 r_{33} L}$$

Cette valeur est une caractéristique propre du modulateur de phase. Cette valeur est proportionnelle à la distance inter-électrodes e , et la recherche d'une faible tension de commande du modulateur passe notamment par une diminution de cette distance.

Dans le cas où l'onde optique est polarisée suivant x_1 (composante E_1) tout en conservant une direction de propagation suivant x_2 , seul le coefficient r_{13} interviendra. Nous aurons alors

$$\Delta\phi_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_1 L = -\frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_1^3}{2} r_{13} E a_3 L = \frac{\pi}{\lambda} n_1^3 r_{13} \frac{V}{e} L$$

et donc

$$V_\pi = \frac{\lambda \cdot e}{n_1^3 r_{13} L}$$

2.4. Modulateur de phase intégré

Les technologies de l'optique intégrée permettent de réaliser des composants optiques dont certaines dimensions caractéristiques sont micrométriques. Cela a permis le développement de modulateurs de phase et d'intensité en niobate de lithium dans lesquels la distance inter-électrode a pu être considérablement réduite. Plusieurs technologies permettent la réalisation de microguides dans le niobate de lithium. Les deux plus courantes sont la diffusion de titane et l'échange protonique. Toutes deux permettent d'augmenter légèrement l'indice de réfraction, permettant la réalisation de guides optiques dont les dimensions transverses sont proches de 5 à 10 μm . Cette valeur est de plus fixée par la nécessaire connexion avec les fibres optiques monomodes dont le diamètre de mode est proche de 10 μm . En effet, les pertes seront optimisées lors de l'adaptation des dimensions transverses des microguides et fibres optiques. Ces dimensions limites imposent des distances interélectrodes du même ordre de grandeur, ce qui limite de fait le champ appliqué et par conséquent ne permet pas de diminuer aisément les tensions V_π de ces modulateurs.

Parmi les paramètres importants lors de l'utilisation du niobate de lithium, l'orientation de l'axe optique du cristal dans la structure du modulateur est primordiale. C'est elle qui impose les positions des électrodes, la polarisation des ondes optiques et les coefficients électrooptiques mis en jeu.

Par convention, on appelle chaque axe principal du niobate de lithium x_1 , x_2 et x_3 (axe optique) respectivement X, Y et Z. Trois « coupes » sont habituellement définies pour décrire cette orientation des axes optiques. Une coupe X, Y ou Z définit lequel de ces 3 axes du cristal est positionné verticalement et donc perpendiculaire au plan de la structure optique du modulateur.

2.4.1. Coupe X

Dans un modulateur en coupe X, l'axe x_1 est vertical et par convention l'axe Z (x_3 l'axe optique) est horizontal et transverse par rapport à la direction de propagation des ondes optiques. La structure du guide comprend des électrodes coplanaires. Afin d'utiliser le coefficient électrooptique r_{33} , la propagation optique doit se faire selon une polarisation horizontale (mode quasi-TE). Le champ électrique appliqué doit être colinéaire au champ électrique de l'onde optique. Cela est réalisé lorsque les microguides sont positionnés entre les électrodes coplanaires.

Dans ce type de structure, on a :

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda} n_e^3 r_{33} \frac{V}{e} L \Gamma$$

et
$$V_\pi = \frac{\lambda e}{n_e^3 r_{33} L \Gamma}$$

On définit Γ le facteur de recouvrement qui représente l'efficacité de la superposition du champ électrique issu de l'onde optique et du champ électrique appliqué au dispositif. Celui-ci s'exprime sous la forme d'une intégrale dans le plan transverse sur la section S transverse à la direction de propagation :

$$\Gamma = \frac{\iint E^2 E_a dS}{\iint E^2 dS} \quad 0 \leq \Gamma \leq 1$$

Une valeur élevée de Γ augmente l'efficacité de l'effet électrooptique et donc réduit la tension V_π du modulateur

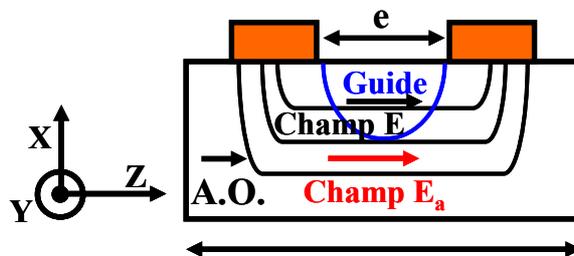


Figure 6 : structure coupe X

L'intérêt d'une structure avec coupe X réside dans le fait que les électrodes sont bien distinctes du guide d'onde optique, ce qui présente deux avantages :

- moins de pertes de propagation optiques
- un facteur de recouvrement Γ assez élevé d'où une meilleure efficacité de la modulation de l'onde lumineuse

Le principal inconvénient est la distance inter-électrodes qui ne peut pas être trop réduite pour conserver une bonne orientation horizontale des lignes de champ du champ appliqué \vec{E}_a .

2.4.2. Coupe Z

La structure à coupe Z classique présente des électrodes coplanaires comme la structure à coupe X. La différence réside dans l'orientation de l'axe optique Z qui est verticale ainsi que la polarisation du mode optique qui est donc quasi-TM pour bénéficier du coefficient r_{33} . Les expressions du déphasage électrooptique et de V_π sont identiques à celles de la coupe X.

Dans le cas de cette structure en coupe Z, le facteur de recouvrement Γ est plus faible qu'en coupe X, ce qui augmente donc la tension V_π à appliquer. Par contre cela peut-être compensé par une plus faible épaisseur inter-électrode.

Les guides optiques sont positionnés sous les électrodes, ce qui impose la présence d'une couche tampon optique transparent entre l'électrode et le niobate de lithium pour limiter les pertes optique.

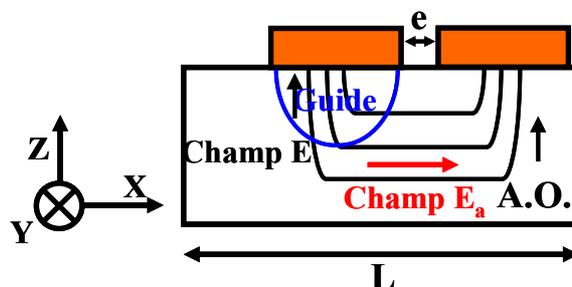


Figure 7 : structure à coupe Z

2.4.3. Coupe Z à électrodes superposées

Dans une telle structure, les électrodes se trouvent de part et d'autre de la lame de niobate de lithium. Dans cette disposition, la polarisation sera verticale et donc quasi-TM. L'intérêt est d'obtenir un excellent facteur de recouvrement des champs qui est très proche de l'unité. L'inconvénient majeur est la distance inter-électrodes qui est égale à celle du substrat. La réduction des épaisseurs (500 μm en standard) par polissage est limitée principalement par la faible solidité mécanique du cristal pour de très faibles épaisseurs.

Cette solution conserve les limitations dues aux faibles écarts d'indice liées aux techniques de réalisation des microguides et aux dimensions minimales que cela va imposer entre les électrodes. La réduction de cette distance ne sera possible que si l'onde optique est confinée sur des dimensions bien inférieures. Cela implique donc des guides optiques à très fort contraste d'indice, impossible à obtenir par les technologies « classiques » et des structures mono-matériaux.

La solution que nous développons consiste à réaliser une hétérostructure constituée d'au moins une couche très mince ($<1 \mu\text{m}$) de niobate de lithium déposée par ablation laser sur un substrat constitué de matériaux d'indices de réfraction plus faibles. Dans ces conditions il est envisageable d'amener des électrodes à proximité de cette couche mince de manière à augmenter le champ appliqué et réduire la tension V_π .

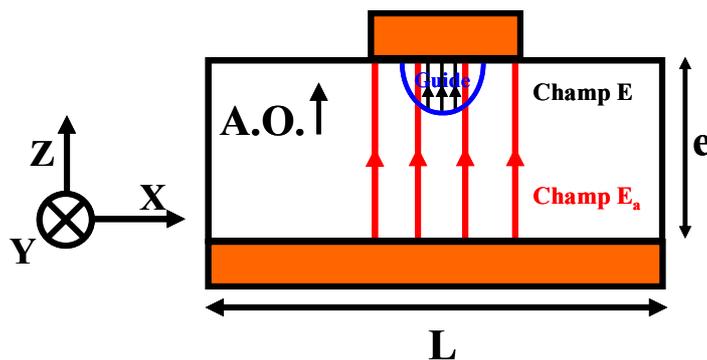


Figure 8 : structure à coupe Z à électrodes superposées

3. Modulateur de phase à base de couche mince de niobate de lithium

3.1. Hétérostructure générale et simplifiée

La structure générale d'un modulateur de phase à base de couches minces de niobate de lithium est une hétérostructure constituée d'un ensemble de couches minces déposées sur un substrat ayant chacune leur fonction.

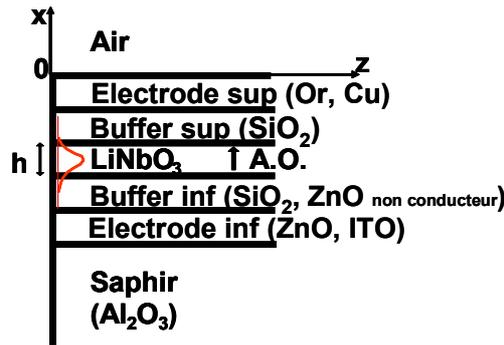


Figure 9 : structure de l'hétérostructure générale

L'ensemble est déposé sur un substrat tel que le saphir (Al_2O_3) dont la structure cristallographique permet une épitaxie des autres couches, dont le niobate de lithium. Son indice de réfraction (environ 1.76) est bien inférieur à celui que présente le niobate de lithium (environ 2.2).

On dépose ensuite successivement :

- Une électrode inférieure qui doit permettre la croissance épitaxiale des autres couches, présenter une bonne conductivité, un faible indice de réfraction et une bonne transparence aux ondes optiques. Un matériau comme le ZnO est un bon candidat.
- Une couche tampon dont la nécessité dépendra des caractéristiques optiques de l'électrode inférieure. Son rôle serait d'isoler l'onde optique de l'électrode inférieure pour éviter les pertes joules dans cette dernière. Cette couche doit elle aussi permettre une croissance de bonne qualité du niobate de lithium. De plus elle doit présenter de très bonnes qualités optiques, un faible indice de réfraction et de faibles pertes. Cela peut être par exemple une seconde couche de ZnO faiblement conductrice.

- Une couche de niobate de lithium qui représente le matériau actif. Ses qualités optiques et électrooptiques doivent être optimales et se rapprocher de celles du matériau massif.
- Une couche tampon supérieure dont le rôle est identique à celui de la couche tampon inférieure vis-à-vis de l'électrode supérieure. La couche peut être amorphe car il n'est pas nécessaire de permettre une épitaxie pour l'électrode supérieure. Une couche de silice est ici envisageable.
- Une électrode supérieure qui peut être métallique (or, cuivre...).

Dans un premier temps, pour permettre une analyse numérique du comportement optique des couches de niobate de lithium déposées sur saphir lors de l'étape de mise au point du processus de dépôt, nous analyserons les conditions de guidage d'une telle structure simplifiée.

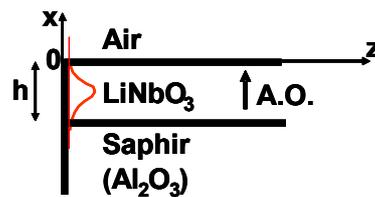


Figure 10 : structure simplifiée

Dans cette configuration, l'axe optique de la couche guidante est vertical (Ox).

3.2. Rapport γ et facteur d'efficacité électrooptique F_{EO}

3.2.1. Définition du rapport γ

Dans un cristal de niobate de lithium massif, la variation d'indice créée par effet électrooptique correspond à la variation de l'indice de phase d'une onde plane. Il y a égalité des deux variations d'indices. Dans le cas d'un guide optique dans lequel l'onde est confinée, la variation d'indice du niobate de lithium va induire une variation de l'indice effectif du mode guidé. On définit le rapport γ comme le rapport entre la variation de l'indice effectif et la variation de l'indice du matériau.

$$\gamma = \frac{\Delta n_e}{\Delta n}$$

Il existe deux méthodes de calcul pour l'évaluation de γ :

- l'une basée sur l'étude de la distribution du champ électrique dans le guide. Plus la proportion de la puissance du mode guidée dans le milieu électrooptique est importante, plus le mode sera affecté, ce qui se traduit par une valeur de γ plus élevée.

Nous notons γ_1 la valeur calculée ainsi ^{3,4} telle que :

$$\gamma_1^{\text{TE}} = \int_0^h \frac{n_y}{\beta/k_0} P_z^{\text{TE}} dx$$

$$\gamma_1^{\text{TM}} = \int_0^h \frac{\beta/k_0}{n_x} P_z^{\text{TM}} dx$$

- l'autre basée sur un calcul numérique dans lequel on effectue deux calculs d'indice effectif du mode guidé, un de référence, le second en modifiant l'indice de réfraction de la couche électrooptique d'une valeur Δn . On obtient donc numériquement

$$\gamma_2 = \frac{\Delta n_e}{\Delta n}$$

Les deux méthodes donnent les mêmes résultats au centième près. C'est pourquoi, dans l'analyse de la structure simplifiée, nous ne considérerons qu'une seule appellation γ .

3.2.2. Définition du facteur d'efficacité électrooptique F_{EO}

Dans un modulateur, le champ appliqué $\vec{E}a$ est inversement proportionnel à la distance inter-électrode notée e . Dans notre cas d'une hétérostructure de couches minces, cette distance est liée à l'épaisseur h de la couche guidante électrooptique de niobate de lithium. La recherche de faibles tensions V_π demande une réduction de e et donc de h augmentant ainsi $\vec{E}a$. Mais la réduction de h entraîne une diminution de la fréquence spatiale normalisée du guide ce qui rapproche alors le mode guidé de sa coupure avec pour conséquence un moindre confinement de la puissance guidée dans la couche de niobate de lithium. Cela se traduit par une diminution du facteur γ , ce qui va à l'encontre de l'effet recherché.

Cela apparaît lors du calcul du déphasage $\Delta\phi$ crée par effet électrooptique :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n_e L$$

Avec n_e l'indice effectif du mode guidé et L la longueur des électrodes.

Etant dans un guide nous introduisons le facteur γ :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \gamma \Delta n L$$

Ce qui donne en prenant en compte l'effet électrooptique :

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda} n_e^3 r_{33} \gamma \frac{V}{e} L$$

Que l'on exprime en fonction d'un facteur d'efficacité électrooptique noté F_{EO} :

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda} n_e^3 r_{33} V L F_{EO}$$

où $F_{EO} = \frac{\gamma}{e} = \frac{\Delta n_e}{\Delta n e}$

F_{EO} représente le facteur d'efficacité électrooptique. Plus il est élevé, plus le dispositif est efficace pour la modulation électrooptique de phase. Nous calculerons ses valeurs numériques à partir des distances inter-électrodes e exprimées en μm . F_{EO} est donc exprimé en μm^{-1} .

3.3. Analyse de la structure simplifiée à trois milieux

Après avoir déterminé les équations de dispersion de l'onde électromagnétique relatives aux modes TE et TM dans une structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiNbO}_3/\text{Air}$, nous allons étudier les profils de champs dans ce type de structure. En nous appuyant sur un logiciel basé sur la méthode des matrices de transfert nous avons déterminé la répartition des champs dans les trois milieux constitutifs du guide quelle que soit la polarisation choisie des modes guidés. L'objectif de nos simulations est de comprendre l'influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques de nos couches minces, à savoir les profils de champ électrique et magnétique, leurs intensités respectives, la répartition de puissance dans la partie guidante et l'efficacité électrooptique de chaque structure. Il a été décidé de présenter les résultats de couches minces dont les

épaisseurs sont comprises entre 60 nm (proche de l'épaisseur de coupure pour le mode TE_0) et 300 nm pour le mode TE et entre 120 nm (proche de l'épaisseur de coupure pour le mode TM_0) et 300 nm pour le mode TM. Nous présenterons les analyses réalisées en mode TE et en mode TM séparément.

3.3.1. Modes TE

L'axe optique de la couche de niobate de lithium étant vertical (suivant x), un mode TE dont le champ électrique est lui horizontal (suivant y) subira tout de même l'effet électrooptique mais sous l'influence du coefficient r_{13} qui est environ 4 fois inférieur au coefficient r_{33} .

3.3.1.1. Indice effectif et répartition de puissance dans le guide

Pour un mode, l'indice effectif des modes guidés doit toujours être compris entre l'indice du substrat et l'indice du film selon l'axe y.

Sur la figure 11, on constate que plus l'épaisseur du guide augmente, plus l'indice effectif n_e augmente parallèlement à la part de puissance dans le guide. Cette part de puissance évolue de 15 à 91% pour des épaisseurs du guide évoluant de 60 à 300 nm. L'intérêt serait donc de déposer des couches minces proches de 300 nm pour optimiser la part de puissance dans le guide en augmentant la valeur du rapport γ .

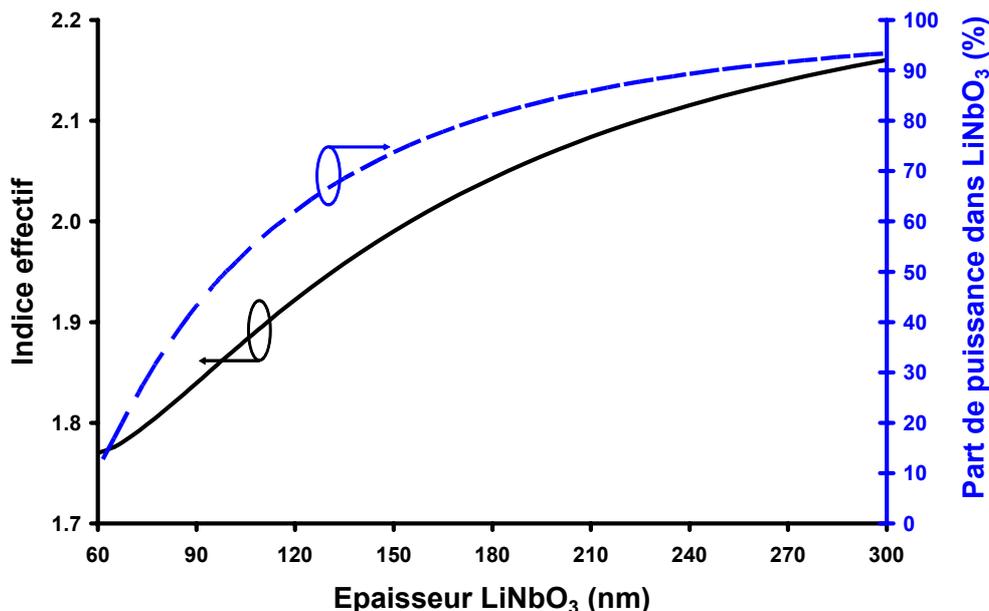


Figure 11 : évolution de l'indice effectif du mode TE_0 et de la part de sa puissance dans le guide en fonction de l'épaisseur h

Le mode TE_1 apparaît à 275 nm.

3.3.1.2. Tracés d'exemple de champ E_y

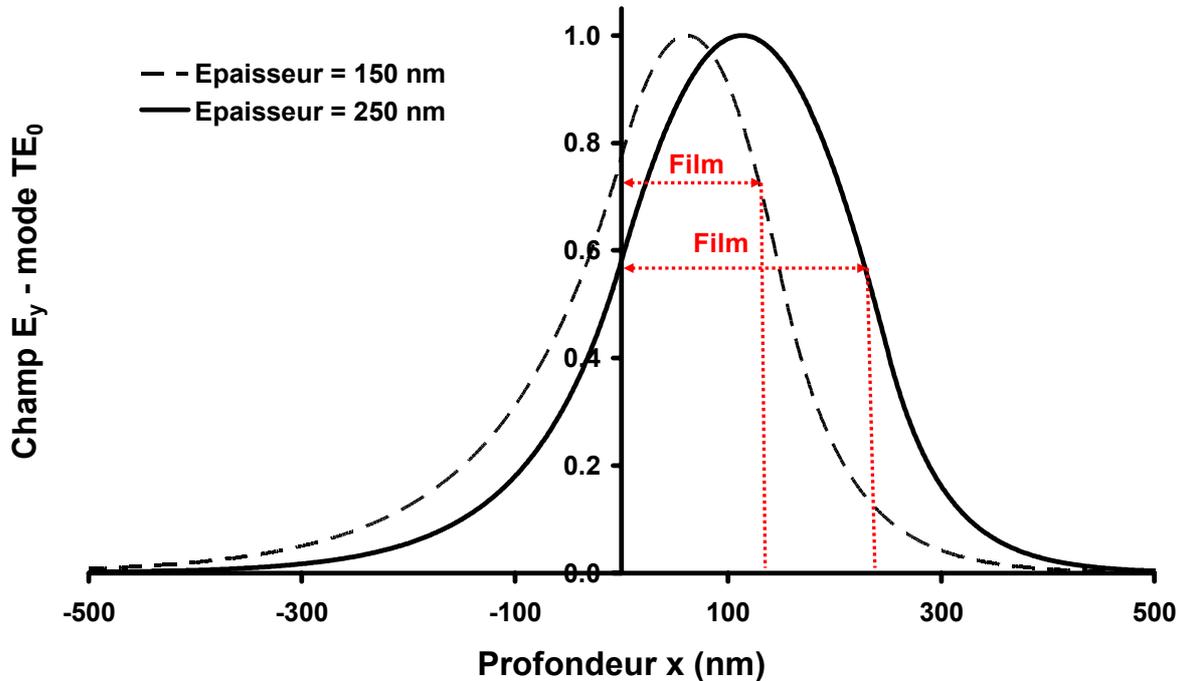


Figure 12 : profil de champ E_y pour des épaisseurs de guide de 150 et 250 nm en mode TE

On peut constater sur la figure 12 que dans la région du superstrat (air) - partie droite - et dans la région du substrat - partie gauche - on a une solution exponentielle décroissante qui est caractéristique des solutions modales guidées dans la structure.

3.3.1.3. Tracés de l'intensité I_y

Il est à noter sur la figure 13 que plus l'épaisseur du film diminue (indices de réfraction supposés constants) plus la part de puissance présente dans le substrat et le superstrat augmente. On note aussi que la part de l'énergie se dissipant dans le substrat est plus importante que celle se dissipant dans le superstrat, la différence d'indice de réfraction entre la couche et le substrat étant plus faible qu'entre la couche et le superstrat. On note la continuité aux interfaces entre les différents milieux de l'intensité normalisée représentative du vecteur de Poynting.

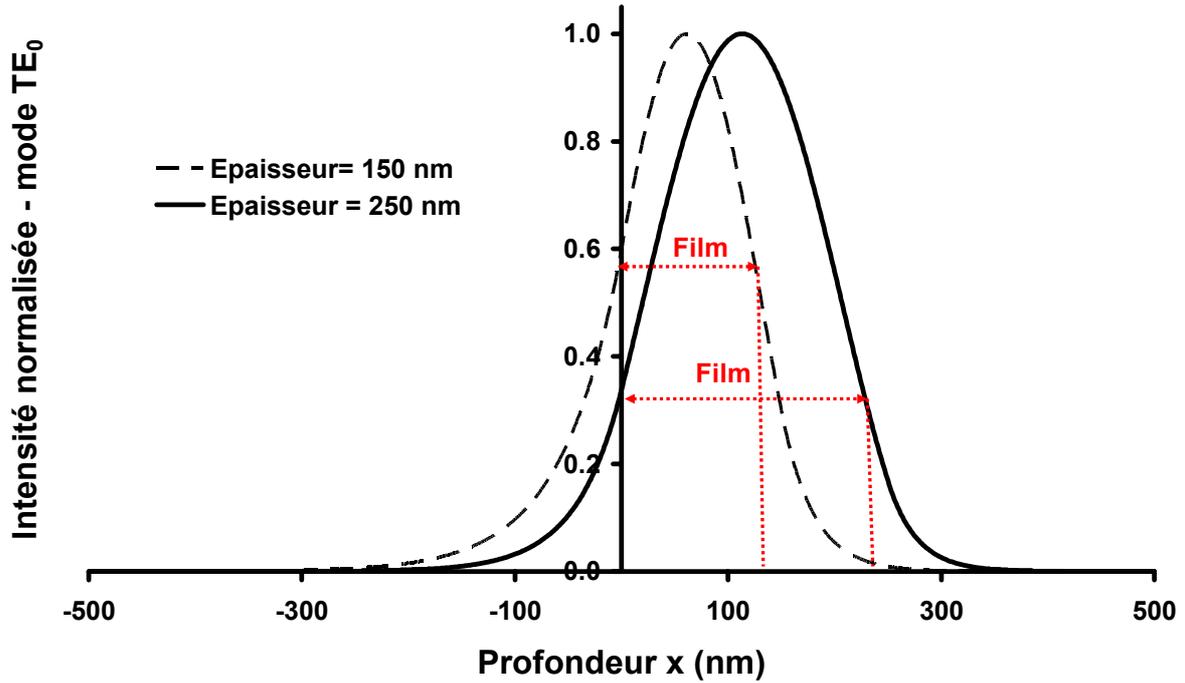


Figure 13 : profil d'intensité du mode TE_0 pour des épaisseurs de guide de 150 et 250 nm

3.3.1.4. Epaisseurs de coupure

Dans le tableau 3 sont représentées les épaisseurs de coupure à 632.8 et 1550 nm en mode TE.

Longueur d'onde	h_0 , polarisation TE
$\lambda = 632.8$ nm	54.6 nm
$\lambda = 1550$ nm	152.3 nm

Tableau 3 : épaisseurs de coupure pour le mode TE à 632.8 et 1550 nm

On note que cette épaisseur de coupure est très faible à la longueur d'onde de 632.8 nm (longueur d'onde du laser He-Ne utilisé), et qu'elle est proportionnelle à la longueur d'onde. L'utilisation des guides d'onde à la longueur d'onde des dispositifs de télécommunication i.e. à $\lambda = 1550$ nm demande de disposer d'épaisseurs plus élevées que celles obtenues pour une étude à $\lambda = 632.8$ nm.

3.3.1.5. Expression de la part de puissance dans le guide et du γ

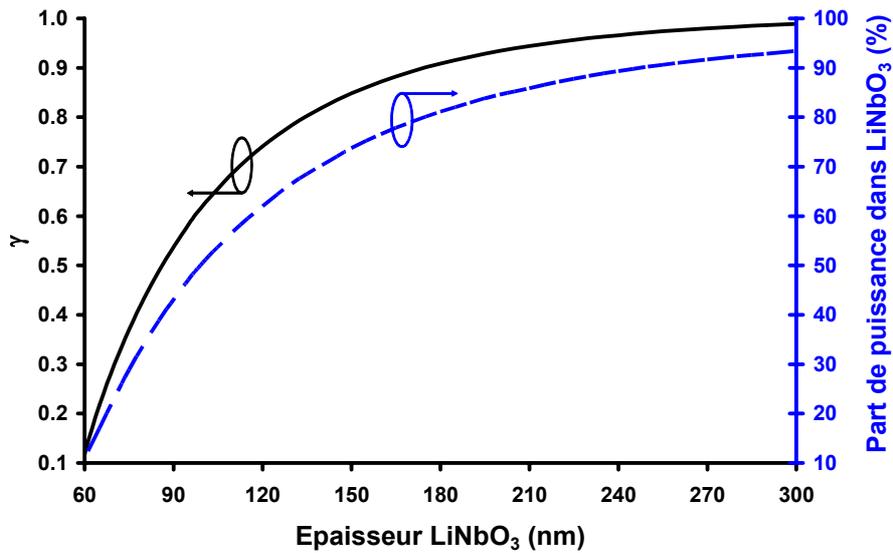


Figure 14 : courbes de variation de γ en fonction de l'épaisseur du guide

Les courbes représentées figure 14 permettent de mettre en évidence l'augmentation de γ et la part de puissance dans le guide parallèlement à l'épaisseur du guide. On note l'évolution similaire de ces deux paramètres en fonction de l'épaisseur de la couche de niobate de lithium.

3.3.1.6. Facteur d'efficacité électrooptique

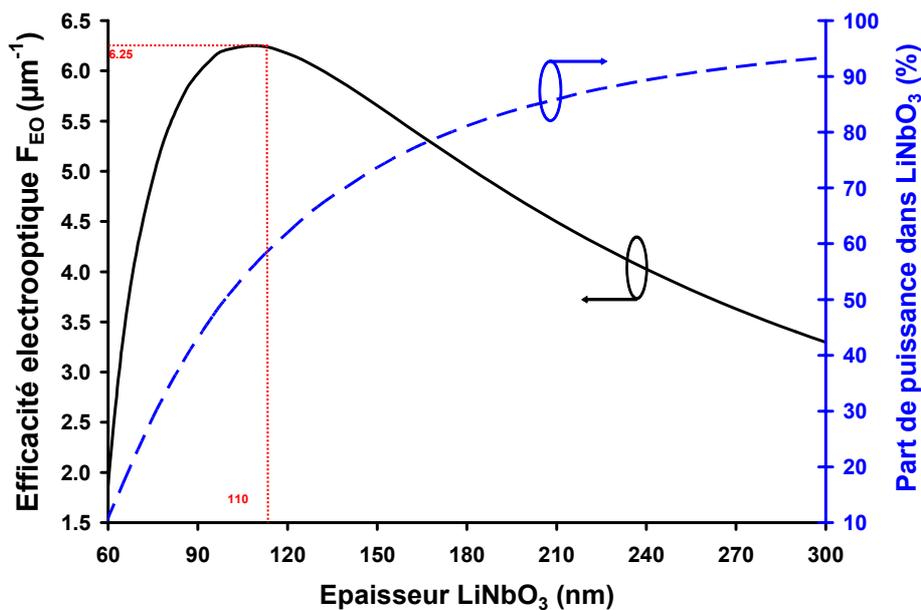


Figure 15 : évolution du facteur d'efficacité électrooptique et de la part de puissance dans le guide en fonction de l'épaisseur

Sur la figure 15, on peut voir que le meilleur facteur d'efficacité est obtenu pour une épaisseur de guide de 110 nm, sa valeur est de $6.25 \mu\text{m}^{-1}$. Au-delà il chute progressivement jusqu'à atteindre une valeur de 3.3. La part de puissance dans le guide qui correspond à l'optimum d'efficacité électrooptique est de 57%.

3.3.2. Modes TM

3.3.2.1. Indice effectif et répartition de puissance dans le guide

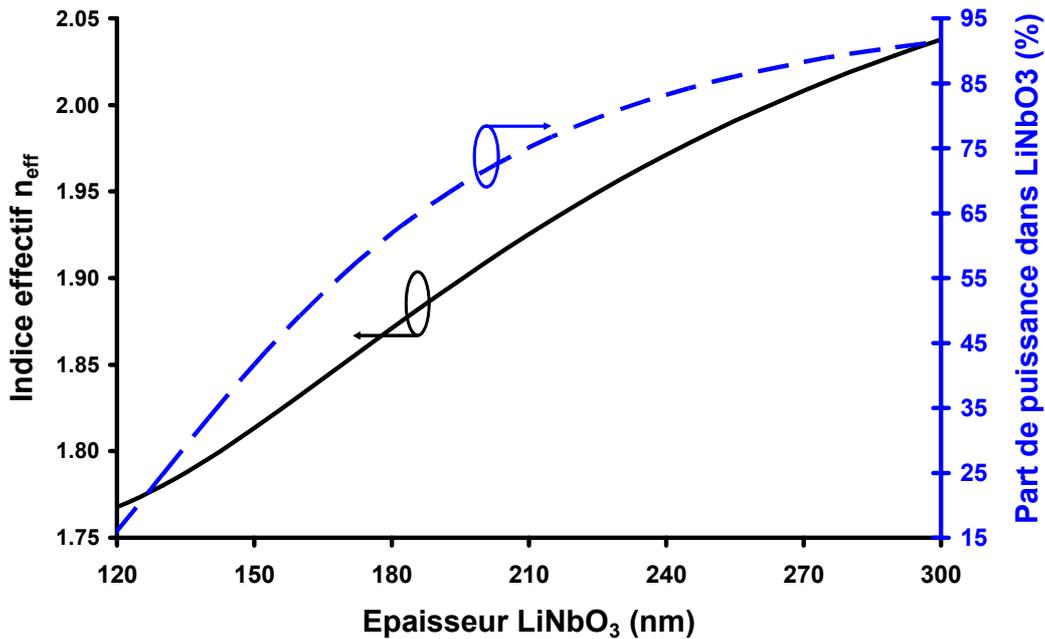


Figure 16 : évolution de l'indice effectif et de la part de puissance dans le guide en fonction de l'épaisseur

On retrouve sur la figure 16 un comportement pour le mode TM_0 analogue à celui du mode TE_0 . Toutefois la part de puissance dans le niobate de lithium est toujours inférieure, à épaisseur équivalente, à celle du mode TE_0 .

3.3.2.2. Tracés d'exemple de champ H_y

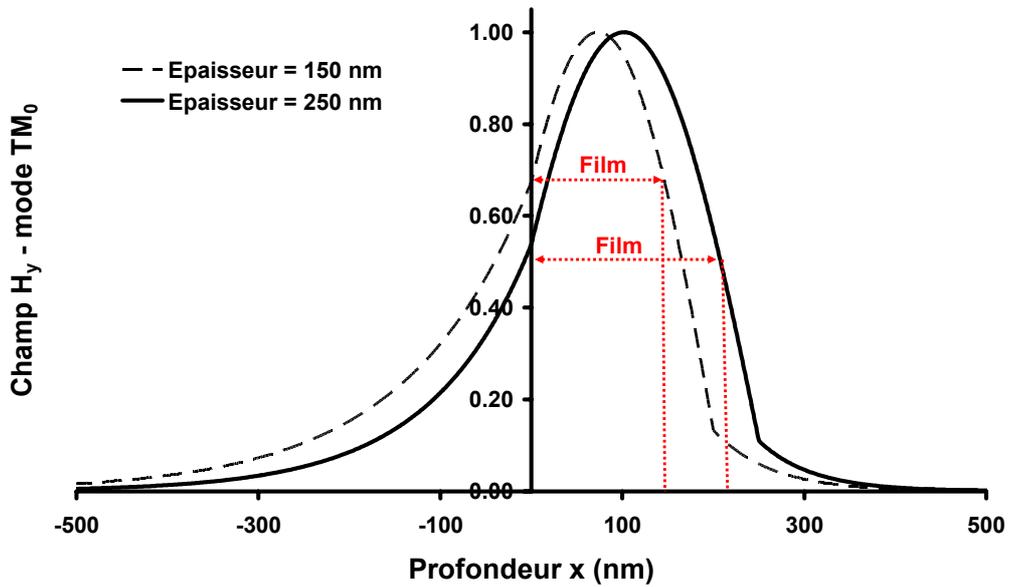


Figure 17 : profil de champ H_y pour des épaisseurs de guide de 150 et 250 nm en mode TM

A l'instar du mode TE_0 , La figure 17 montre pour le mode TM_0 que plus l'épaisseur du film diminue, plus la part du champ se propageant dans l'air et le substrat est importante. Il convient alors de déposer des épaisseurs permettant une bonne part de champ dans le guide.

3.3.2.3. Tracés d'intensité de champ I_y

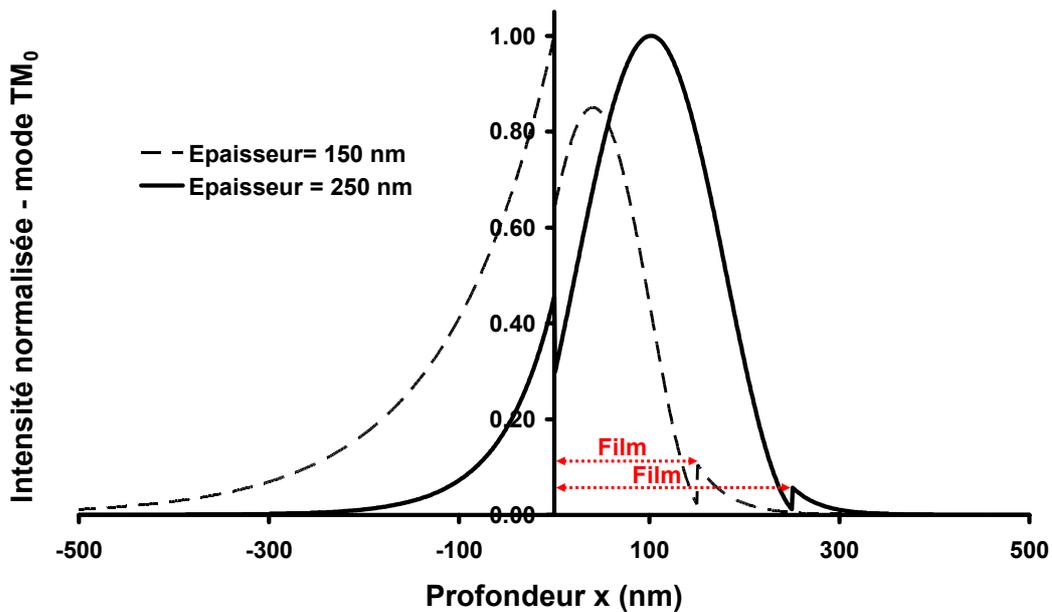


Figure 18 : profil d'intensité du mode TM_0 pour des épaisseurs de guide de 150 et 250 nm

On constate que, comme pour le champ magnétique et la part de puissance dans LiNbO_3 , plus l'épaisseur du film diminue, plus la part de l'intensité I_y dans l'air et le substrat est importante. De plus, l'allure des courbes fait apparaître une discontinuité aux interfaces film-superstrat et film-substrat, cette discontinuité est due aux sauts d'indices des milieux, à savoir le saphir, LiNbO_3 et l'air. Plus l'épaisseur est faible plus la discontinuité est importante.

3.3.2.4. Epaisseurs de coupure

Dans le tableau 4, sont représentées les épaisseurs de coupure à 632.8 et 1550 nm en polarisation TM.

Longueur d'onde	h_0 , polarisation TM
$\lambda = 632.8 \text{ nm}$	101.7 nm
$\lambda = 1550 \text{ nm}$	272.9 nm

Tableau 4 : épaisseurs de coupure pour le mode TM à 632.8 et 1550 nm

3.3.2.5. Expression de la part de puissance dans le guide et du γ

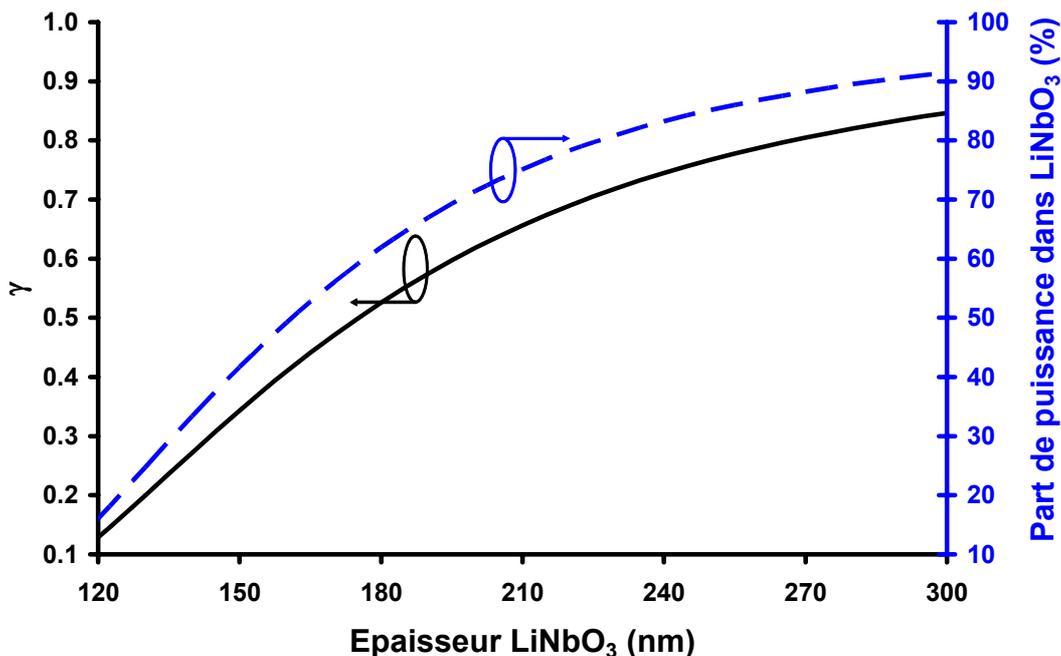


Figure 19 : courbes de variation de γ en fonction de l'épaisseur du guide

Les courbes représentées figure 19 permettent de mettre en évidence l'augmentation du γ et la part de puissance dans le guide parallèlement à l'épaisseur du guide. L'un et l'autre de ces paramètres présentent des valeurs inférieures à celles pour le mode TE_0 .

3.3.2.6. Expression du facteur d'efficacité électrooptique

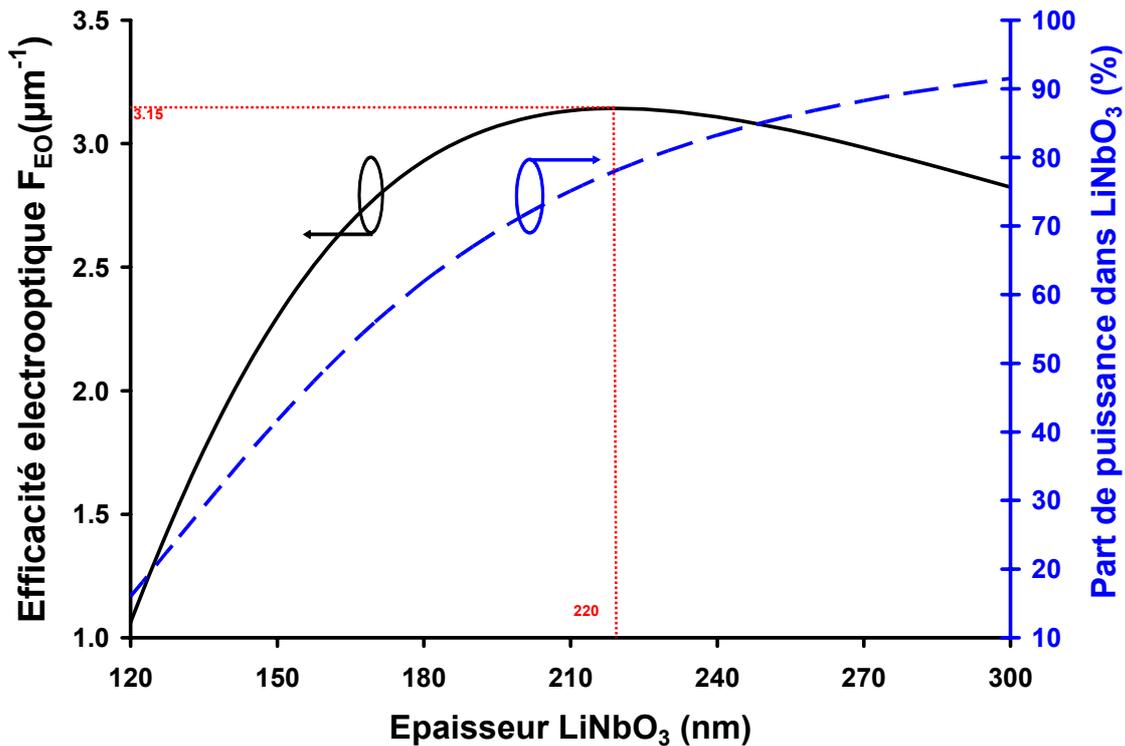


Figure 20 : évolution du facteur d'efficacité électrooptique F_{EO} et de la part de puissance dans le guide en fonction de l'épaisseur pour le mode TM_0

La figure 20 nous permet de mettre en évidence que le meilleur facteur d'efficacité F_{EO} est obtenu pour une épaisseur de 220 nm de $LiNbO_3$ et vaut $3.15 \mu m^{-1}$. Cette valeur est deux fois plus faible que pour le mode TE_0 , mais cela est compensé par le fait que le coefficient électrooptique mis en jeu est le r_{33} dont la valeur est quatre fois supérieure à celle du coefficient r_{13} .

La part de puissance dans le guide correspondant à cette épaisseur optimale de 220 nm est de 78%.

4. Moyens de caractérisations optiques

Il existe plusieurs techniques de couplage :

- le couplage par tranche
- le couplage par biseau
- le couplage par réseau
- le couplage par prisme

Le choix de la technique de couplage est guidé par les critères suivants :

- l'efficacité du couplage
- la sélectivité des modes
- la facilité de mise en œuvre

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter la technique utilisée pour permettre l'injection de lumière dans un guide d'ondes qui répond le mieux aux trois critères : le couplage par prisme.

4.1. Le couplage par prisme : Méthode des m-line

Le couplage par prisme est une méthode non-destructive et amovible qui permet d'exciter les modes guidés. Un laser est focalisé sur la base d'un prisme et est réfléchi par réflexion totale. Celle-ci est accompagnée d'une onde évanescente qui pénètre dans le guide lorsque la couche d'air résiduelle entre les deux composants (prisme et guide) est réduite à une portion de la longueur d'onde du faisceau. Ce couplage est appelé "effet tunnel optique" par analogie à l'effet tunnel d'une particule en mécanique quantique. Considérons \vec{k}_p le vecteur d'onde du faisceau dans le prisme et n_p l'indice du prisme. Les quantités $k_0 n_p \sin\theta_p$ et $k_0 n_p \cos\theta_p$ représentent les composantes horizontales et verticales de ce vecteur d'onde.

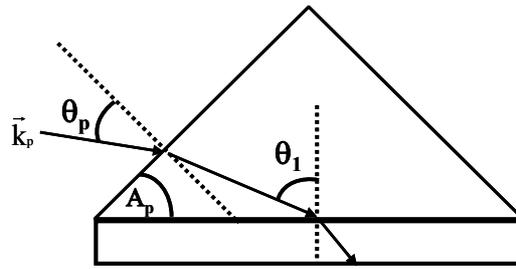


Figure 21 : vecteur d'onde \vec{k}_p dans le prisme

Le couplage entre l'onde évanescente présente à la base du prisme et les modes du guide se fera avec conservation de la composante longitudinale du vecteur d'onde.

L'excitation d'un mode guidé est obtenu lorsqu'en faisant tourner le prisme, donc en changeant l'angle θ_1 , la composante de \vec{k}_p correspond à la composante horizontale correspondant à un mode guidé. L'efficacité de ce couplage peut atteindre 80 % dans le meilleur des cas (non vérifié dans cette étude). L'angle θ_1 est difficilement accessible par la mesure. Par contre, l'angle θ_p qui correspond à l'angle d'incidence du faisceau laser sur la face du prisme est facilement mesurable. Pour un mode guidé, on déduit l'indice effectif n_{eff} de la mesure de θ_p à l'aide de l'équation qui suit :

$$n_{\text{eff}} = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left[\left(\frac{n_0}{n_p} \right) \sin \theta_p \right] \right]$$

avec :

n_p , l'indice du prisme

n_0 , l'indice de l'air

A_p , l'angle du prisme, dans notre cas $A_p = 45^\circ$

θ_p , l'angle mesuré

Cette technique, développée dans les années 60 par P.K. Tien ⁵, permet d'extraire les paramètres caractéristiques des guides d'ondes, les indices effectifs, l'indice de réfraction et l'épaisseur. Ces trois paramètres sont liés entre eux par l'équation de dispersion.

Lors du couplage par prisme et de la propagation d'un mode, nous observons sur l'écran le faisceau réfléchi par la base du prisme coupé par une ligne noire qui correspond à l'énergie lumineuse couplée au guide d'onde.

La figure 22 représente le montage d'injection par prisme et de visualisation des m-lines.

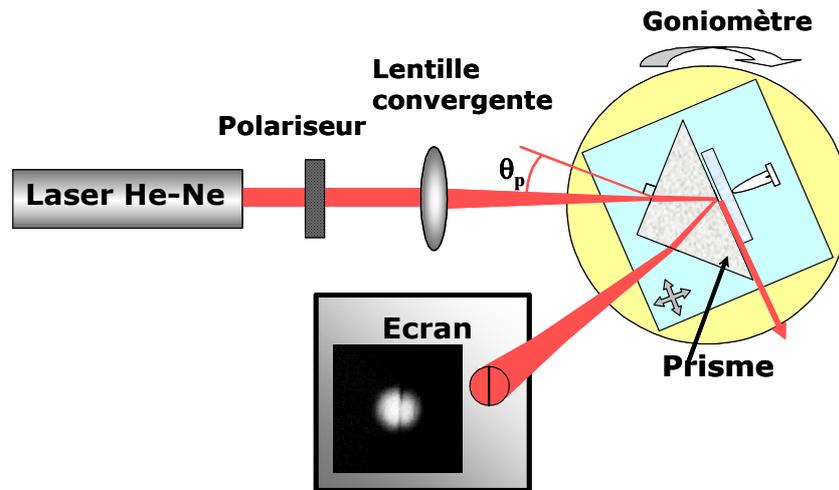


Figure 22 : montage de spectroscopie m-line

Nous avons choisi de travailler avec un laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm. On utilise un polariseur pour sélectionner modes TE ou TM et une lentille convergente de 100 mm de focale pour focaliser le faisceau à la base du prisme. Le support du prisme est placé sur un goniomètre à quatre degrés de liberté (une rotation et trois déplacements orthogonaux verticaux et horizontaux) apportant une précision de mesure des angles de l'ordre d'un dixième de degré. Le dispositif est constitué d'une vis micrométrique qui vient plaquer l'échantillon contre le prisme de manière à diminuer l'épaisseur de la couche d'air résiduelle entre le prisme et le guide. Le prisme utilisé doit présenter un indice de réfraction supérieur à l'indice de la couche étudiée. Le choix s'est porté sur un prisme en rutile (TiO_2). Le rutile est un matériau anisotrope uniaxial présentant deux indices de réfraction élevés.

Indice ordinaire	Indice extraordinaire
2.5837	2.8663

Tableau 5 : indices de réfraction du rutile à 632.8 nm

Le prisme en rutile présente son axe extraordinaire parallèlement à une arête.

Il s'agit d'un prisme isocèle à angle droit ($A_p = 45^\circ$).

Cet angle a été choisi afin d'obtenir un couplage quel que soit l'indice effectif du mode qui se propage comme illustré sur la figure 23.

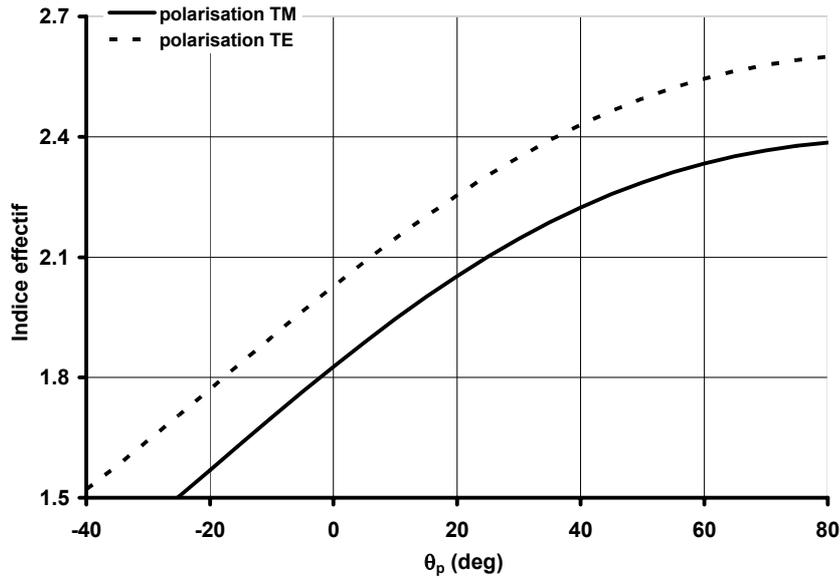


Figure 23 : indice effectif en fonction de l'angle d'attaque sur la face du prisme

Nous avons vu que la connaissance de θ_p permettait de remonter à la valeur de l'indice effectif. Pour un milieu isotrope, la connaissance de deux indices effectifs permet, en résolvant l'équation de dispersion associée au mode de mesurer l'indice et l'épaisseur de la couche. Dans le cas d'un milieu anisotrope, cas du niobate de lithium, il faut mesurer au minimum un mode TE et un mode TM afin de calculer les deux indices, ordinaire et extraordinaire, ainsi que l'épaisseur. Dans notre cas, deux possibilités se présentent :

- Soit la couche est suffisamment épaisse pour que deux modes par polarisation se propagent, alors l'erreur sur la détermination des indices et de l'épaisseur est très faible. Elle dépend essentiellement du diamètre du faisceau ($\varnothing = 1$ mm), de la focale ($f=100$ mm) de la lentille et de l'angle $\varepsilon = 45^\circ$ du prisme.
- Soit la couche n'est pas assez épaisse et un seul mode par polarisation est guidé. Cela nécessite de connaître auparavant un des indices de réfraction ou l'épaisseur. Cette méthode entraîne une plus grande erreur que dans le premier cas ($\Delta n \sim 10^{-2}$)

4.2. Méthode de mesure des pertes optiques

La mesure des pertes optiques s'effectue en utilisant un prisme en rutile positionné à angle droit pour permettre une meilleure observation du trait de propagation. La lumière est couplée avec un des modes du guide par l'intermédiaire du prisme. La méthode de mesure des pertes est basée sur la mesure de la lumière diffusée à la surface du guide d'onde ^{6,7}.

Le montage complet est présenté sur la figure 24.

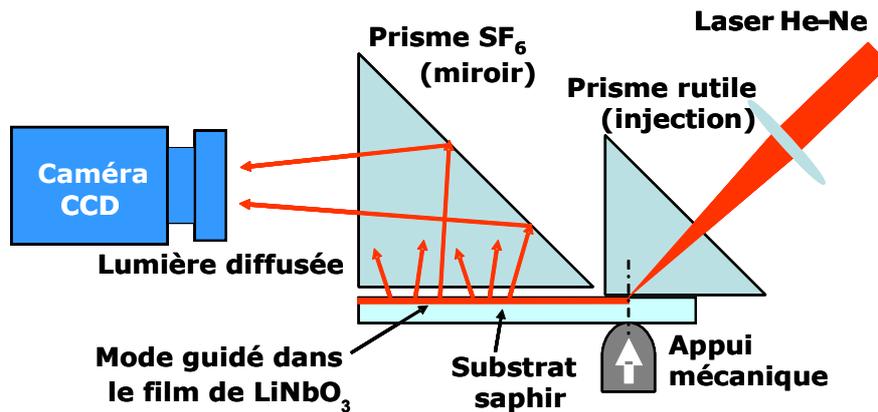


Figure 24 : montage du couplage par prisme pour la mesure de pertes optiques

L'image de la ligne de propagation est obtenue par une caméra CCD munie d'un objectif. Cette caméra est reliée à une carte d'acquisition d'image sur un ordinateur. L'organisation mécanique du dispositif d'injection par prisme interdit le positionnement de la caméra directement face au guide d'onde. Les faibles dimensions de ce dernier ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) nécessitent l'utilisation d'un second prisme, en verre SF_6 , afin de jouer le rôle de miroir par réflexion totale et permettre un positionnement aisé de la caméra.

Pour mesurer les pertes, à l'aide d'un programme sous MATLAB 7.3 nous effectuons sur l'image enregistrée un relevé de la zone à traiter (ligne de propagation) selon une position horizontale et verticale auquel on peut soustraire une valeur de bruit issue d'un relevé d'une zone de bruit autour de la ligne de propagation. Une intégration des puissances relevées dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation du mode permet de limiter l'influence d'une éventuelle diffraction transversale du faisceau lors de la propagation.

Le principe consiste à mesurer la décroissance exponentielle d'intensité lumineuse $I(z)$ tout au long de la propagation suivant la direction z . L'équation est la suivante :

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}$$

avec α le coefficient d'atténuation en Neper/m

La valeur du coefficient d'atténuation linéique exprimée en dB/cm se calcule ainsi :

$$\alpha_{\text{dB/cm}} = -\frac{1}{z(\text{cm})} \log_{10} \left(\frac{I(z)}{I_0} \right)$$

Les pertes optiques sont sensibles à la rugosité de surface, d'interface et à la qualité du réseau cristallin, à savoir la dimension et la mosaïcité des cristallites d'une part et la taille des joints de grains d'autre part. On peut différencier les pertes optiques dites de surface et celle de volume. Dans le dernier cas, les pertes optiques d'un mode guidé sont liées à la part de l'énergie qui se propage dans la couche pour les pertes de volume et aux interfaces film-substrat et film-air pour les pertes de surface.

4.3. Extraction du faisceau guidé

L'extraction de l'onde guidée peut s'effectuer aussi par couplage par prisme. La situation est alors totalement symétrique de l'excitation. Les ondes guidées se couplent aux ondes se propageant en espace libre dans le prisme puis dans l'air. Les relations entre indices effectifs et angles des faisceaux de sortie est identique à celles de l'injection. A chaque mode guidé correspond un angle de sortie.

Un premier montage permettant de réaliser simultanément injection et extraction a été utilisé. Pour cela, un double appui mécanique est réalisé sur la face arrière du guide (figure 25). Cet appui a été réalisé avec 2 billes. Une seconde solution utilisée préférentiellement consiste à utiliser deux cylindres de 3 mm de diamètre et de longueur 10 mm en lieu et place des billes. Cette solution présente l'intérêt d'effectuer un appui mécanique sur toute la hauteur du guide et de permettre ainsi d'injecter la lumière dans le guide à la hauteur désirée.

Toutefois cette solution avec un unique prisme pose des difficultés. Tout d'abord, le substrat est extrêmement dur (saphir – Al_2O_3) et chercher à créer localement deux appuis entraîne un plaquage du guide contre le prisme sur toute sa surface. Cela perturbe la propagation dans le guide et contribue à la fuite du mode guidé. De plus, la présence du prisme empêche la mesure des pertes de propagation et interdit le placement d'électrodes le long du trajet du mode guidé entre l'injection et l'extraction.

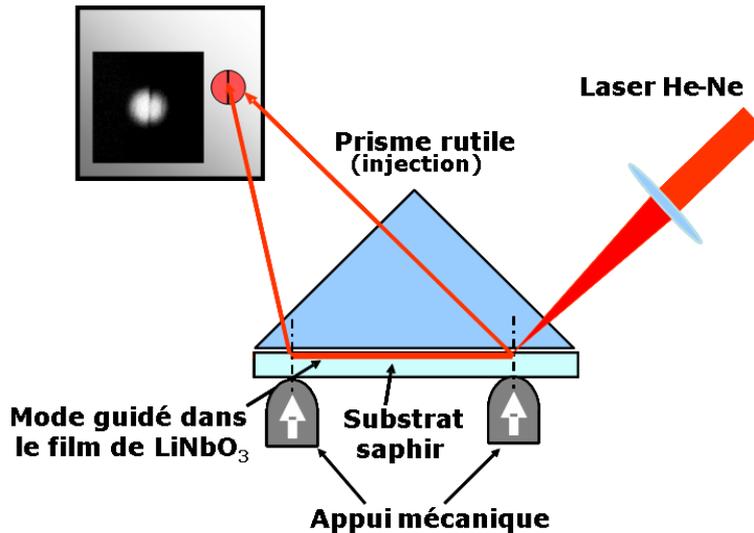


Figure 25 : dispositif d'injection et d'extraction du faisceau lumineux

Une seconde version de ce montage a été développée. Elle est basée sur l'utilisation de deux prismes distincts permettant une injection, une extraction, et une propagation guidée sur 8 mm entre les deux prismes (figure 26). Ce montage est celui qui sera utilisé pour le banc de mesure des caractéristiques électrooptiques du guide.

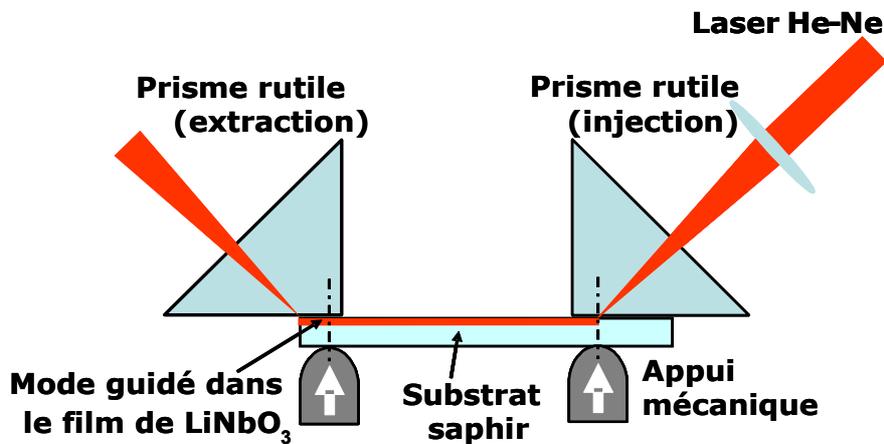


Figure 26 : second montage d'injection et d'extraction du faisceau lumineux

4.4. Méthode de mesure des coefficients électrooptiques

L'effet électrooptique dans un guide à base de niobate de lithium a pour effet une variation de l'indice effectif des modes guidés ce qui introduit un déphasage $\Delta\phi$ tel que calculé précédemment. La recherche des propriétés électrooptiques du guide passe donc obligatoirement par une mesure de ce déphasage. La technique la plus courante consiste à

introduire le dispositif déphaseur, le guide à niobate de lithium ici, dans un bras d'un interféromètre à deux ondes, dans notre cas un interféromètre de Mach-Zehnder.

Le dispositif à double prisme présenté en figure 26 est utilisé afin d'injecter et d'extraire l'onde optique dans le guide d'onde. Pour la mesure des coefficients électrooptiques, il faut ajouter deux électrodes de part en d'autre du guide. Le montage de la figure 27 permet la mesure du déphasage électrooptique afin d'en déduire les valeurs des coefficients électrooptiques de la couche de niobate de lithium.

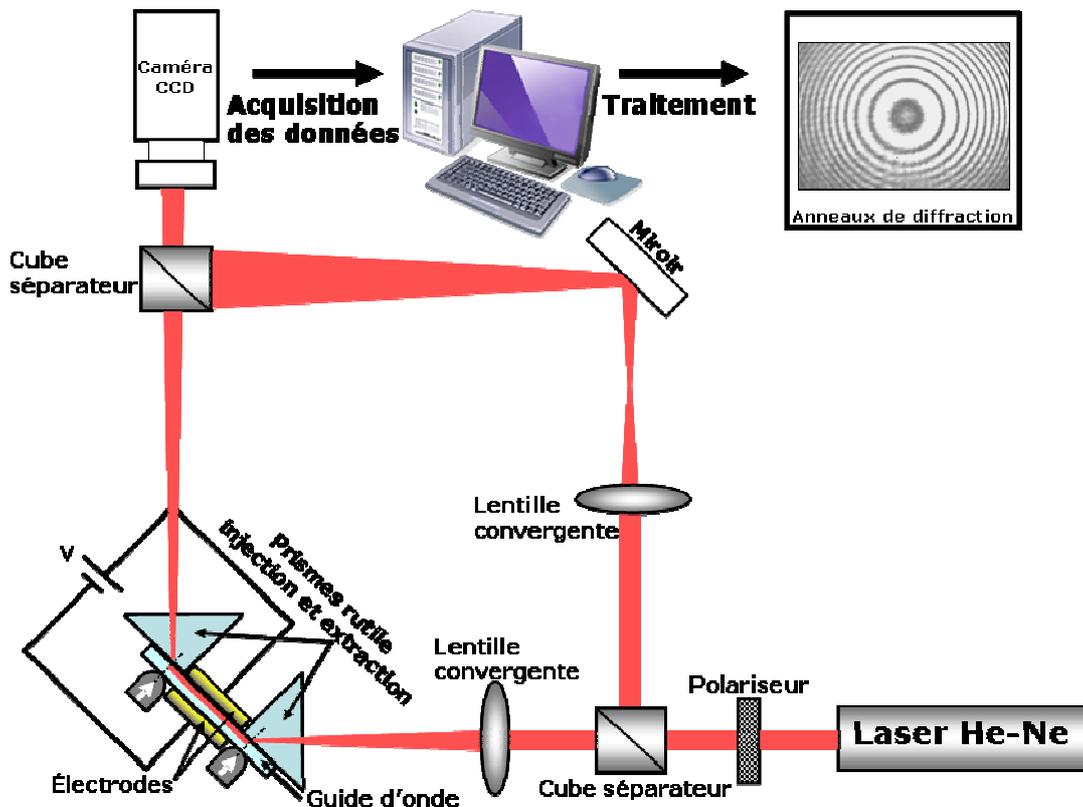


Figure 27 : dispositif de caractérisation des coefficients électrooptiques de LiNbO_3

L'interféromètre de Mach-Zehnder contient le guide dans l'un de ses bras. Le champ d'interférence créée par les ondes sphériques issues des deux bras de l'interféromètre est une figure constituée d'anneaux concentriques. Chaque anneau brillant est identifié par un numéro i correspondant à sa position dans la figure d'interférence à partir du centre de celle-ci. La présence d'un anneau brillant correspond à un ordre d'interférence k_i entier tel que :

$$k_i = \frac{\phi}{2\pi}$$

avec ϕ le déphasage local (au niveau du maximum d'intensité de l'anneau) entre les deux ondes sphériques.

Le carré du rayon R_i d'un anneau $n^{\circ}i$ évolue linéairement en fonction de i (figure 28). Sur le tracé de R_i^2 en fonction de i , la droite coupe l'axe horizontal en une position distante de $i=1$ d'une valeur ε appelée excédent fractionnaire.

$$R_i^2 = K(i - 1 + \varepsilon)$$

avec K un scalaire lié aux rayons de courbure des ondes sphériques dans le plan d'observation

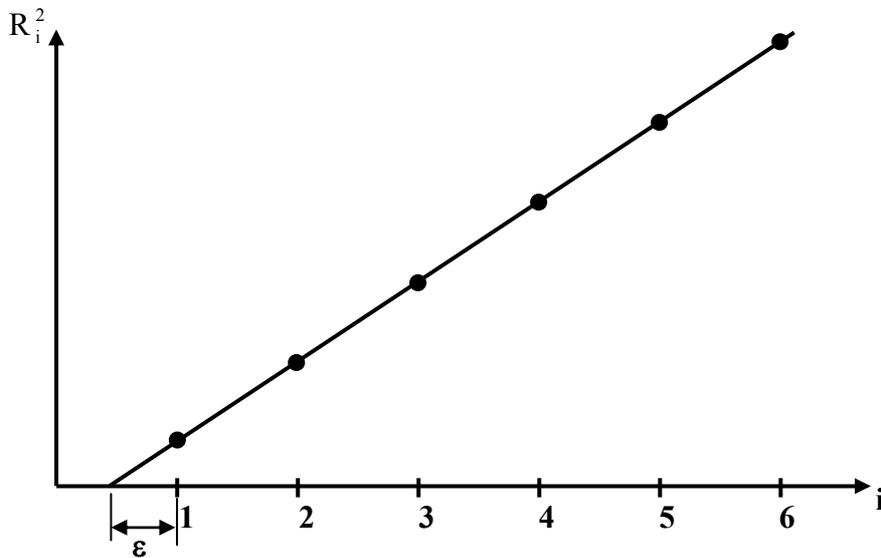


Figure 28 : détermination de l'excédent fractionnaire ε

La quantité ε est appelée l'excédent fractionnaire. Il représente la part décimale de l'ordre d'interférence au centre du faisceau (en $R=0$) et elle correspond à un déphasage $\delta\phi$ tel que :

$$\delta\phi = \varepsilon 2\pi$$

L'analyse de la figure d'interférence est effectuée avec une caméra CCD et un logiciel d'acquisition et de traitement d'image. L'objectif est d'obtenir la valeur de ε_1 et donc de $\delta\phi_1$ qui est caractéristique de l'état d'interférence initial du système.

L'application d'une tension électrique sur les électrodes (quelques centaines de volts) doit modifier l'état d'interférence de l'interféromètre ce qui se traduit par une modification des

rayons de chacun des anneaux. Une seconde analyse d'image permet d'obtenir les valeurs de ε_2 et de $\delta\phi_2$ caractéristiques de ce nouvel état d'interférence. Le déphasage électrooptique $\Delta\phi$ crée par l'application de la tension électrique s'exprime alors ainsi :

$$\Delta\phi = 2\pi (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

On peut noter que cette valeur est signée ce qui permettra de déterminer l'orientation des domaines ferroélectriques de la couche de niobate de lithium.

Il est possible de déduire de ces mesures et calculs la valeur du coefficient électrooptique r_{33} de la couche électrooptique. Cela nécessite de connaître la valeur du rapport γ , liée à l'épaisseur de la couche de niobate de lithium et à la structure complète du guide optique. Cette valeur peut être estimée par les simulations numériques à partir des caractéristiques optogéométriques du guide issues des analyses expérimentales.

Dans ces conditions, l'estimation de r_{33} est obtenue par l'équation suivante :

$$r_{33} = \Delta\phi \frac{\lambda e}{\pi n_3^3 \gamma V L}$$

Avec : V , la tension appliquée entre les électrodes qui permet d'obtenir un déphasage mesuré $\Delta\phi$

L , la longueur des électrodes selon la direction de propagation de la lumière

e , la distance entre les électrodes

n_3 , l'indice extraordinaire du niobate de lithium

5. Conclusion

Nous avons développé les éléments de la théorie de l'optique planaire indispensables à la compréhension et à la mise en œuvre des moyens de caractérisation des propriétés optiques des guides d'ondes réalisés. Ce développement a aussi permis la compréhension de la modulation électrooptique de phase intégrée dans des systèmes à base de couches minces. L'analyse de la structure simplifiée $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiNbO}_3/\text{Air}$ nous a permis de mettre en évidence et

d'optimiser des paramètres importants comme la part de champ et de puissance dans le guide et le facteur d'efficacité électrooptique afin d'optimiser la conception de notre modulateur électrooptique.

Références

1. G. J. Edwards and M. Lawrence, "A temperature-dependent dispersion equation for congruently grown lithium niobate," *Opt. and Quant. Elec.* Vol **16**, 373-375 (1984).
2. X. Lansiaux, "Croissance de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation R.F. cathodique magnétron. Caractérisations optiques et électriques." *Electronique* (Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Valenciennes, 2001).
3. H. Robinson, C. W. Pitt, and R. A. Gibson, "Silicon-lithium niobate electro-optic waveguide modulator structures in the parallel-plate configuration," *Appl. Opt.* **32**(21), 3981-3988 (1993).
4. H. Kolgenik, "Theory of dielectric waveguides," in *Integrated Optics*, Springer-Verlag, ed. (T.Tamir, New-York, 1979), pp. 13-81.
5. P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin, "Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films," *Applied Physics Letters* **14**(9), 291-294 (1969).
6. T. A. Strasser and M. C. Gupta, "Optical loss measurement of low-loss thin-film waveguides by photographic analysis," *Appl. Opt.* **31**(12), 2041 (1992).
7. Y. Okamura, S. Yoshinaka, and S. Yamamoto, "Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguides: a simple method," *Appl. Opt.* **22**(23), 3892 (1983).

Chapitre 4
Croissance de LiNbO_3
sur saphir

TABLE DES MATIERES

1.	Optimisation des conditions de dépôts de couches minces de LiNbO ₃ par les plans d'expériences	139
1.1.	Introduction	139
1.2.	Estimation de la composition des dépôts par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS) ..	142
1.3.	Morphologie des films	146
1.4.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	148
1.5.	Conclusion de l'étude préliminaire	150
2.	Introduction aux plans d'expériences : méthode essai erreur	151
2.1.	Plans d'expériences	153
2.1.1.	Plan de criblage	154
2.1.1.1.	Détermination de l'importance des paramètres	154
2.1.1.2.	Définition du plan et des facteurs d'entrée et de sortie	154
2.1.1.3.	Analyse graphique des effets	156
2.1.2.	Conclusion et perspectives du plan de criblage	161
2.2.	Analyse en Composantes Principales (ACP)	162
2.2.1.	Présentation de l'ACP	162
2.2.2.	Conclusions et perspectives de l'ACP	165
2.3.	Plan d'optimisation	165
2.4.	Conclusion générale	173
3.	Etude des propriétés morphostructurales	173
3.1.	Composition et épaisseurs des couches minces	173
3.2.	Orientation cristallographique, détermination des relations d'épitaxie	175
3.2.1.	Notion d'orientation des films sur un substrat	175
3.2.1.1.	Films texturés	175
3.2.1.2.	Films épitaxiés	176
3.2.2.	Techniques de diffraction des rayons X utilisées	177
3.2.2.1.	Montage haute résolution dédié à l'étude de couches minces épitaxiées	177
3.2.2.1.1.	Mesure de la désorientation des plans cristallins par Rocking Curve	178
3.2.2.1.2.	Evaluation de la désorientation dans le plan de l'interface des cristaux constituant la couche : mesure par ϕ -scans	182
3.2.2.1.3.	Analyse microstructurale par diffraction des rayons X	185
3.2.2.2.	Synthèse de l'analyse microstructurale	190
3.3.	Analyses morphologiques par microscopie optique et AFM	191
3.4.	Synthèse	193
4.	Etude des propriétés optiques	193
4.1.	Analyse qualitative du trait de propagation issu de l'excitation des modes guidés	193
4.2.	Mesure des pertes optiques	196
4.3.	Etude d'un cas de dépôt avec gradient d'épaisseur	201
4.4.	Mesure des coefficients électrooptiques	202
5.	Conclusions	206

1. Optimisation des conditions de dépôts de couches minces de LiNbO_3 par les plans d'expériences

1.1. Introduction

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous nous sommes fixés comme objectifs de réaliser des couches minces présentant la phase LiNbO_3 du système $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, stœchiométriques, épitaxiées sur un substrat en saphir orienté (00.1), et d'excellente qualité optique. La réalisation de couches minces par la technique d'ablation laser demande de prendre en considération un certain nombre de paramètres qui tiennent à la fois compte du laser utilisé, de l'enceinte d'ablation, de l'interaction entre la cible et le laser et du substrat. Il en ressort les paramètres suivants :

- La nature et le plan de taille du substrat
- La température du substrat
- La nature et la pression du gaz dans l'enceinte d'ablation (dioxygène pour LiNbO_3)
- La longueur d'onde du laser
- La fluence du laser
- La nature de la cible (polycristalline ou monocristalline)
- La distance entre la cible et le substrat
- Le taux de récurrence du laser
- La fréquence de rotation de la cible
- La durée de pré-ablation de la cible avant dépôt
- La durée du dépôt
- La cinétique et l'atmosphère de refroidissement après dépôt

Au cours des expérimentations, nous avons recherché l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces réalisées. Le choix des paramètres de dépôt pour les premières expériences a été guidé par une synthèse de résultats obtenus dans la littérature à laquelle se sont ajoutées les expériences réalisées au Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) à Metz en 2004 lors de tests préliminaires. Une synthèse de l'étude bibliographique est présentée dans le tableau 1 :

Auteurs Année	Substrat	Laser	Fluence laser	Température	Type de cible	Pression	Caractéristiques morphostructurales
Marsh ¹ 1993	Saphir (11.0)	KrF 248 nm $\tau = 30$ ns	3-5 J/cm ²	650 °C	monocristalline	133 mbar	Couche orientée (01.2) Peu de gouttelettes
Shibata ² 1995	Saphir (00.1)	ArF 193 nm	-	750°C	frittée, enrichie en lithium (Li/Nb=2)	1.33 mbar O ₂ 92% O ₃ 8%	Couche épitaxiée (00.1)LiNbO ₃ // (00.1) Al ₂ O ₃ [11.0]LiNbO ₃ // [11.0] Al ₂ O ₃ Gouttelettes ?
Lee ³ 1995	Saphir (00.1)	Nd-YaG 355 nm $\tau = 5-6$ ns	1.4 –10 J/cm ²	500°C	monocristalline congruente	67 mbar	Couche épitaxiée (00.1) Gouttelettes ?
Aubert ⁴ 1996	Saphir (00.1)	KrF 248 nm	1.2 J/cm ²	750°C	monocristalline	1.33 mbar	Couche épitaxiée (00.1)LiNbO ₃ // (00.1) Al ₂ O ₃ [10.0]LiNbO ₃ // [10.0] Al ₂ O ₃ [10.0]LiNbO ₃ // [11.0] Al ₂ O ₃ Gouttelettes ?
Gonzalo ⁵ 1997	Silicium (11.0)	ArF 193 nm $\tau = 12$ ns	2 J/cm ²	ambiante	monocristalline	0.07 mbar	?
Kim ⁶ 1998	Saphir (00.1)	Nd-YAG 266 nm	-	550°C	monocristalline	-	Couche épitaxiée (00.1) Gouttelettes limitée par le masque
Lee ⁷ 2002	Saphir (00.1) traitement thermique à 1000°C	KrF 248 nm	1 J/cm ²	700°C	monocristalline	133 mbar	Couche épitaxiée (00.1) Gouttelettes ?
Boulle ⁸ 2003	Saphir (00.1)	Nd-YaG 355 nm $\tau = 12$ ns	3 J/cm ²	800°C	polycristalline	0.133 mbar	Couche épitaxiée (00.1)LiNbO ₃ // (00.1) Al ₂ O ₃ [10.0]LiNbO ₃ // [10.0] Al ₂ O ₃ Gouttelettes
Lam ⁹ 2004	Saphir (00.1)	KrF 248 nm	-	650°C	monocristalline	667 mbar	Couche orientée (00.1) Gouttelettes ?
Nakata ¹⁰ 2004	Saphir (00.1)	KrF 248 nm	0.7 J/cm ²	400°C	monocristalline	133 mbar	Couche texturée (00.1) Pas de gouttelettes
LSMCL 2004	Saphir (00.1)	ArF 193 nm	1.3 J/cm ²	700°C	frittée	0.06 mbar	Couche texturée (00.1) Présence limitée de gouttelettes

Tableau 1 : synthèse bibliographique des conditions de dépôts de couches minces de LiNbO₃ par PLD

Les dépôts ont été réalisés sur un substrat de saphir orienté (00.1). Ce type de substrat a été choisi d'une part pour sa structure cristalline hexagonale proche de celle du niobate de lithium et d'autre part pour son orientation (00.1) qui est la même que celle recherchée lors de la croissance de couches minces de LiNbO₃, la différence de paramètre de maille entre le saphir

et LiNbO₃ étant de 8.2 % selon l'axe a et de 6.7 % selon l'axe c. La différence de paramètre de

maille se calcul ainsi :
$$\Delta = \frac{\text{paramètre Al}_2\text{O}_3 - \text{paramètre LiNbO}_3}{\text{paramètre Al}_2\text{O}_3} * 100$$

L'expérience faite au LSMCL a été réalisée avec les paramètres suivants :

- Substrat saphir α -Al₂O₃ orienté (00.1)
- Température de substrat : 700°C
- Pression d'oxygène : 0.06 mbar
- Distance cible - substrat : 4.5 cm
- Fluence laser : 1.3 J/cm²
- Fréquence : 5 Hz
- Temps de dépôt : 1h30
- Cible céramique frittée de LiNbO₃

L'analyse des conditions de dépôt utilisées (dans la littérature et au LSMCL) montre que le couple température du substrat - pression d'oxygène joue un rôle primordial dans l'évolution de l'état de cristallisation et l'orientation cristallographique du matériau déposé ¹¹. Par ailleurs, la microstructure de la cible est un paramètre qui joue un rôle prépondérant dans la présence de particules ou de « gouttelettes » dans les dépôts. La projection de particules dans les films constitue un des inconvénients majeurs de la technique de dépôt par ablation laser ¹². Des études ont montré que pour des cibles de même densité, une surface rugueuse entraîne un taux de particules dans les films plus important et que plus la densité de la cible était élevée moins la projection de gouttelettes était importante ^{13,14}.

Pour confirmer ces études, nous avons donc effectué des tests en utilisant trois types de cibles de densités différentes :

- i. Des cibles frittées polycristallines (densité comprise entre 80 et 87 % de la densité théorique de LiNbO₃) élaborées au SPCTS suivant le processus suivant :
 - Broyage de la poudre de LiNbO₃ dans l'acétone pendant 2h et séchage à l'étuve
 - Incorporation du mélange plastifiant liant (polyéthylène glycol et alcool polyvinylique)
 - Pressage uniaxial (100 MPa)

- Frittage à l'air à 1100-1150°C pendant 4h
- ii. Des cibles commerciales PRAXAIR polycristallines de densité élevée (de l'ordre de 90% de la densité théorique)
- iii. Des monocristaux de niobate de lithium PRAXAIR taillés parallèlement aux plans (01.0)

Il est apparu que les dépôts élaborés à partir des cibles frittées (i) présentaient une morphologie de surface très perturbée (présence de gouttelettes et de « morceaux » arrachés à la cible) incompatible avec une utilisation de ces films en tant que guides d'ondes.

Par conséquent, nous avons réalisé les expériences en utilisant uniquement les cibles (ii) et (iii) et en faisant varier les paramètres apparaissant dans la littérature comme les plus influents sur la qualité cristalline des dépôts, à savoir la pression d'oxygène et la température du substrat.

La distance cible - substrat a été fixée à 4.9 cm, la fluence à une valeur comprise entre 1.3 et 1.5 J/cm^2 en concordance avec les valeurs du tableau 1 sachant que la fluence seuil est de 0.4-0.5 J/cm^2 ^{15, 16}, le taux de récurrence du laser à 5 Hz et la durée du dépôt à 1h30 au minimum. Nous avons fait varier la température du substrat de 650 à 750°C toujours en concordance avec les valeurs du tableau 1. Enfin, nous avons décidé de maintenir la pression d'oxygène dans une gamme de 0.06 à 1.5 mbar.

1.2. Estimation de la composition des dépôts par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Pour vérifier la stœchiométrie de nos couches minces nous avons utilisé la technique d'analyse de composition RBS. Cette technique de caractérisation de couche mince est dédiée spécifiquement à la réalisation de profil de distribution en profondeur d'éléments lourds. Elle permet une analyse de la composition des régions proches de la surface des solides (sur quelques microns de profondeur). Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau monocinétique de particules $^4\text{He}^+$. L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par les atomes constituant la cible va permettre d'identifier les masses M des atomes de la cible, leur position en profondeur ainsi que leur concentration. L'énergie du

faisceau des particules incidentes est de l'ordre de 2 MeV, l'angle d'observation varie entre 150 et 180°.

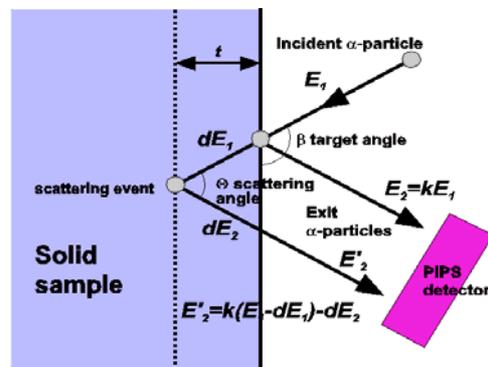


Figure 1 : principe de la RBS

La RBS donne de meilleurs résultats en résolution avec des ions incidents à haute énergie (entre 1.8 et 2 MeV). Pour un élément lourd dans une matrice légère la limite de détection est meilleure (de l'ordre de 10^8 atomes/cm³). Les concentrations absolues peuvent être mesurées avec une précision de $\pm 5\%$ et cela sans étalonnage. La sensibilité de la méthode RBS est assez limitée pour des atomes de faible masse atomique mais augmente avec la masse atomique de l'élément, dans le cas de LiNbO_3 nous ne pouvons alors contrôler avec précision que le rapport Nb/O. La possibilité de réaliser des analyses fines sur la composition de la surface d'un échantillon va être surtout fonction de la dimension du faisceau d'excitation : en analyse RBS, le diamètre de celui-ci est de l'ordre du millimètre. Les résultats de l'analyse RBS se présentent sous la forme de spectres en énergie des particules rétrodiffusées. Le traitement des profils est alors obtenu à l'aide d'un logiciel appelé Rutherford Universal Manipulation Program (RUMP) ¹⁷.

Les analyses RBS ont été effectuées à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) par Monsieur Jacques Perrière, Directeur de Recherche à l'Institut des NanoSciences de Paris (UMR CNRS 7588 Paris VI).

La figure 2 représente le spectre RBS d'un dépôt réalisé avec une fluence laser de 1.4 J/cm² pour une pression d'oxygène de 0.12 mbar et une température de substrat de 700°C.

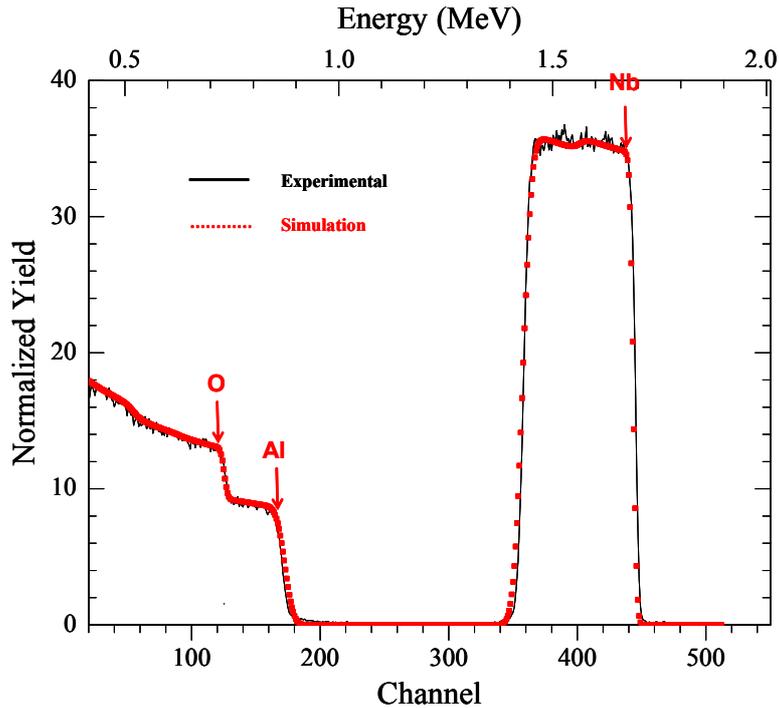


Figure 2 : spectre RBS d'un dépôt de niobate de lithium sur saphir ($P=0.12$ mbar, $T=700^{\circ}\text{C}$, $F=1.4$ J/cm²)

On représente de gauche à droite sur l'axe des abscisses l'énergie du faisceau des particules rétrodiffusées qui est reliée à la masse atomique de l'élément. La superposition de la courbe expérimentale avec la courbe simulée donne une estimation de la composition de la couche. Elle fait apparaître une légère déficience en oxygène par un rapport Nb/O de 2.5, de plus compte tenu de la faible masse des atomes de lithium, ceux-ci ne sont « visibles » en RBS que par l'intermédiaire de leur pouvoir d'arrêt, c'est-à-dire la perte moyenne d'énergie de la particule pour une distance parcourue (en MeV/cm). 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 de la courbe calculée. La précision et la quantification dépendent de la masse de l'élément. Elle est très bonne pour le niobium, un peu moins pour l'oxygène et encore moins pour le lithium. Pour avoir des informations quantitatives plus précises sur le lithium, il serait nécessaire d'effectuer un dosage par réaction nucléaire (NRA). La technique NRA nécessite des étalons que nous n'avons pas.

Finalement la composition calculée est Li_{0,35}Nb_{1,00}O_{2,50} et l'estimation de l'épaisseur du film est d'environ 180 nm. Pour un composé Li_xNb_yO_z, l'épaisseur est donnée par la formule :

$$e \text{ (cm)} = \frac{\text{Nbrc d'atomes / cm}^2 * \text{Masse}(\text{Li}_x \text{Nb}_y \text{O}_z)}{\text{densité}(\text{Li}_x \text{Nb}_y \text{O}_z) * 6.022 * 10^{23} * (x + y + z)}$$

Le tableau 2 donne une synthèse des analyses RBS effectuées sur certains autres échantillons :

N° Film	Pression, Température, Fluence	Type de cible	Composition	Épaisseur estimée
LN11	0.06 mbar, 700°C, 1.5 J/cm ²	polycristalline Limoges	Li ₁ Nb ₁ O ₃	42 nm
LN14	0.06 mbar, 700°C, 1.5 J/cm ²	polycristalline PRAXAIR	Li ₁ Nb ₁ O ₃	53 nm
LN15	0.12 mbar, 700°C, 1.5 J/cm ²	polycristalline PRAXAIR	Li ₁ Nb _{0.28} O ₃	32 nm
LN16	0.20 mbar, 700°C, 1.5 J/cm ²	polycristalline PRAXAIR	Li ₁ Nb _{0.92} O ₃	35 nm
LN27	0.10 mbar, 700°C, 1.4 J/cm ²	polycristalline PRAXAIR	Li _{0.35} Nb ₁ O _{2.5}	532 nm
LN38	0.13 mbar, 750°C, 1.4 J/cm ²	polycristalline PRAXAIR	Li _{0.1} Nb ₁ O _{2.5}	552 nm

Tableau 2 : synthèse des analyses RBS effectuées sur des films de niobate de lithium

Ces analyses montrent que les couches minces réalisées et utilisables en tant que guides d'onde (épaisseurs > 100 nm) sont non stœchiométriques et présentent une déficience en lithium. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette perte en lithium :

- Une température de substrat trop élevée qui entraîne une perte lors de la vaporisation du lithium
- Des processus collisionnels particuliers dans la plume d'ablation
- Une repulvérisation du lithium à la surface du substrat

Il faut également noter que la rugosité de la couche mince peut poser un problème pour l'analyse RBS puisque les pouvoirs d'arrêt des ions sont calculés pour les matériaux massifs. Pour une même perte d'énergie, les ions pénétreront en fait plus profondément dans un échantillon présentant une faible rugosité de surface. Il s'ensuit que toutes les particules ne verront pas la même épaisseur de film, et par conséquent pour une même énergie de détection, des particules auront « vu » des épaisseurs différentes de film et de substrat. Un moyen d'en tenir compte est de simuler des couches mélangées Al₂O₃-LiNbO₃ de concentrations variables.

1.3. Morphologie des films

Une première estimation de la rugosité des dépôts a été effectuée à l'aide d'un profilomètre de type « Dektak IIA ». La gamme de mesure en épaisseur 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.

La rugosité est calculée à l'aide des formules reportées sous le schéma de la figure 3 :

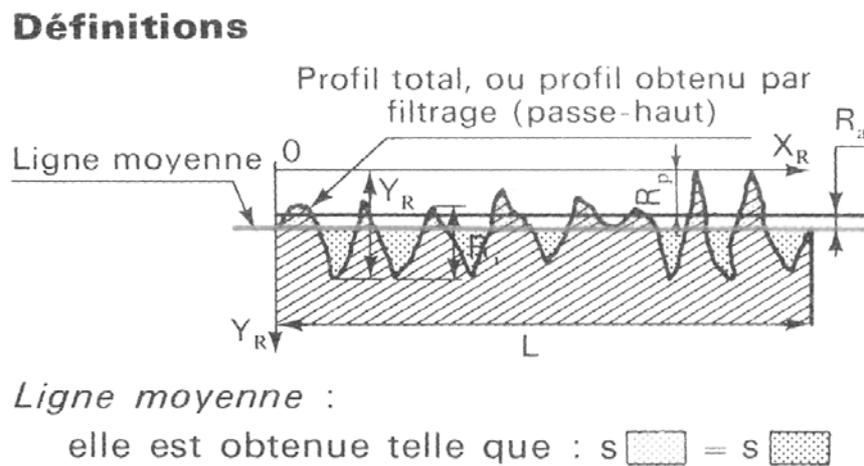


Figure 3 : définition de la rugosité

La rugosité moyenne arithmétique est définie par : $R_a = \frac{1}{L} \int |Y_R - R_p| dx_R$ avec L longueur d'évaluation du profil.

La rugosité moyenne est définie par : $R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} R_i$

De plus, des observations de l'état de surface des films ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique. Ces observations ont permis de mettre en évidence la présence de projections de morceaux de cible, de gouttelettes et dans le cas de dépôts épais de relaxation de contraintes thermiques. La figure 4 présente une couche relaxée dont l'épaisseur estimée à 225 nm est supérieure à l'épaisseur limite supportée par les contraintes thermiques (~180 nm)⁴ et une couche non relaxée d'épaisseur estimée à 120 nm. On remarque donc une différence de surface perturbée dans le premier cas (a) par la relaxation des contraintes thermiques. On voit très clairement l'apparition de lignes grises qui définissent une figure géométrique avec une symétrie ternaire. Ceci laisse supposer que ces lignes correspondent à des fissures entre des domaines cristallographiques équivalents ou non tournés les uns par rapport aux autres de 120° autour de la normale à l'interface. Cette hypothèse reste à vérifier mais signifierait qu'au-delà d'une certaine épaisseur les contraintes thermiques induisent une rupture de la couche initialement quasi-monocristalline.

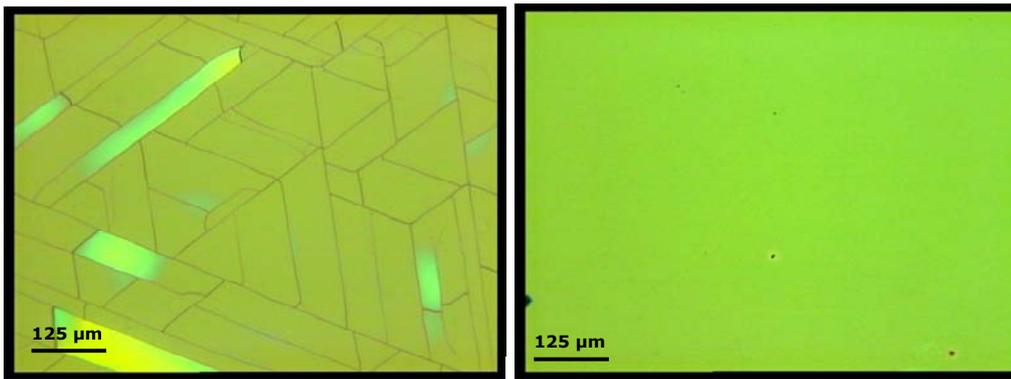


Figure 4 : couche mince relaxée (a)

couche mince non relaxée (b)

Les mesures réalisées sur des films élaborés sur saphir à partir des deux types de cible sont présentées dans le tableau 3 :

N° de dépôt	Type de cible	Pression	Température	Fluence	Epaisseur	Rugosité R _a	Etat de surface
LN11	polycristalline Limoges	0.06 mbar	700 °C	1.5 J/cm ²	42 nm	1.1 nm	Projections de morceaux de cible et gouttelettes
LN14	polycristalline PRAXAIR	0.06 mbar	700 °C	1.5 J/cm ²	53 nm	1 nm	Peu de gouttelettes
LN15	polycristalline PRAXAIR	0.12 mbar	700 °C	1.5 J/cm ²	32 nm	1 nm	Peu de gouttelettes
LN16	polycristalline PRAXAIR	0.20 mbar	700 °C	1.5 J/cm ²	35 nm	0.8 nm	Peu de gouttelettes

LN27	polycristalline PRAXAIR	0.10 mbar	700 °C	1.4 J/cm ²	532 nm	-	Fissures et projections
LN38	polycristalline PRAXAIR	0.13 mbar	750 °C	1.4 J/cm ²	552 nm	-	Fissures et projections

Tableau 3 : synthèse de mesures réalisées sur quelques échantillons

Les mesures présentées dans le tableau 3 donnent une rugosité moyenne inférieure à 2 nm. Ces valeurs de rugosité sont satisfaisantes mais ces couches ne sont pas assez épaisses pour permettre un guidage de l'onde optique dans la couche, elles sont en effet inférieures à 55 nm et 105 nm qui sont les épaisseurs limites respectivement en mode TE et en mode TM (cf. 3^{ème} chapitre). Si les épaisseurs sont supérieures à 105 nm, elles ne doivent cependant pas dépasser l'épaisseur limite de relaxation des contraintes thermiques (~200 nm). On soulignera ainsi que l'enregistrement des profils de films relaxés, LN27 et LN38, ne donne pas de résultats exploitables en termes de rugosité car la surface est assez endommagée. Par ailleurs, ces résultats confirment, en dehors des deux derniers cas, que l'état de surface des dépôts dépend de la densité de la cible : plus elle est élevée et moins la projection de morceaux de cible et de gouttelettes est importante.

1.4. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Pour étudier la structure des couches minces déposées et en particulier vérifier la présence d'une ou plusieurs phases, nous avons fait appel à la diffraction des rayons X. Le diffractomètre Bragg-Brentano utilisé est couplé à un générateur de rayons X d'une puissance de 1500 W. Les rayons X utilisés ont une longueur d'onde de 1.54178 Å (raie K_α de l'anticathode de cuivre). La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X sous une incidence variable égale à l'angle de Bragg de la famille de plans qui diffracte. La profondeur de pénétration qui dépend du matériau analysé est en général de quelques microns. La surface de l'échantillon ainsi irradiée est de l'ordre de 1 cm². L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre avec une vitesse angulaire θ pendant que le détecteur effectue la même rotation à une vitesse angulaire 2 θ . Une plage angulaire allant classiquement de 5° à 100° peut être ainsi balayée.

Les mesures de diffraction des rayons X nous ont permis de mettre en évidence deux situations distinctes :

Présence exclusive de la phase déficiente en lithium (LiNb_3O_8) : c'est le cas constaté sur la majorité des dépôts

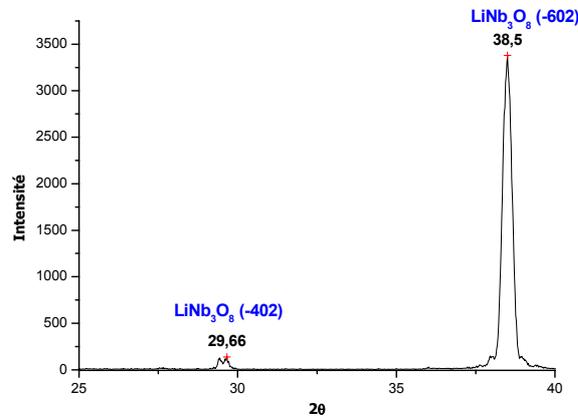


Figure 5 : exemple de diagramme de diffraction obtenu sur un dépôt ne comportant que la seule phase LiNb_3O_8 ($T=700^\circ\text{C}$, $P=0.06$ mbar, $F=1.5$ J/cm^2)

La figure 5 met en évidence l'absence de la phase LiNbO_3 souhaitée mais également une très forte orientation préférentielle (-60.2) des cristaux diffractants de LiNb_3O_8 sur substrat de saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (00.1).

Coexistence de deux phases cristallines (LiNb_3O_8 et LiNbO_3) :

- avec la phase déficiente en lithium majoritaire (Figure 6a)
- avec la phase recherchée LiNbO_3 majoritaire (figure 6b)

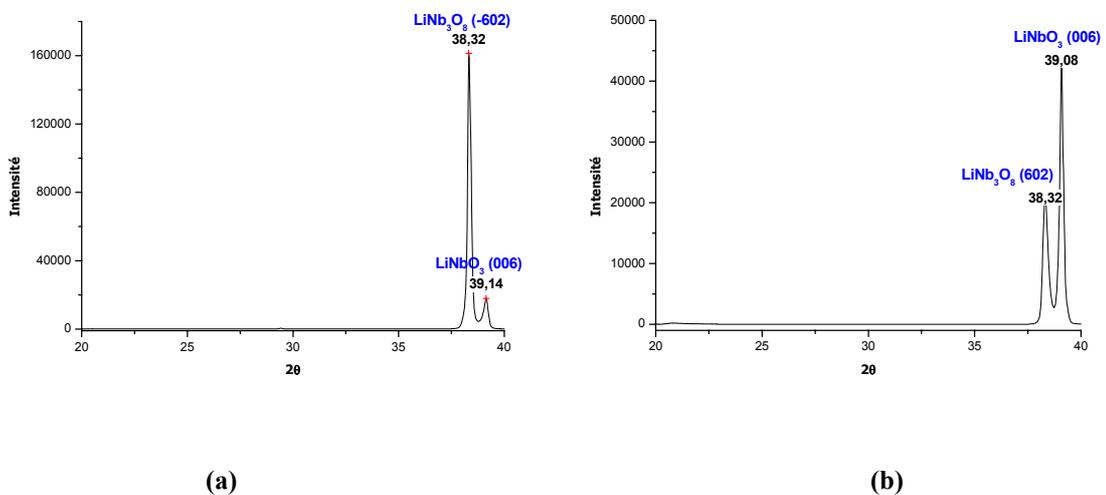


Figure 6 : diagrammes de diffraction des rayons X de deux films

- (a) avec la phase LiNb_3O_8 majoritaire ($T=700^\circ\text{C}$, $P=0.12$ mbar, $F=1.5$ J/cm^2)
 (b) avec la phase LiNbO_3 majoritaire ($T=700^\circ\text{C}$, $P=0.30$ mbar, $F=1.5$ J/cm^2)

Des recuits sous oxygène (0.5 bar) à 800°C ont été réalisés sur des échantillons présentant une phase LiNbO_3 (00.6) minoritaire. La figure 7b montre qu'après recuit la phase LiNb_3O_8 semble avoir disparu au profit de l'orientation préférentielle (00.6) des cristaux diffractant de LiNbO_3 . Ce résultat est intéressant, toutefois on notera l'apparition d'une seconde orientation (11.0) des cristaux diffractant de LiNbO_3 .

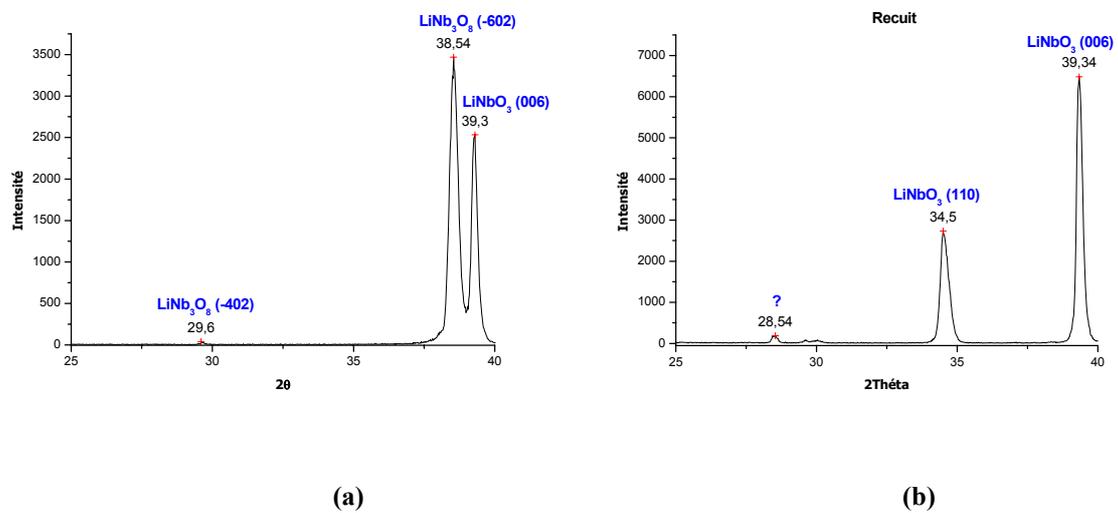


Figure 7 : influence d'un recuit ; (a) film avant recuit, (b) film après recuit
 ($T=700^\circ\text{C}$, $P=0.06$ mbar, $F=1.5$ J/cm^2)

1.5. Conclusion de l'étude préliminaire

Les dépôts obtenus présentent des propriétés qui ne sont pas celles attendues : ils sont généralement multiphasés (phase LiNbO_3 et LiNb_3O_8) et leur état de surface (présence de gouttelettes ou de projections de morceaux de cible) est très souvent incompatible avec une utilisation de ces films en tant que guides d'ondes. Les conditions expérimentales que nous avons utilisées ne sont donc pas adéquates pour parvenir à l'objectif recherché.

Afin de réduire le nombre d'expériences permettant d'aboutir au but fixé (dépôts stoechiométriques, monophasés, avec un bon état de surface), nous avons décidé d'utiliser la

méthodologie des plans d'expériences, développée à l'institut de recherche XLIM par le Professeur Annie Bessaudou du département MINACOM. L'objectif de cette démarche était d'une part d'analyser les données des expériences déjà réalisées afin d'établir les corrélations éventuelles entre variables et d'autre part de définir les conditions expérimentales des expériences à venir à partir de plans d'expérimentations. Il est par ailleurs important de préciser que la méthodologie des plans d'expériences va nous permettre de cibler les paramètres expérimentaux en rapport à notre réacteur : en effet, bien que les conditions de dépôts soient nombreuses dans la littérature, elles diffèrent d'un réacteur à l'autre, il y a donc non reproductibilité.

En vue de l'optimisation des conditions de dépôt, la suite de ce chapitre est centrée sur la présentation et l'utilisation des techniques de traitement statistique des données. Dans un premier temps, l'étude des conditions de dépôt est entreprise par l'établissement de corrélations à l'aide de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) puis un plan d'expériences semi-quantitatif, dit de criblage, conduit à l'identification des paramètres les plus importants pour contrôler les propriétés physico-chimiques des films. Ensuite, à partir de ceux-ci, un plan d'expériences prédictif, de type surface de réponse, a été construit pour relier les paramètres expérimentaux aux propriétés des films.

2. Introduction aux plans d'expériences : méthode essai erreur

Avec la méthode essai erreur classiquement utilisée par beaucoup d'expérimentateurs, les essais sont effectués de manière séquentielle en faisant varier les facteurs d'entrée du système étudié l'un après l'autre sans planification préalable de l'ensemble des essais à réaliser. L'expérimentateur tente un premier essai, en tire des conclusions qui vont induire un deuxième essai, et ainsi de suite, en faisant souvent varier un seul facteur à la fois entre deux essais consécutifs. Cette méthode présente deux inconvénients majeurs que nous allons présenter sous forme d'un exemple très simple.

N° Essai	A	B	C	D
1	A1	B1	C1	D1
2	A2	B1	C1	D1
3	A3	B1	C1	D1
4	A1	B2	C1	D1
5	A1	B3	C1	D1
6	A1	B1	C2	D1
7	A1	B1	C3	D1
8	A1	B1	C1	D2
9	A1	B1	C1	D3

Tableau 4 : méthode essai-erreur avec 4 paramètres

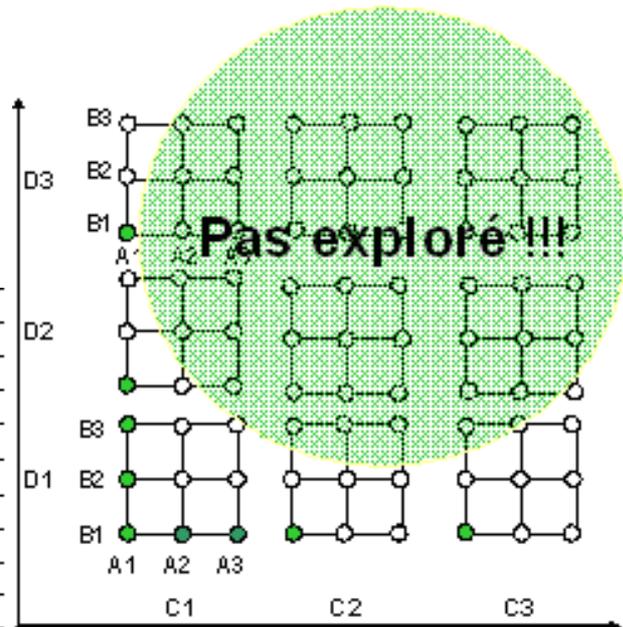


Figure 8 : ensemble du domaine expérimental

On choisit pour exemple un système présentant 4 paramètres d'entrée (A, B, C, D) pouvant prendre chacun 3 valeurs (A1, A2, A3 pour le paramètre A ; B1, B2, B3 pour le paramètre B ; C1, C2, C3 pour le paramètre C et D1, D2, D3 pour le paramètre D) soit $3^4 = 81$ combinaisons d'expériences possibles. Avec la méthode essai erreur, l'expérimentateur fait varier un seul paramètre à la fois et il bloque les trois autres, il choisit donc de faire les 9 expériences reportées dans le tableau 4. Avec cette méthode, on remarque, dans la colonne A, que la valeur A1 apparaît 7 fois donc on aura beaucoup plus d'information sur A1 que sur les valeurs A2 et A3 qui n'apparaissent qu'une seule fois. C'est la même chose pour les colonnes B, C et D. Pour obtenir la même incertitude sur l'information relative à chaque valeur prise par chaque paramètre d'entrée, chacune des valeurs doit apparaître le même nombre de fois. C'est le premier inconvénient de cette méthode. On peut aussi regarder de manière graphique (cf. Figure 8) comment sont réparties les expériences. Un motif, représente les 9 combinaisons associées aux valeurs des paramètres A et B, ce motif est dupliqué horizontalement suivant les valeurs du paramètre C et verticalement suivant les valeurs du paramètre D. Le deuxième inconvénient est que l'ensemble du domaine expérimental n'a pas été exploré.

On va maintenant analyser la stratégie des plans d'expériences.

2.1. Plans d'expériences

L'exemple que nous avons choisi est un plan en carré gréco latin qui comporte le même nombre d'essais que l'exemple précédent choisi pour la méthode essai erreur (voir tableau 5).

Si on observe les colonnes A et B, on remarque que chaque valeur de A est associé le même nombre de fois à chaque valeur de B ce qui définit l'orthogonalité de ces deux paramètres. Ici tous les couples vérifient cette propriété donc le plan sera dit orthogonal. La conséquence de l'orthogonalité c'est qu'on va pouvoir faire des comparaisons équitables des moyennes car chaque valeur apparaît le même nombre de fois. C'est donc un test de comparaison des moyennes non pas 2 à 2, parce que on ne veut pas comparer A et B mais A, B, C et D. C'est un test de comparaison multiple.

N°Essai	A	B	C	D
1	A1	B1	C1	D1
2	A1	B2	C2	D2
3	A1	B3	C3	D3
4	A2	B1	C2	D3
5	A2	B2	C3	D1
6	A2	B3	C1	D2
7	A3	B1	C3	D2
8	A3	B2	C1	D3
9	A3	B3	C2	D1

Tableau 5 : plan carré gréco latin pour 4 paramètres

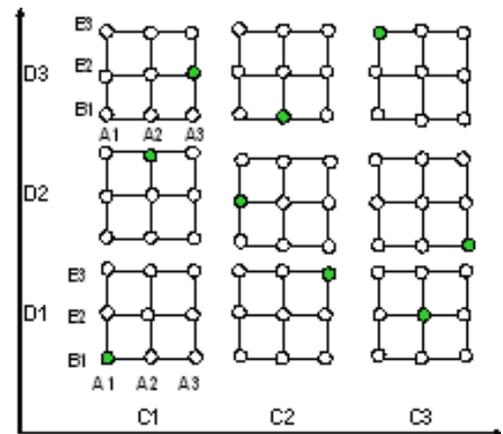


Figure 9 : répartition des expériences

De plus, sur la figure 9, on constate que les expériences sont bien réparties dans l'ensemble du domaine expérimental.

Pour nous aider à mettre au point notre dispositif expérimental, nous avons utilisé 2 types de plans d'expériences :

- les plans de criblage qui permettent d'estimer et de comparer les effets des paramètres de réglages du procédé de dépôt
- les plans d'optimisation qui conduisent à régler les paramètres du dispositif pour atteindre un optimum

2.1.1. Plan de criblage

2.1.1.1. Détermination de l'importance des paramètres

Un plan de criblage va dégager les paramètres ayant une forte influence sur les propriétés des dépôts.

2.1.1.2. Définition du plan et des facteurs d'entrée et de sortie

Les paramètres expérimentaux permettant une optimisation de la qualité des dépôts sont : la fluence laser, la température du substrat, la nature de la cible, la pression d'oxygène, le type de refroidissement, le temps de dépôt, la distance cible-substrat, le taux de récurrence du laser, la fréquence de rotation de la cible et la durée de pré-ablation. Cependant, il nous est apparu que la faible influence de certains facteurs ne nécessitait pas leur étude. Nous avons donc finalement retenu 4 facteurs : la température, la pression, la fluence et le temps de dépôt. Bien que non négligeable, nous n'avons pas étudié dans ce plan l'influence de la nature de la cible : toutes les expériences ont été réalisées avec une cible monocristalline et des substrats en saphir orientés (00.1).

Les sorties au nombre de 3, sont :

La réponse Y_1 : présence ou non de la phase LiNbO₃ dans le dépôt (déduite du diagramme de diffraction des rayons X) à la restriction que l'on ne voit pas les phases amorphes ou mal cristallisées

La réponse Y_2 : présence ou non de fissures (observations au microscope optique)

La réponse Y_3 : présence ou non de gouttelettes (observations au microscope optique)

Chaque paramètre expérimental ou facteur d'entrée présentera plusieurs niveaux :

Fluence		Pression		Temps de dépôt		Température	
						D1	600°C
A1	0.5J/cm ²	B1	0.1 mbar	C1	1h	D2	650°C
A2	0.8/cm ²	B2	0.2 mbar	C2	2h	D3	700°C
A3	0.9J/cm ²	B3	0.3 mbar	C3	3h	D4	750°C

Tableau 6 : niveaux des facteurs d'entrée

Le plan de criblage a nécessité les expériences suivantes :

N° Exp.	Fluence	Pression	Temps de dépôt	Température
1	0.5 J/cm ²	0.1 mbar	1h	600 °C
2	0.5 J/cm ²	0.2 mbar	2h	650 °C
3	0.5 J/cm ²	0.3 mbar	3h	700 °C
4	0.5 J/cm ²	0.1 mbar	1h	750 °C
5	0.8 J/cm ²	0.1 mbar	2h	700 °C
6	0.8 J/cm ²	0.2 mbar	1h	750 °C
7	0.8 J/cm ²	0.3 mbar	1h	600 °C
8	0.8 J/cm ²	0.1 mbar	3h	650 °C
9	0.9 J/cm ²	0.1 mbar	3h	750 °C
10	0.9 J/cm ²	0.2 mbar	1h	700 °C
11	0.9 J/cm ²	0.3 mbar	1h	650 °C
12	0.9 J/cm ²	0.1 mbar	2h	600 °C
13	0.5 J/cm ²	0.1 mbar	1h	650 °C
14	0.5 J/cm ²	0.2 mbar	3h	600 °C
15	0.5 J/cm ²	0.3 mbar	2h	750 °C
16	0.5 J/cm ²	0.1 mbar	1h	700 °C

Tableau 7 : plan de criblage

Les valeurs des 3 réponses du plan pour les 16 expériences sont regroupées dans le tableau 8 :

N° Exp.	Réponse Y ₁	Réponse Y ₂	Réponse Y ₃
1	0	1	0
2	2	2	2
3	2	1	2
4	1	1	0
5	1	3	3
6	2	2	2
7	0	2	1
8	1	3	3
9	1	3	3
10	3	2	2
11	3	2	2
12	0	2	1
13	0	1	0
14	2	2	2
15	1	3	1
16	1	1	1

Tableau 8 : réponses du plan de criblage

Les valeurs numériques affectées aux réponses ont la signification suivante :

Pour la réponse Y_1

La valeur 0 signifie que la phase LiNbO_3 est absente,

La valeur 1 signifie qu'elle est faiblement présente (pic de faible intensité par rapport à celui de la phase LiNb_3O_8),

La valeur 2 signifie que la raie correspondant à la phase LiNbO_3 a une intensité plus forte que celle correspondant à la phase LiNb_3O_8 ,

La valeur 3 signifie que LiNbO_3 est la seule phase présente dans le dépôt.

Pour la réponse Y_2

La valeur 0 signifie qu'elles sont « grosses »

La valeur 1 qu'elles sont « moyennes »

La valeur 2 qu'elles sont « petites » (début de fissuration),

La valeur 3 qu'il n'y a pas de fissures (observation effectuée au microscope optique).

Pour la réponse Y_3

La valeur 1 signifie qu'il y en a beaucoup,

La valeur 2 qu'il y a peu de gouttelettes dans le dépôt,

La valeur 3 qu'elles sont un peu plus nombreuses.

2.1.1.3. Analyse graphique des effets

Les valeurs des estimations des effets peuvent être représentées sous la forme d'un « diagramme en bâtons », la longueur de chaque bâton étant proportionnelle à la valeur de l'effet. Sur ce diagramme, sont également reportées, en traits discontinus, des limites de confiance, propres à un seuil de signification.

Analyse de la réponse Y_1 « Présence de la phase LiNbO_3 »

Sur le diagramme en bâtons représenté sur la figure 10 ci-dessous les lettres A, B, C et D représentent respectivement la fluence, la pression, le temps de dépôt et la température ; les chiffres 1, 2, 3 ou 4 les valeurs prises par chaque variable (cf. Tableau 9).

Niveaux	1	2	3	4
Variables d'entrée				
A : Fluence en J/cm ²	0.5	0.8	0.9	
B : Pression en mbar	0.1	0.2	0.3	
C : Durée de dépôt en h	1	2	3	
D : Température en °C	600	650	700	750

Tableau 9 : signification et niveaux des variables d'entrée

L'effet le plus important, mais non significatif car la surface du bâton ne dépasse pas le seuil de confiance, est observé lorsque la pression, variable d'entrée B, passe du niveau 1 au niveau 2 (voir tableau 9) c'est-à-dire de 0.1 à 0.2 mbar. De plus, la valeur -1.6 obtenue dans le diagramme en bâtons (cf. Figure 10) indique que la valeur prise par la variable diminue ce qui signifie ici que la présence de la phase LiNbO₃ dans le dépôt se détériore. Ce type de diagramme permet de sélectionner parmi l'ensemble des effets calculés les plus « actifs » c'est-à-dire l'effet du passage de la pression de 0.1 à 0.2 mbar et l'effet de l'augmentation de la température de 600 à 700 °C.

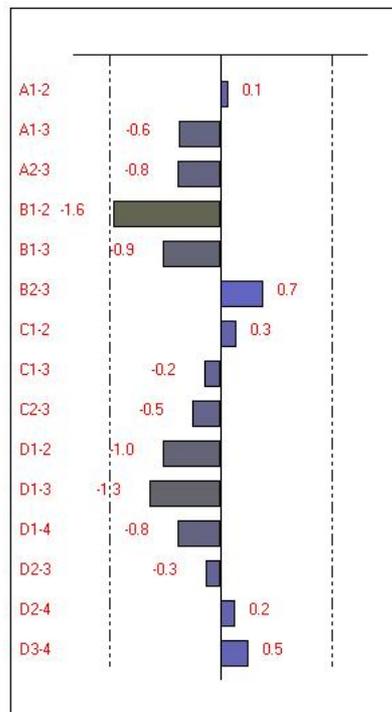


Figure 10 : diagramme en bâtons de la réponse Y₁ (présence de la phase LiNbO₃)

Une autre approche consiste à rechercher les effets qui contiennent le maximum d'information, que les effets soient actifs ou non. C'est ce que l'on appelle l'approche de PARETO. Les figures 11 (a) et 11 (b) ci-dessous représentent respectivement les effets Pareto individuels et cumulés de la réponse Y_1 (présence de la phase LiNbO_3).

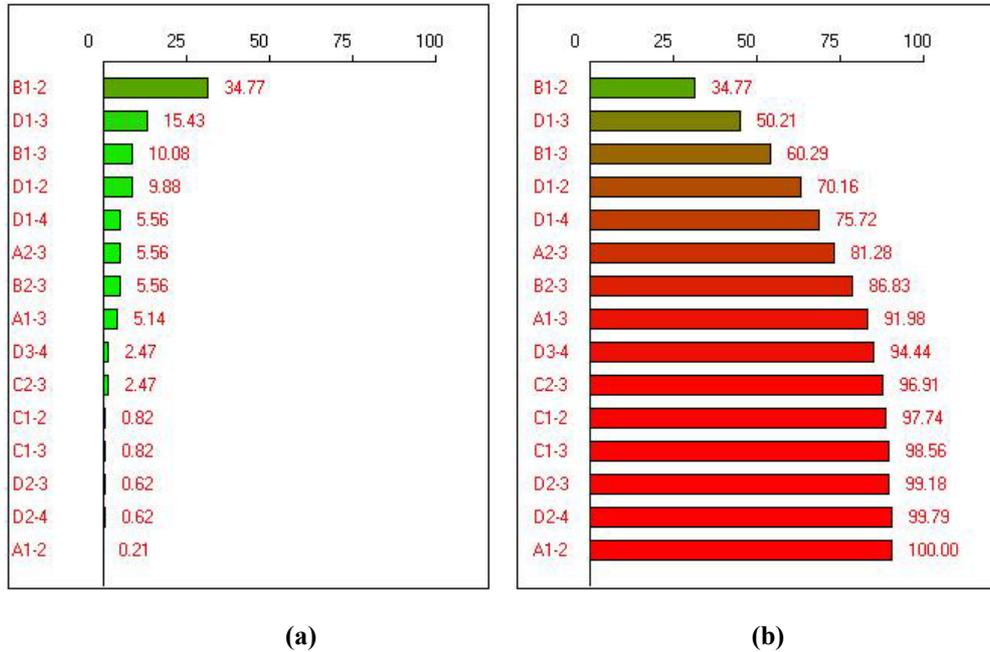


Figure 11 : effets Pareto individuels (a) et cumulés (b) de la réponse Y_1 (présence de la phase LiNbO_3)

A l'aide des diagrammes de la figure 11, on peut remarquer que l'augmentation de la température et de la pression explique 75% de la réponse. Les autres effets sont plus discrets.

Analyse de la réponse Y_2 « Présence de fissures »

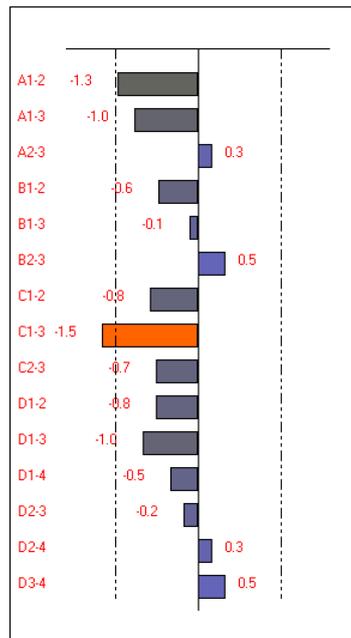


Figure 12 : étude des effets de la réponse Y_2 (fissures)

En analysant le diagramme en bâtons relatif aux fissures (cf. Figure 12), on constate que l'effet le plus important et significatif, car dépassant le seuil de confiance, est le passage d'une durée de dépôt de 1 heure à 3 heures (valeur -1.5). Le second effet, qui ne sort pas des limites de confiance (valeur -1.3), est le passage de la fluence de 0.5 à 0.8 J/cm². Concrètement, l'augmentation de la durée de dépôt et de la fluence a pour conséquence une augmentation des fissures dans le film.

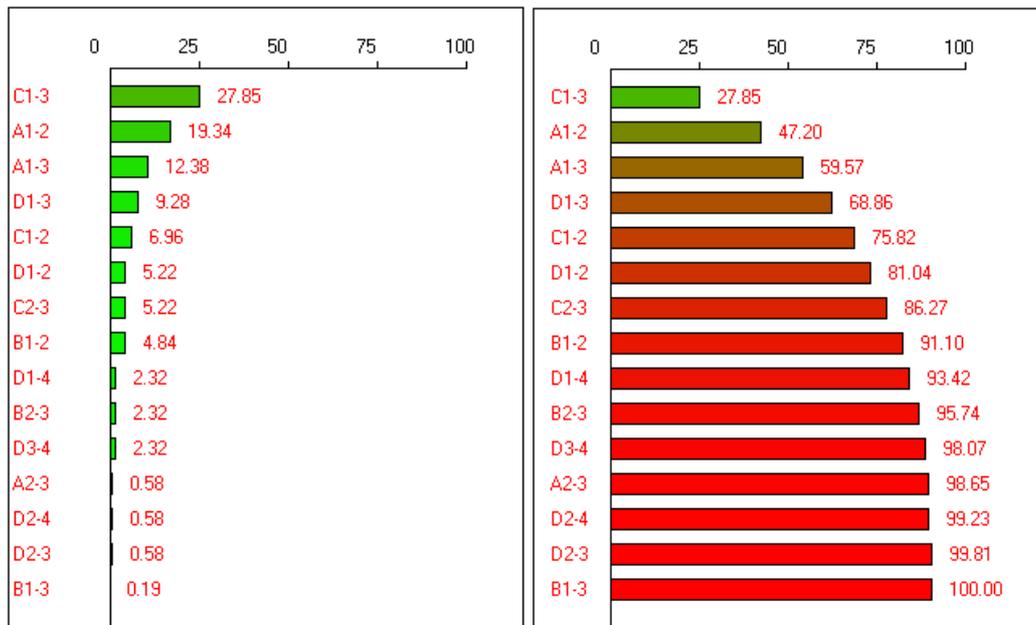


Figure 13 : effets Pareto individuels et cumulés de la réponse Y₂ (fissures)

On peut remarquer sur la figure 13 que l'augmentation de la durée de dépôt (variable C), de la température (variable D) et de la fluence (variable A) explique 86% de la réponse relative à la présence de fissures dans les films de niobate de lithium.

Analyse de la réponse Y₃ « Présence de gouttelettes »

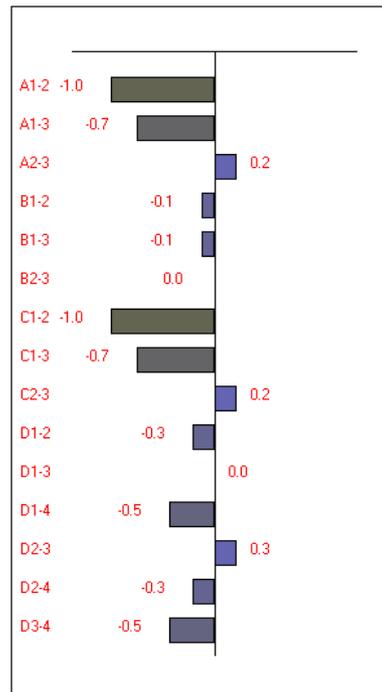


Figure 14 : étude des effets de la réponse Y_3 (gouttelettes)

D'après les diagrammes en bâtons relatifs à la présence de gouttelettes (cf. Figure 14), il ressort que la variation de la fluence et de la durée de dépôt est significative. Concrètement, l'augmentation de la fluence et de la durée de dépôt a pour conséquence une augmentation des gouttelettes dans le film. Les effets les plus importants sont le passage d'une fluence de 0.5 à 0.8 J/cm^2 et le passage d'un temps de dépôt de 1 heure à 2 heures. Le diagramme indique que plus l'épaisseur du film augmente (augmentation de la durée de dépôt), plus on augmente le nombre de gouttelettes sur le film. Ce résultat est assez logique compte tenu du fait que plus la durée d'ablation est longue, plus le nombre de gouttelettes déposées augmente.

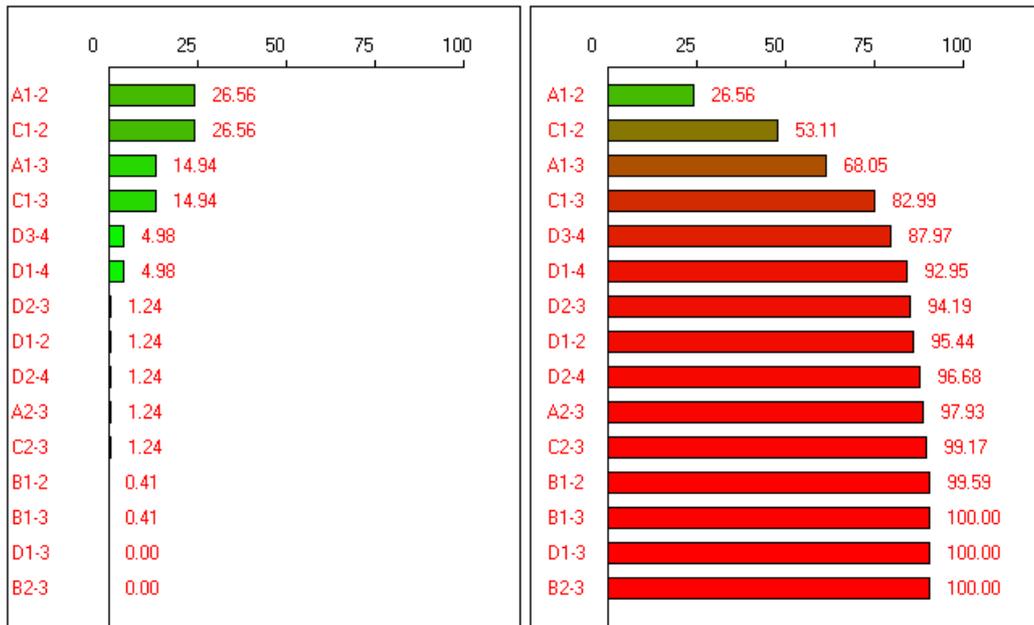


Figure 15 : effets Pareto individuels et cumulés de la réponse Y_3 (gouttelettes)

D'après la figure 15 relative à la présence de gouttelettes, on peut voir que 83% de la réponse se trouve dans l'effet de la variation de la fluence et de la durée de dépôt !

2.1.2. Conclusion et perspectives du plan de criblage

Nous pouvons résumer les informations issues du plan de criblage :

L'augmentation de la température et de la pression explique 75% de la réponse Y_1 (présence de la phase LiNbO_3).

L'augmentation de la durée de dépôt, de la température et de la fluence explique 86% de la réponse Y_2 (fissures).

L'augmentation de la fluence et de la durée de dépôt explique 83% de la réponse Y_3 (gouttelettes).

Les paramètres les plus importants dans le contrôle du dépôt et des propriétés physico-chimiques des couches sont : la température du substrat, la pression d'oxygène, la fluence laser et la durée du dépôt. Le plan de criblage effectué à partir de ces quatre paramètres montre que la fluence et la pression ont un rôle prépondérant sur la présence de la phase LiNbO_3 , la présence de peu de gouttelettes et sur l'absence de fissures qui sont les conditions indispensables pour obtenir des films avec les propriétés recherchées. C'est la raison pour

laquelle nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux deux facteurs ayant une influence significative sur la variation de cette réponse, à savoir la pression et la fluence, et de faire une étude ultérieure plus précise à travers un plan de surface de réponse afin de déterminer leurs valeurs permettant d'optimiser au mieux cette réponse.

2.2. Analyse en Composantes Principales (ACP)

2.2.1. Présentation de l'ACP

Nous avons utilisé cette méthode afin d'identifier les corrélations existantes entre les variables d'entrée (température du substrat, fluence laser, pression, temps de dépôt, récurrence du laser) et la présence des phases LiNbO_3 et LiNb_3O_8 .

Les résultats que nous allons présenter portent sur l'analyse des données obtenues à partir des expériences réalisées pour le plan de criblage auxquelles nous avons ajouté 15 expériences supplémentaires. Ces données sont reportées dans le tableau 10.

Les 7 variables présentées sont :

- la température du substrat (en °C)
- la fluence laser (en J/cm^2)
- la pression (en mbar)
- la durée de dépôt (en min)
- la récurrence du laser (en Hz)
- le "pourcentage de phase LiNbO_3 " (intensité relative de la raie LiNbO_3 sur la somme des intensités de toutes les raies)
- le "pourcentage de phase LiNb_3O_8 " (intensité relative de la raie LiNb_3O_8 sur la somme des intensités de toutes les raies)

A noter que la récurrence du laser a varié entre 3 et 5Hz. L'amplitude des variations n'est pas assez grande pour être significative, il faudrait pouvoir utiliser des récurrences de 1, 10 voire 100 Hz (permises par le laser utilisé) mais le nombre d'expériences aurait été bien plus grand que celui calculé pour l'ACP de notre étude.

T(en °C)	F (J/cm ²)	P (mbar)	Durée de dépôt (min)	Fréquence laser	% LiNbO ₃	% LiNb ₃ O ₈
600	0.5	0.10	60	5Hz	0	100
650	0.5	0.20	120	5Hz	60	40
600	0.5	0.20	180	5Hz	65	35
750	0.5	0.10	60	5Hz	5	95
700	0.9	0.10	120	5Hz	20	80
650	0.8	0.10	180	5Hz	40	60
700	0.8	0.10	120	5Hz	20	80
600	0.8	0.10	60	5Hz	0	100
750	0.8	0.20	60	5Hz	60	40
650	0.5	0.10	60	5Hz	0	100
750	0.5	0.30	120	5Hz	5	95
700	0.5	0.30	180	5Hz	70	30
700	0.5	0.10	60	5Hz	20	80
650	0.9	0.30	60	5Hz	90	10
600	0.9	0.10	120	5Hz	0	100
700	0.9	0.20	60	5Hz	70	30
750	0.9	0.10	180	5Hz	20	80
650	0.9	0.30	40	5Hz	80	20
700	0.9	0.20	40	5Hz	60	40
675	0.9	0.15	40	5Hz	0	100
675	0.9	0.25	40	5Hz	70	30
650	0.9	0.30	60	5Hz	85	15
675	1.5	0.20	25	5Hz	100	0
675	1.5	0.25	25	5Hz	70	30
650	1.5	0.30	40	3Hz	85	15
675	1.5	0.25	40	3Hz	75	25
650	1.5	0.25	40	3Hz	95	5
650	1.5	0.15	25	5Hz	70	30
700	0.9	0.25	30	5Hz	75	25
700	0.9	0.15	50	3Hz	50	50
675	1.5	0.20	32	3Hz	100	0

Tableau 10 : données brutes de l'ACP réalisée

La lecture du tableau 10 permet de faire ressortir des expériences proches de celles recherchées sans pour autant savoir si nous avons réalisé les meilleures expériences.

Le nombre total de variables analysées étant égal à 7, le nombre de coefficients de corrélation est égal à $7 \times (7-1)/2 = 21$. Ce tableau ne permettant pas d'avoir une vision globale de l'ensemble des 21 coefficients, nous avons utilisé une représentation graphique qui par le biais d'analogie entre un angle et un coefficient de corrélation permet de retraduire le maximum de l'information. Le cercle des corrélations est la projection plane obtenue. Pour

construire ce cercle, les 7 variables initiales plus ou moins corrélées entre elles sont remplacées par 7 nouvelles variables non corrélées appelées les composantes principales (F1 à F7). Ces nouveaux axes sont des combinaisons linéaires des variables initiales ce qui leur donne un sens physique. De plus, comme nous partons d'un espace initial à 7 dimensions et nous arrivons à un espace à deux dimensions, nous perdons inévitablement de l'information.

Le cercle de corrélation représenté sur la figure 16 résume l'ensemble des informations obtenues. En cumulant les informations apportées par chaque axe, on obtient la part d'information apportée par le plan. Par exemple ici, le pourcentage d'information cumulé, pour les axes F1 et F2 est égal à $54 + 18 = 72\%$. Les variables dont les coordonnées représentent les corrélations entre les variables et les axes sont représentées à l'intérieur d'un cercle de rayon 1; le cercle de corrélation est complété en reliant son centre aux différents points représentant chaque variable. Ces vecteurs vont permettre d'interpréter le cercle des corrélations. Afin de voir directement sur le cercle des corrélations si les variables sont bien ou médiocrement représentées, on trace un cercle de rayon 0.7. Ainsi, on n'analysera que les variables se situant à l'extérieur de ce cercle.

Dans l'exemple étudié, toutes les variables sont représentées dans le plan (F1, F2) à l'exception de la fréquence laser. La relation existant entre les différentes variables est définie par la valeur de l'angle φ entre les vecteurs représentant chaque variable tel que :

- si $0 < |\varphi| < 90^\circ$: les variables sont corrélées dans le même sens,
- si $90 < |\varphi| < 180^\circ$: les variables sont inversement corrélées,
- si $|\varphi|$ est proche de 90° : les variables sont indépendantes c'est-à-dire non corrélées.

Les cercles de corrélations dans les autres plans principaux ne sont pas représentés soit parce qu'ils apportent la même information que dans le plan principal F1-F2 (c'est le cas du cercle de corrélation dans le plan F1-F3) soit parce qu'ils perdent de l'information.

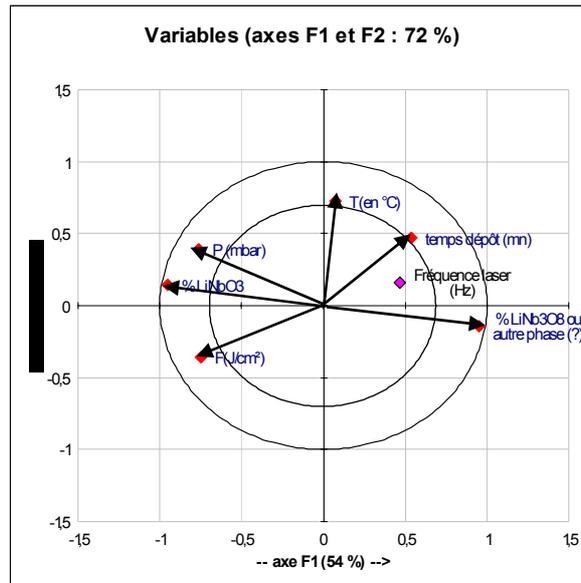


Figure 16 : cercle de corrélations dans le plan F1-F2

2.2.2. Conclusions et perspectives de l'ACP

A partir de l'analyse des cercles de corrélations, on peut conclure que plus la pression et la fluence augmentent plus le pourcentage de phase LiNbO_3 augmente. Il ressort aussi que la température n'a aucune influence sur le pourcentage de phase LiNbO_3 . Ces conclusions ne sont évidemment valables que dans le domaine de variation étudié.

Nous allons maintenant voir comment utiliser un plan d'optimisation afin d'identifier un réglage particulier de la pression et de la fluence laser permettant d'obtenir uniquement la phase LiNbO_3 dans le dépôt.

2.3. Plan d'optimisation

L'objectif de ce plan d'expérimentation concernait la variation du couple pression-fluence afin d'en ressortir un couple optimal dans le domaine considéré. Le plan d'optimisation est un plan de DOEHLERT. Il fixe le facteur pression à 5 niveaux et le facteur fluence à 3 niveaux.

Le plan d'optimisation élaboré à partir des conclusions de l'ACP se présente comme suit (Tableau 11) :

N°Exp.	Pression (mbar)	Fluence (J/cm^2)
1	1.5	1.6
2	0.3	1.6
3	1.2	2.0
4	0.6	1.2
5	1.2	1.2
6	0.6	2.0
7	0.9	1.6
8	0.9	1.6
9	0.9	1.6

Tableau 11 : plan d'optimisation

Ce plan fait varier les deux facteurs pour un nombre total de neuf expériences tel qu'on ait :

- Une variation de la pression de 0.3 à 1.5 mbar avec un pas de 0.6
- Une variation de la fluence de 1.2 à 2 J/cm^2 avec un pas de 0.4

La durée des dépôts a été fixée à 30 minutes.

Par ce plan, on cherche à connaître la meilleure combinaison pression-fluence entre la valeur minimale et maximale de chacun des facteurs.

Nous avons fait en sorte de ne plus avoir de dépôts fissurés afin de mesurer systématiquement le trait de propagation du faisceau dans le film. Il ne restait donc plus que trois réponses à étudier à partir des résultats de ce plan :

1/ La présence de la phase LiNbO_3 selon quatre niveaux : 0=absente, 1=minoritaire, 2=majoritaire et 3=exclusive

2/ le guidage évalué selon quatre niveaux : 0=pas de guidage, 1=moyen, 2=bon, 3=très bon

3/ les gouttelettes selon trois niveaux : 0= beaucoup, 1= quelques, 2= peu

Voici les réponses obtenues à partir de ce plan (Tableau 12) :

N° Exp.	Présence de LiNbO_3	Guidage	Gouttelettes
1	3	1	0
2	2	1	2

3	3	3	0
4	2	1	1
5	3	1	1
6	2	2	1
7	3	2	1
8	3	2	2
9	3	1	1

Tableau 12 : réponses du plan d'optimisation

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme de graphiques facilement interprétables. Les figures 17a, 17b et 17c ci-dessous représentent les surfaces de réponses obtenues. Une surface de réponse, c'est une représentation graphique de la relation qui lie une réponse quantitative à 2 facteurs quantitatifs continus ; c'est un graphique à 3 dimensions : le plan horizontal matérialise le domaine de variation de deux facteurs ; l'axe vertical matérialise la variation de la réponse.

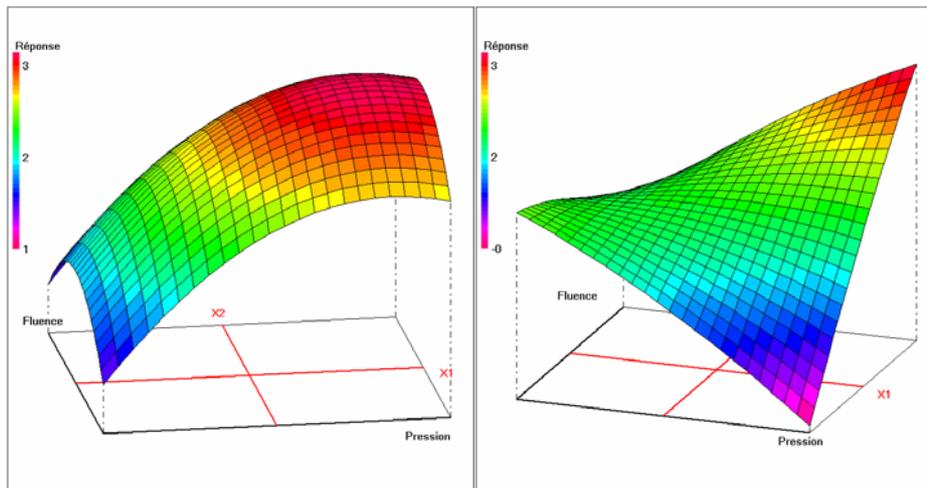


Figure 17a

Figure 17b

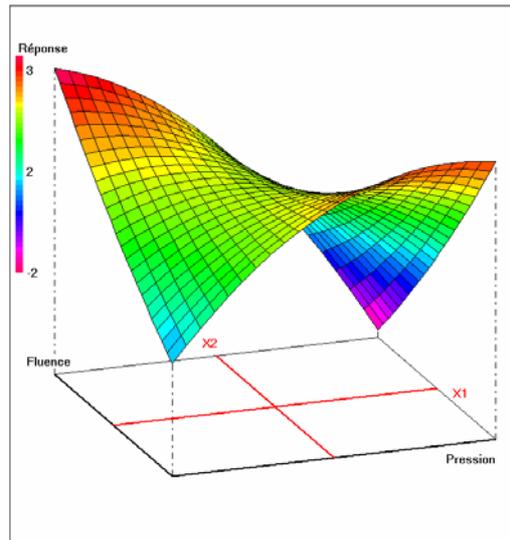


Figure 17c

Figure 17 : variation de la réponse dans le plan (Pression, Fluence)

- a) Présence de la phase LiNbO_3
- b) Guidage
- c) Gouttelettes

A partir de l'analyse de ces 3 graphiques, nous avons conclu que :

- la présence exclusive de la phase LiNbO_3 qui correspond à un niveau 3, nécessite une forte pression et une forte fluence,
- un très bon guidage (niveau 3) conduit également à travailler à forte pression et forte fluence,
- peu de gouttelettes (niveau 2) imposent une faible pression. La fluence ne semble pas avoir beaucoup d'effet à condition de ne pas travailler à faible fluence ($< 1\text{J}/\text{cm}^2$).

L'objectif ici étant d'obtenir simultanément ces 3 réponses, on est amené à faire un compromis entre les 3 ce qui revient ensuite à trouver un optimum multicritères. Nous avons choisi le compromis suivant :

- une présence de la phase LiNbO_3 à un niveau 3,
- un guidage à un niveau 2,
- une présence de gouttelettes à un niveau 1.

La recherche d'un optimum multi critères comporte 3 étapes :

- dans un premier temps, on transforme chaque réponse en une nouvelle fonction appelée fonction de désirabilité individuelle. La désirabilité représente le degré de satisfaction de l'expérimentateur en fonction du niveau de la réponse observée. On attribue un indice de satisfaction égal à 100% lorsque l'objectif est atteint. Cet indice est égal à zéro si la valeur de la réponse observée se situe à l'extérieur de l'intervalle de tolérance qui peut lui être associé. La nature de chaque fonction de désirabilité individuelle dépend des objectifs à atteindre : recherche d'un minimum, d'un maximum ou d'une valeur particulière. Cette transformation donne lieu à une représentation graphique.

Les fonctions de désirabilité que nous avons choisies sont représentées sur la figure 18.

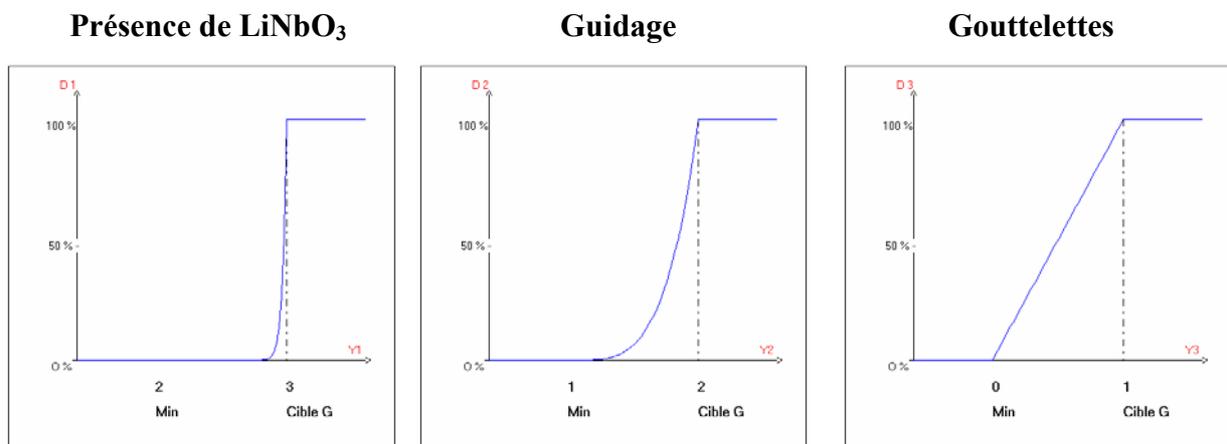


Figure 18 : fonctions de désirabilité 1

Ces fonctions font apparaître d'une part, une pente très prononcée pour le passage d'un niveau 2 à 3 de la présence de la phase LiNbO_3 , d'autre part une pente peu prononcée pour le passage d'un niveau 1 à 2 du guidage et enfin une pente faible pour le passage d'un niveau 0 à 1 des gouttelettes.

- dans un deuxième temps, on définit une fonction de désirabilité globale à partir de la moyenne géométrique des fonctions de désirabilité individuelle. On peut pondérer les fonctions de désirabilité individuelle dans le calcul de la désirabilité globale pour tenir compte de l'importance relative des réponses.

- dans un troisième temps, on recherche le niveau des facteurs qui permet d'atteindre le maximum de la fonction de désirabilité globale. Toute valeur strictement positive de la fonction de désirabilité globale traduit un réglage particulier des facteurs permettant d'atteindre, à partir des modèles empiriques, des valeurs des réponses à l'intérieur des intervalles de tolérance.

Pour une désirabilité globale D de 98% obtenue par calculs du logiciel NEMROWD © consacré aux plans d'expériences, on obtient une réponse Y telle que la pression soit de 1 mbar et la fluence de 1.8 J/cm^2 .

A présent, on désire augmenter l'exigence sur le guidage. Ainsi, les fonctions de désirabilité individuelles de la figure 19 font apparaître d'une part, une pente très prononcée pour le passage d'un niveau 2 à 3 de la présence de la phase LiNbO_3 mais également pour le passage d'un niveau 1 à 2 du guidage et enfin une pente faible pour le passage d'un niveau 0 à 1 des gouttelettes. Le poids de la présence de LiNbO_3 est de 1 tout comme le poids des gouttelettes. Le poids du guidage est de 2.

Pour une désirabilité globale D de 98.7%, on obtient également une réponse Y telle que la pression soit de 1 mbar et la fluence de 1.8 J/cm^2 .

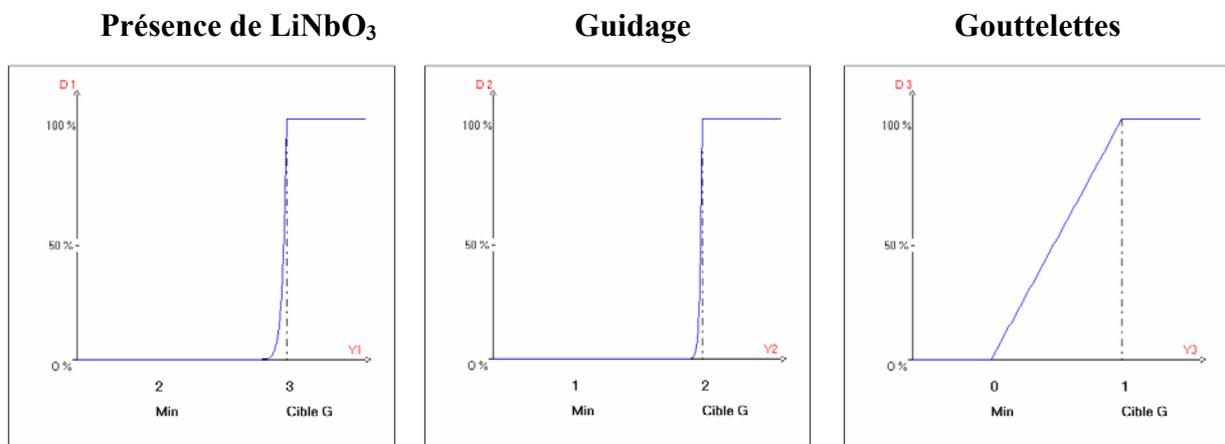


Figure 19 : fonctions de désirabilité 2

Enfin, on désire augmenter l'exigence sur les gouttelettes également. Les fonctions de désirabilité individuelles de la figure 20 font donc apparaître une pente très prononcée pour le passage d'un niveau 2 à 3 de la présence de la phase LiNbO_3 , pour le passage d'un niveau 1 à 2 du guidage et enfin pour le passage d'un niveau 0 à 1 des gouttelettes. Le poids de la présence de LiNbO_3 est de 1 tout comme le poids des gouttelettes. Le poids du guidage est de 2. Pour une désirabilité globale de 74.8%, on obtient une réponse Y telle que la pression soit de 1 mbar et la fluence de 1.9 J/cm^2 .

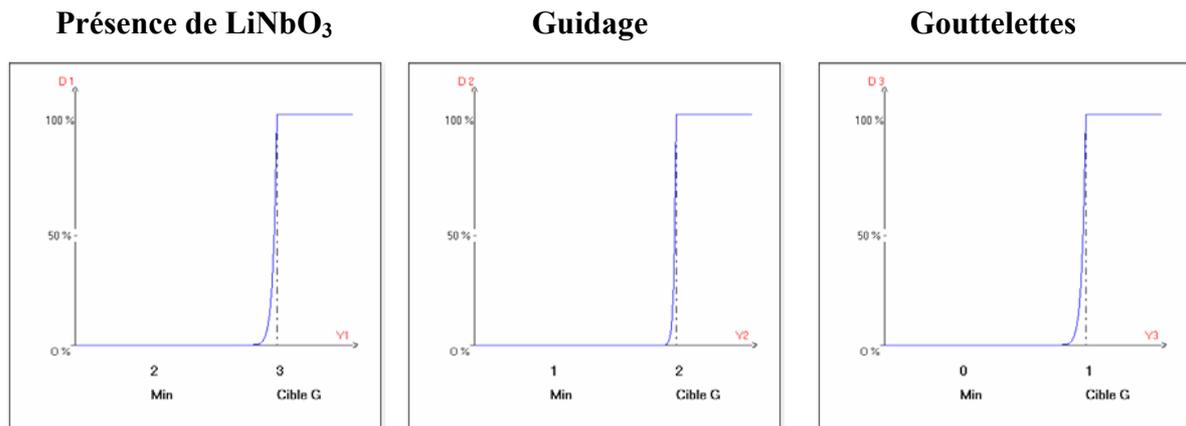


Figure 20 : fonctions de désirabilité 3

Ces fonctions de désirabilité ont ainsi permis de dégager, en fonction de nos degrés d'exigences, deux points optimaux, présentant des valeurs peu différentes :

- **P₁ à 1 mbar et 1.8 J/cm²**
- **P₂ à 1 mbar et 1.9 J/cm²**

Les dépôts sont réalisés à une température de 650°C.

Voici ci-dessous le tableau récapitulatif des propriétés des dépôts réalisés à partir des deux points optimaux :

N° Exp.	Présence de LiNbO ₃	Guidage	Gouttelettes
P ₁	3	3	0
P ₂	3	1	2

Tableau 13 : propriétés des dépôts optimisés

On constate que le point optimal P₁ est celui qui répond le mieux à notre désirabilité globale bien qu'il présente beaucoup de gouttelettes.

Pour rappel, les trois critères et leurs différents niveaux :

1/ La présence LiNbO₃ selon quatre niveaux : 0=absente, 1=minoritaire, 2=majoritaire et 3=exclusive

2/ le guidage évalué selon quatre niveaux : 0=pas de guidage, 1=moyen, 2=bon, 3=très bon

3/ les gouttelettes selon trois niveaux : 0= beaucoup, 1= quelques, 2= peu

La phase souhaitée est bien présente pour les deux points optimisés cependant les résultats concernant le guidage sont améliorables. En effet, on observe soit la m-line et aucun trait de

propagation ou un trait diffus soit on observe une propagation interrompue (longueur de propagation de 5 mm sur 9 mm possibles). En tenant compte des conclusions de l'ACP, il a donc été décidé d'augmenter légèrement la pression jusqu'à une valeur de 1.2 mbar et de fixer la fluence à $2\text{J}/\text{cm}^2$.

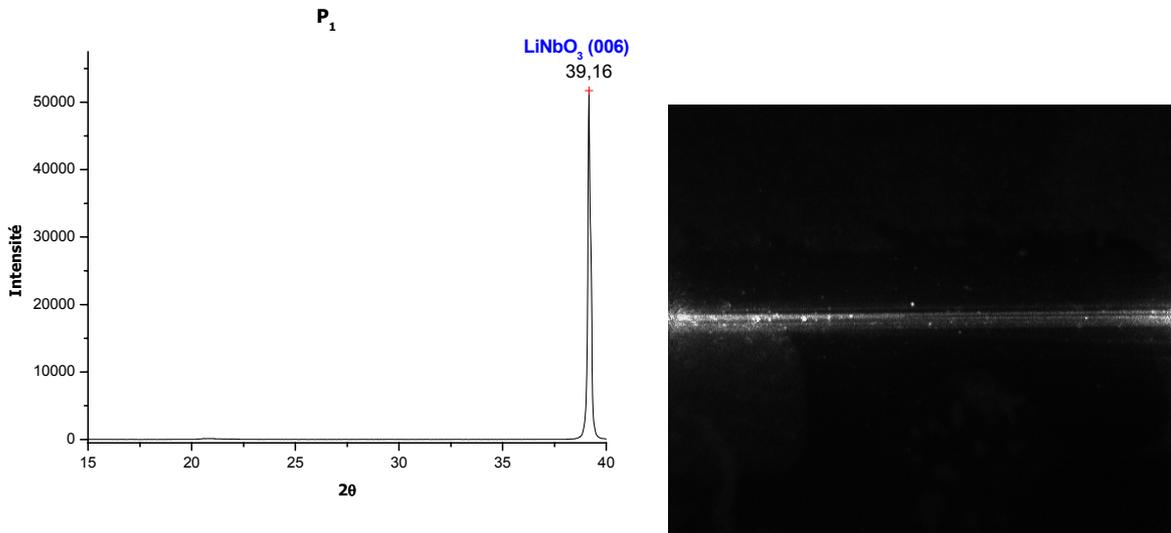


Figure 21 : diagramme de diffraction X et trait de propagation pour le dépôt optimisé P_1

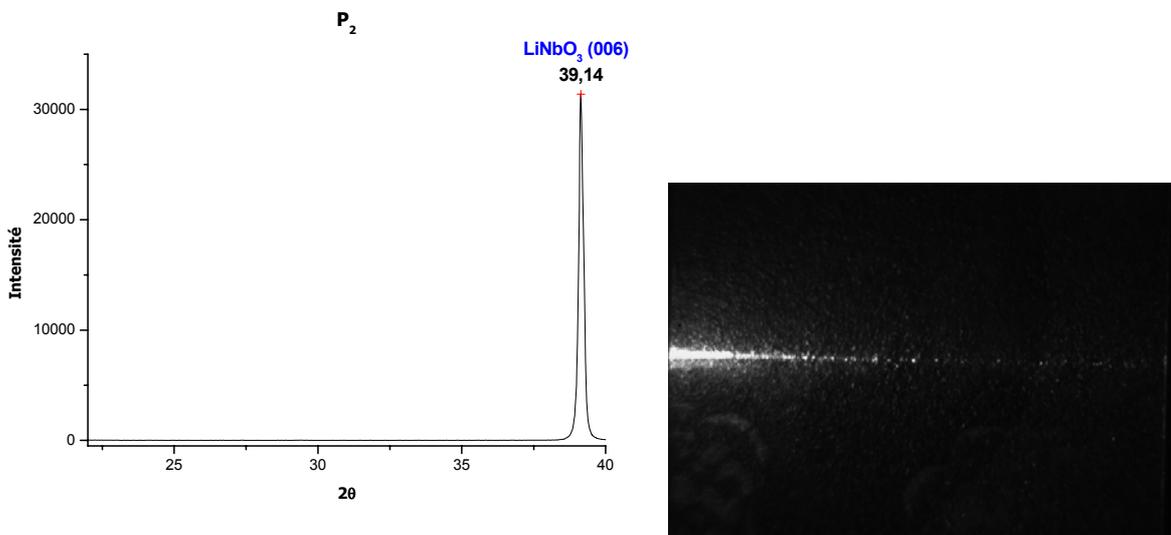


Figure 22 : diagramme de diffraction X et trait de propagation pour le dépôt optimisé P_2

Les résultats obtenus sont significatifs : on obtient un dépôt monophasé et orienté LiNbO_3 , un trait de propagation assez lumineux sur toute la longueur du film. La présence de gouttelettes à la surface du dépôt est très limitée.

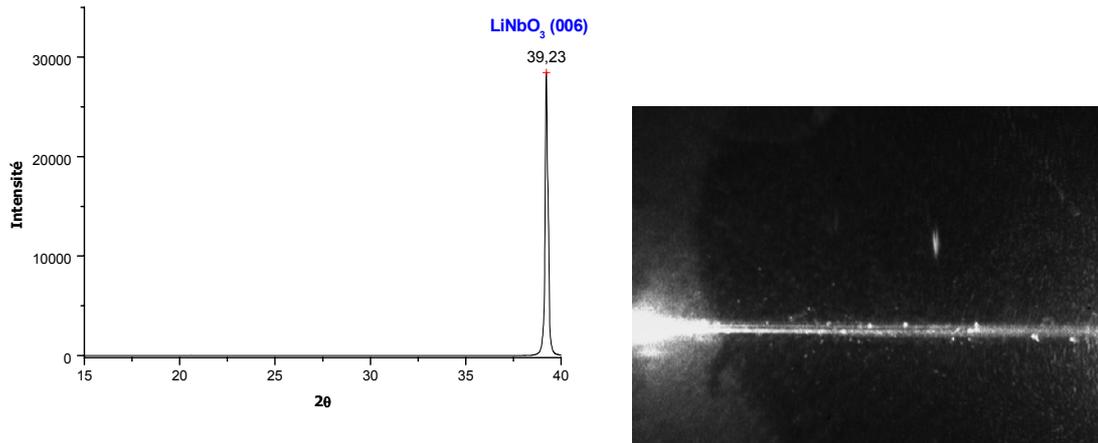


Figure 23 : diagramme de diffraction X et trait de propagation pour l'échantillon à T=650°C, P=1.2 mbar et F=2J/cm².

2.4. Conclusion générale

Nous sommes donc parvenus à l'aide d'un plan de criblage, d'une analyse en composantes principales et enfin d'un plan d'optimisation, aux moyens d'un nombre réduit d'expérimentations, à faire ressortir les informations qui nous ont permis d'atteindre les objectifs fixés, à savoir obtenir la seule phase LiNbO₃, un bon guidage, l'absence de fissures et le moins de gouttelettes possibles. La méthodologie des plans d'expériences représente ainsi un précieux outil pour la bonne réalisation de campagne d'expérimentations, et plus particulièrement pour le dépôt de couches minces par la technique d'ablation laser pulsé. Il ressort ainsi que les paramètres importants pour la réalisation de bonnes couches minces de niobate de lithium sont la pression et la fluence. Les paramètres secondaires étant la température (dans le domaine étudié), la durée de dépôt et la récurrence du laser. Le point optimisé retenu est finalement le couple (Pression, Fluence) = (1.2 mbar ; 2 J/cm²) pour une température T=650°C. Le refroidissement est réalisé à la pression de dépôt pour une durée classique de 2h. Il est rappelé que la vitesse de rotation de la cible est de 33 tours/min et que la distance cible-substrat est de 4.9 cm.

3. Etude des propriétés morphostructurales

3.1. Composition et épaisseurs des couches minces

La technique RBS nous a permis de déterminer la composition et l'épaisseur de certains dépôts avec une précision de ±5%. Nous avons complété ces évaluations par d'autres

techniques permettant de mesurer l'épaisseur telles que la réflectométrie, technique mesurant de la lumière réfléchiée dans le film sur une plage de longueurs d'onde avec lumière incidente normale à la surface de l'échantillon et l'ellipsométrie, technique analogue à la réflectométrie mais mesurant la réflectance à une incidence non normale à l'échantillon et à différentes polarisations. Dans le tableau 14, sont présentés les paramètres d'élaboration des dépôts ayant de très bonnes propriétés de guidage.

N° Film	Pression (mbar)	Fluence (J/cm ²)	Composition	Epaisseur
LN116	1.20	2.0	Li _{0,4} Nb _{1,0} O _{2,7}	150 nm
LN151	1.20	2.0	Li _{0,6} Nb _{1,0} O _{2,7}	154 nm
LN155	1.26	2.0	Li _{1,0} Nb _{1,0} O _{2,1}	155 nm
LN161	1.20	2.0	Li _{0,4} Nb _{1,0} O ₃	105 nm
LN164	1.20	2.0	Li _{1,0} Nb _{1,0} O _{4,3}	150 nm

Tableau 14 : compositions et épaisseurs obtenues par la technique RBS

On remarque que les compositions obtenues par la technique RBS font état pour trois d'entre eux de dépôts sous-stœchiométriques en Li. Une évaluation précise du pourcentage en Li par la technique NRA serait nécessaire. Elle nécessite cependant des étalons dont nous ne disposons pas.

Concernant les mesures d'épaisseurs, pour des raisons de disponibilité des moyens de caractérisation, il ne nous a pas été possible de les effectuer sur tous les dépôts par les différentes techniques.

Voici résumé ci-dessous le tableau comparatif des épaisseurs issues de la méthode par spectroscopie m-line et de la réflectométrie :

L'incertitude sur la mesure pour les deux techniques est de ±5%.

N° Film	Pression (mbar)	Fluence (J/cm ²)	Epaisseurs M-line (nm)	Epaisseurs Réflectométrie (nm)
LN82	0.30	1.7	91	103
LN83	0.60	1.5	119	126
LN87	0.90	1.6	210	224
LN89	0.90	1.6	159	174
LN99-100	1.20	2.0	171	181
LN101	0.90	1.6	158	175
LN103	1.26	1.8	249	280
LN108	1.20	2.0	120	133
LN109	1.20	2.0	150	149
LN110	1.20	2.0	157	162

LN111	0.60	2.0	127	136
LN112	1.20	1.2	150	155
LN113	0.30	1.6	185	182
LN114	1.00	1.8	135	130
LN115	1.26	1.8	110	113
LN116	1.20	2.0	142	140
LN117	1.20	2.0	146	155
LN118	0.30	1.6	150	151
LN120	1.20	2.0	150	153

Tableau 15 : comparatif des mesures d'épaisseurs par méthode m-line et réflectométrie

Les valeurs obtenues par les deux techniques sont très proches, l'écart moyen étant de 3%, on peut en conclure que nos mesures sont fiables.

3.2. Orientation cristallographique, détermination des relations d'épitaxie

3.2.1. Notion d'orientation des films sur un substrat

Pour la phase LiNbO₃ que l'on souhaite obtenir, la direction c est normale au plan du substrat. Le film est orienté selon l'axe c. Cela signifie que l'ensemble des cristallites s'aligne dans le plan du substrat avec leur axe c perpendiculaire à ce plan.

L'optimisation des conditions de dépôts obtenue à l'aide des plans d'expériences a permis d'obtenir des couches constituées de cristaux qui ont l'orientation normale recherchée, c'est-à-dire une orientation exclusive (00.6) des cristaux diffractant de LiNbO₃.

On distingue alors deux cas :

- Soit le film est texturé
- Soit le film est épitaxié

3.2.1.1. Films texturés

La texture ne présage pas de ce qui se passe dans le plan du film. La couche mince présente une orientation préférentielle suivant l'axe de croissance (perpendiculairement à la surface du substrat) sans orientation dans le plan.

Cette situation se rencontre lorsque le matériau présente une direction de croissance fortement privilégiée (par exemple lorsque la densité surfacique est importante dans des plans

cristallographiques particuliers). On peut alors observer des textures même sur des substrats amorphes. Une mesure de la désorientation relative des grains par rapport à l'axe de texture peut être obtenue en réalisant une mesure de la figure de pôle associée.

3.2.1.2. Films épitaxiés

Dans le cas de films épitaxiés, les axes cristallographiques de la couche mince sont orientés de façon bien définie par rapport à ceux du substrat et ceci, dans les trois directions de l'espace. Si l'on prend l'exemple du substrat aux trois axes \bar{a} , \bar{b} et \bar{c} , les axes « \bar{a} » et « \bar{b} » des différents cristallites sont tous parallèles entre eux et ont donc une orientation particulière dans le plan (cf. Figure 24).

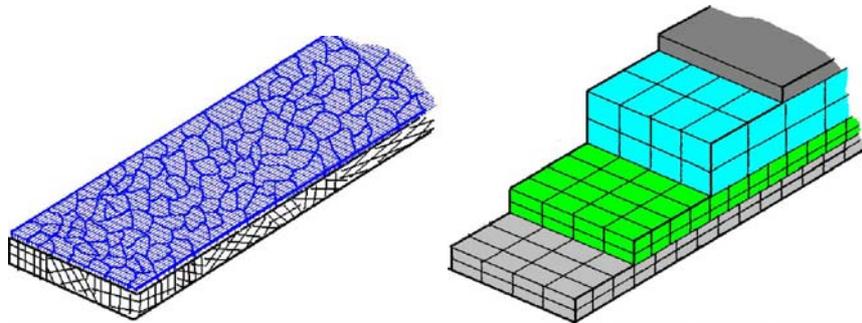


Figure 24 : film texturé (gauche) et film épitaxié (droite)

Cette situation n'apparaît cependant que dans le cas de substrat monocristallin et il existe ainsi une relation d'orientation particulière entre les axes du film et ceux du substrat.

Il est rare de réaliser des couches monocristallines. Par extrapolation, on parle de couches « monocristallines » alors qu'en réalité les films considérés sont constitués d'un grand nombre de cristaux qui présentent entre eux de faibles désorientations angulaires (typiquement quelques dixièmes ou quelques centièmes de degré).

Il existe deux types de croissance épitaxiale :

- la croissance homoépitaxiale (le substrat et le film sont constitués du même matériau, leurs paramètres de maille sont identiques)
- la croissance hétéroépitaxiale (le substrat et le film sont constitués de matériaux différents et diffèrent par leurs paramètres de maille)

Une analyse en diffraction des rayons X en configuration $\theta/2\theta$ de type Bragg-Brentano ne permet pas de déterminer l'orientation cristallographique dans le plan du film. La levée de cette indétermination a lieu en utilisant une configuration asymétrique.

3.2.2. Techniques de diffraction des rayons X utilisées

L'étude de l'orientation cristallographie des grains au sein des couches minces élaborées a été réalisée au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS) de l'Université de Limoges sous la direction de René Guinebretière (Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle) et Alexandre Boule (Chargé de recherche au CNRS au SPCTS).

Deux appareils ont été utilisés pour cette étude :

- un appareil en configuration Bragg-Brentano pour l'identification des phases et la mise en évidence de l'existence d'une orientation préférentielle (décrit dans le § 1.4)
- un appareil en haute résolution à faisceau parallèle pour la détermination des relations d'épitaxie et l'étude quantitative de la microstructure par cartographie de l'espace réciproque.

3.2.2.1. Montage haute résolution dédié à l'étude de couches minces épitaxiées

Si les caractérisations par diffraction des rayons X en configuration de Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$) permettent d'obtenir rapidement des informations sur l'orientation des cristaux présents dans les films, elles restent insuffisantes pour déterminer les relations d'épitaxie entre la couche et le substrat et effectuer une analyse microstructurale des films. Ce type d'informations ne peut être obtenu que par des techniques de caractérisations spécifiques un peu plus longues à mettre en œuvre. C'est pourquoi, après optimisation des conditions de dépôt de niobate de lithium sur saphir (00.6), nous avons entrepris l'ensemble des caractérisations par diffraction des rayons X et le traitement des données au sein du laboratoire SPCTS de l'université de Limoges.

3.2.2.1.1. Mesure de la désorientation des plans cristallins par Rocking Curve

Cette technique permet de déterminer la distribution angulaire des cristallites possédant une orientation définie autour de la normale à une famille de plans donnés.

Une telle mesure de mosaïcité n'est utile que si le diagramme de diffraction 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 possède un faisceau de rayons X parfaitement monochromatique et parallèle irradiant un cristal parfait, la Rocking Curve obtenue s'apparente, en première approximation, à une fonction de Dirac. En effet, tous les cristallites diffractent en même temps pour un angle précis dicté par la loi de Bragg. Dans le cas d'une couche de mosaïcité non nulle, la variation de l'angle ω (ω étant un des axes de rotation du porte-échantillon cf. Figure 27) 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 (cf. Figure 25).

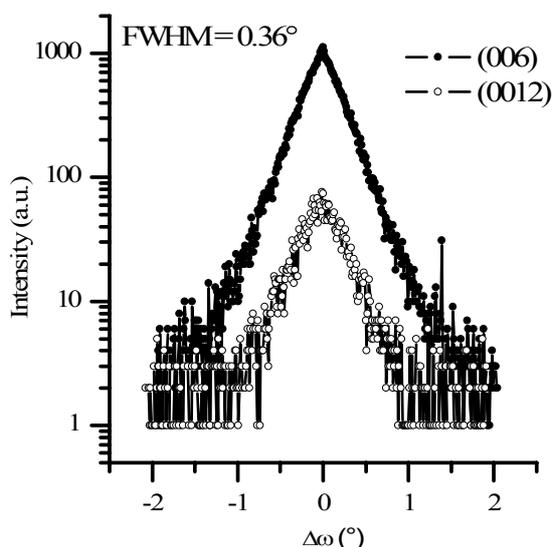


Figure 25 : exemple de " Rocking Curve " de cristaux de LiNbO₃ (00.6) et (00.12)

Pour irradier l'échantillon sous une incidence bien définie et réglable pour chaque diagramme réalisé, le faisceau incident doit être parallèle et monochromatique. Par ailleurs, l'échantillon

doit pouvoir être orienté avec une grande précision de façon indépendante de la position du détecteur. Le faisceau de rayons X incident est généré par bombardement électronique d'une anode tournante en cuivre d'une puissance de 15 kW. Un monochromateur à quatre réflexions constitué de deux cristaux de germanium (220) permet de filtrer la source de rayons X et de sélectionner la raie $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). On obtient alors une forte collimation ($\Delta\theta = 12''$) et un faisceau extrêmement monochromatique ($\Delta\lambda/\lambda = 1.4 \times 10^{-4}$). A la sortie du monochromateur, le faisceau a une section rectangulaire dont les dimensions sont de 50 μm d'épaisseur et 8 mm de largeur. Le montage est muni d'un porte-échantillon comportant quatre axes de rotation et un axe de translation^{18,8, 19}. Une rotation donne l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon (rotation ω), une autre donne l'orientation dans le plan (rotation ϕ), les deux autres que nous avons appelées χ_1 et χ_2 permettent d'orienter la normale à une famille de plans donnée, ou la surface de l'échantillon, parallèlement à l'axe de la rotation ϕ . La translation z enfin, 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. Un schéma de ce type de porte-échantillon est présenté sur la figure 27.

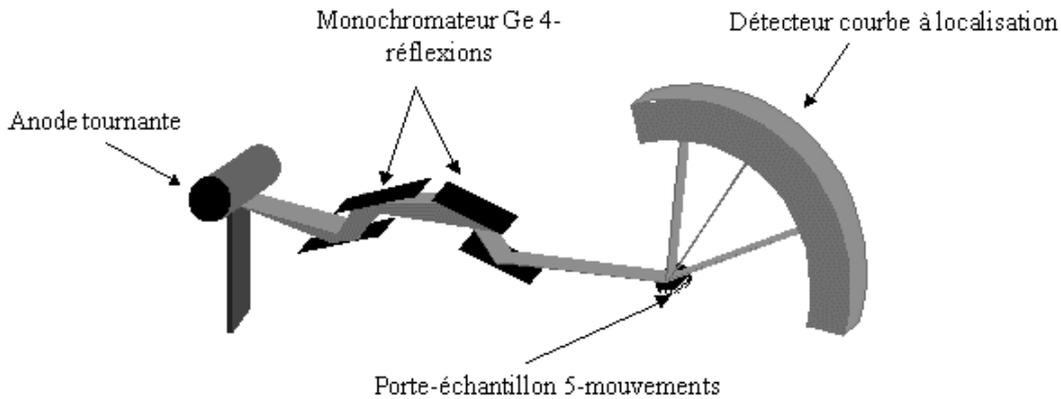


Figure 26 : schéma de principe du montage de diffraction des rayons X utilisé pour caractériser les couches épitaxiées

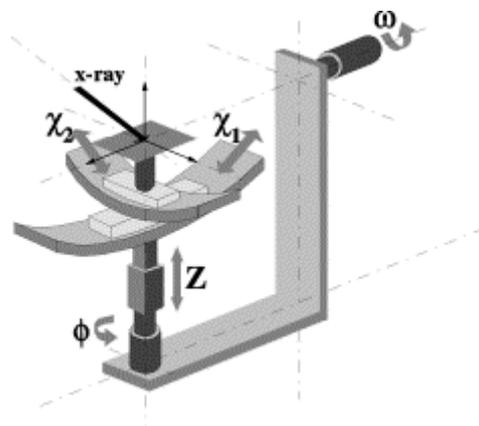


Figure 27 : schéma du porte-échantillon 5 axes utilisé dans le montage présenté figure 26

Les valeurs permises sont :

Pour l'angle ω : de -5° à $+35^\circ$ aux millièmes près

Pour l'angle ϕ : de -10° à $+100^\circ$ aux centièmes près

Pour les angles χ_1 et χ_2 : de -5° à $+5^\circ$ aux millièmes près.

Le réglage de la hauteur z se fait entre -2.5 et 2.5 mm, avec une précision du micron.

Les faisceaux diffractés sont collectés à l'aide d'un détecteur courbe à localisation. L'enceinte du détecteur est remplie d'un mélange gazeux d'argon (85%) et d'éthane (15%) sous une pression de 4.9 Bars (INEL CPS120) qui permet de collecter simultanément l'ensemble du signal de diffraction sur une ouverture de plus de 120° ^{20, 21}.

Pour le positionnement de l'échantillon, la première étape consiste à régler la hauteur de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Cela consiste à positionner le faisceau parallèlement à la surface de l'échantillon. Concrètement, il faut que 50% du faisceau touche le film de part et d'autre de sa surface. On commence par rentrer une valeur de hauteur z qui indique grossièrement une valeur de détection proche de 50% de la valeur maximale (lorsque le faisceau ne touche pas l'échantillon et se trouve au-dessus) et on fait varier l'angle ω de quelques dixièmes de part et d'autre du zéro initial afin de connaître précisément la valeur de ω pour laquelle l'échantillon est strictement parallèle au faisceau incident. On considérera cette valeur comme le nouveau zéro angulaire. On ajuste alors la valeur de z au micron près.

Les valeurs $\omega=f(\phi)$ pour l'intervalle de valeurs de ϕ nous permettent d'obtenir une équation d'ordre 2 qui, rentrée dans un programme spécifique, nous donne les valeurs corrigées de χ_1 , χ_2 et $\delta\omega$. Après plusieurs ajustements, ces valeurs permettent un positionnement des plans du substrat parallèles au faisceau (à quelques millièmes près).

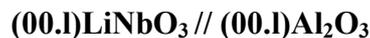
Pour déterminer l'orientation dans le plan, il faut faire diffracter une autre famille de plans ($h'k'l'$) dont l'intersection avec les plans (hkl) est une direction cristallographique caractéristique. En prenant comme référence la position angulaire des plans (001) connaissant l'angle entre tous les 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 ²².

Avant de commencer, il est utile de préciser que l'étude de couche épitaxiée qui suit regroupe l'ensemble des caractérisations microstructurales réalisées sur le même échantillon, à savoir LN154. Cet échantillon présente de très bonnes propriétés cristallographiques (monophasé et épitaxié) et optiques (guidage très bon et pertes optiques faibles). Les conditions de dépôt de cet échantillon sont : $T= 650\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PO}_2= 1.2\text{ mbar}$ et $F= 2\text{J/cm}^2$.

Le diagramme de diffraction représenté figure 21 montre que les cristaux de niobate de lithium LiNbO_3 sont orientés de telle sorte que leur famille de plans (00.6) soit parallèle à la famille de plans (00.6) du substrat. Un ensemble de diagrammes de diffraction similaire à celui-ci peut être réalisé en faisant varier l'angle d'incidence dans une plage angulaire de l'ordre du degré. La Rocking Curve est obtenue en intégrant chaque diagramme réalisé.

Ces résultats 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 pouvons déterminer, en première approximation, la désorientation relative autour de la normale à l'interface des cristaux constituant la couche

Ce type de mesure permet de donner une estimation relativement correcte de la mosaïcité de la couche mais reste cependant peu précis, par rapport notamment à une mesure réalisée à partir d'une carte du réseau réciproque. Pour caractériser la désorientation des familles de plans diffractants, nous avons donc privilégié l'étude par carte du réseau réciproque.

3.2.2.1.2. Evaluation de la désorientation dans le plan de l'interface des cristaux constituant la couche : mesure par ϕ -scans

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 puis on enregistre un " ϕ -scan" de la couche.

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'épitéxie entre un film et le support de dépôt.

La couche étudiée présente une orientation normale avec les plans (00.6) du niobate de lithium parallèles avec les plans (00.6) du substrat de saphir. Il s'agit à présent de déterminer si dans les plans (00.1) les directions cristallographiques de différentes cristallites constitutifs de la couche ont une orientation quelconque ou si ces directions sont orientées de la même façon dans tous les cristallites (orientation dans le plan).

Pour déterminer l'orientation dans le plan, il est nécessaire de faire diffracter une autre famille de plans (h'k'l') comme décrit plus haut. Pour mettre en évidence une orientation dans le plan, nous avons choisi la famille de plan (01.8) du LiNbO_3 et nous avons réalisé des mesures pas à pas (0.5°) en faisant varier l'angle ϕ tout en conservant l'angle d'incidence à une valeur telle que les plans (01.8) 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 de référence, puis un ϕ -scan de la couche a été réalisé.

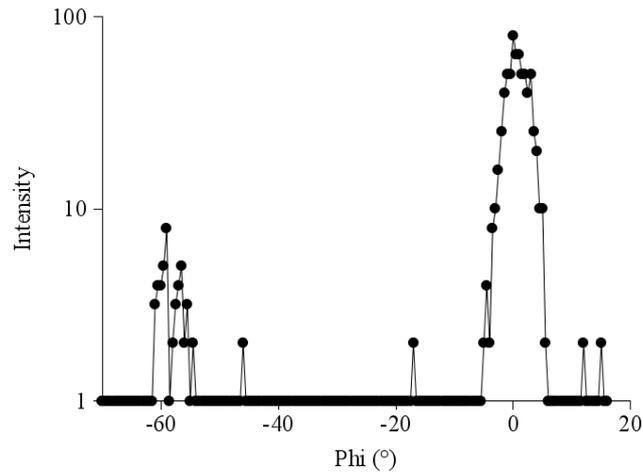


Figure 28 : ϕ -scan des familles de plan (01.8) de la couche de niobate de lithium

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 couche-substrat.

Le diagramme effectué sur la couche présente deux pics séparés de 60° . Sur un ϕ -scan de plus grande plage angulaire, nous pourrions voir qu'il s'agit en fait de deux ensembles de pics séparés de 120° , distincts, correspondant à deux types de grains ayant leur direction cristallographique décalée de 60° dans le plan (00.1). La proportion de variant à 60° ($[100]\text{LiNbO}_3 // [110]\text{Al}_2\text{O}_3$) est très faible (10 fois plus faible que l'orientation $[100]\text{LiNbO}_3 // [100]\text{Al}_2\text{O}_3$).

Ces résultats, déjà mis en évidence par ailleurs ^{4,23,24} peuvent être interprétés de la façon suivante ²⁵: les atomes d'oxygène du saphir forment un réseau rhomboédrique compact, légèrement distordu tel que leur répartition présente une symétrie d'ordre 6. Le dépôt ayant été réalisé sous une forte pression d'oxygène (1.2 mbar) et à haute température (650°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 cristalline du film, ont alors la possibilité de choisir entre six lieux qui correspondent en fait à deux types de trois positions décalées de 60° (cf. Figure 29).

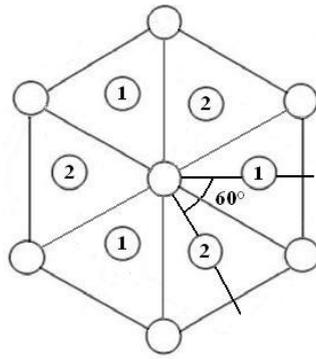


Figure 29 : le réseau d'oxygène du saphir et les 2 sites de nucléation possibles

Une autre explication se fonde sur la qualité du substrat : le saphir est un substrat un peu particulier. Normalement il a une symétrie d'ordre 3 (la figure 30 met d'ailleurs en évidence dans le cas d'un film relaxé cette symétrie d'ordre 3 du LiNbO_3 sur saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec l'apparition de formes géométriques triangulaires) mais il est fréquent que le nombre de variants soit doublé car la surface du substrat n'est pas rigoureusement parallèle au plan 00.1 (le fournisseur donne des tolérances de 0.2 à 0.5°) d'où une surface constituée de marches ²⁶, ²⁷. Il est donc possible que le film suive cette double orientation. On a vu récemment cette situation sur des films TiO_2 sur substrat de saphir (00.1) ²⁸.

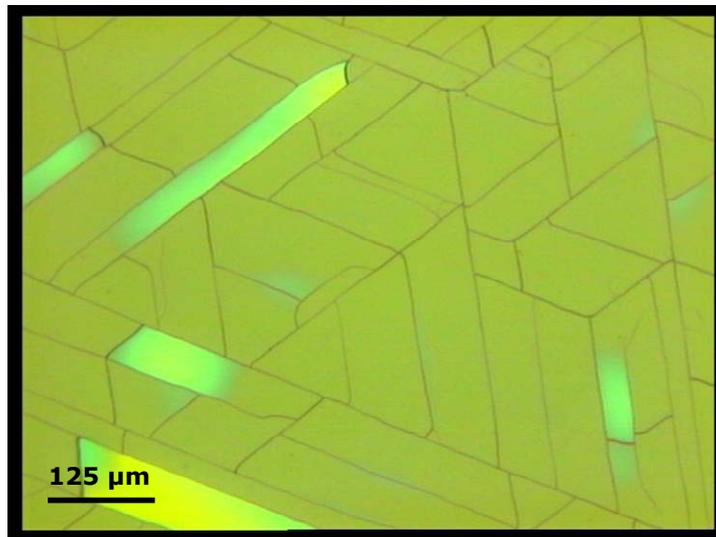
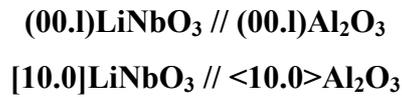


Figure 30 : mise en évidence (sur dépôt fissuré) de la symétrie d'axe 3 de LiNbO_3 sur saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

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

$$[10.0]\text{LiNbO}_3 // \langle 10.0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3$$

La courbe reportée sur la figure 28 montre donc qu'il existe une orientation dans le plan. Associée à l'orientation normale déjà démontrée, elle permet d'établir les relations d'épitaxie suivantes :



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 d'autres méthodes d'investigation.

3.2.2.1.3. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X

Cartographie du réseau réciproque

Ce type de mesure a initialement été développé pour des monocristaux. En effet, pour une bonne exploitation de cette technique, 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.

Cette technique a ensuite été étendue à la caractérisation de couches minces de très bonnes qualités cristallines ²⁹. 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. C'est le plus souvent une mesure bidimensionnelle (section de nœuds) de l'ensemble de l'intensité diffractée par une famille de plans donnée. 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 normales au plan et dans le plan du vecteur de diffusion (cf. Figure 31).

Cette mesure complète de l'intensité diffractée associée à une famille de plan donnée, 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 ³⁰. 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 en particulier la taille des cristaux et leur désorientation relative.

Cette dernière mesure peut aussi être obtenue par Rocking Curve mais ce type de mesure inclut une contribution de la composante selon q_z et est donc d'une manière générale erronée.

Nous avons effectué une mesure complète (ω - 2θ scan) de la distribution d'intensité diffractée par l'échantillon LN154 autour des pics de diffraction (00.6) du substrat et de la couche. La figure 31 présente ces résultats après conversion de la figure de diffraction dans les coordonnées du réseau réciproque.

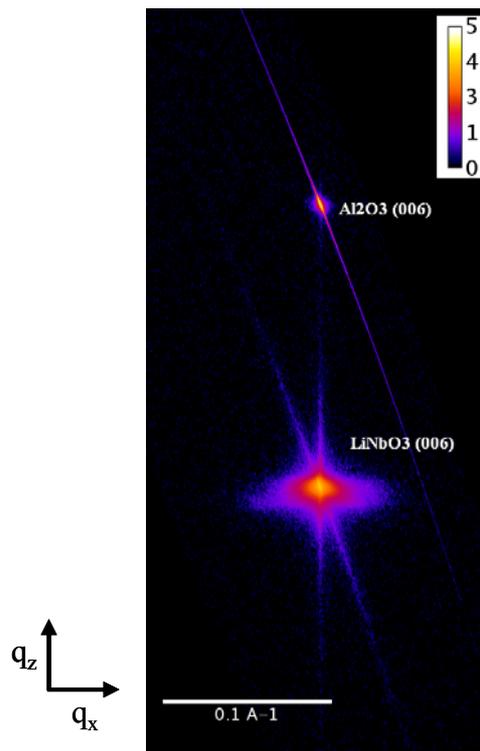


Figure 31 : cartographie du réseau réciproque d'une couche de LiNbO_3 au voisinage du nœud (00.6) du saphir.

La tâche peu étendue correspond à la diffraction par le substrat de saphir : celle du dessous, plus étalée est due 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.

Analyse des résultats – coupe selon q_z

Les figures 32 et 33 représentent respectivement les coupes effectuées selon l'axe q_z , des cartes dans le réseau réciproque des raies (00.6) et (00.12) de la couche de niobate de lithium.

L'intérêt d'effectuer deux mesures réside dans le fait que ces deux raies correspondent à deux ordres de réflexion de la même famille de plans.

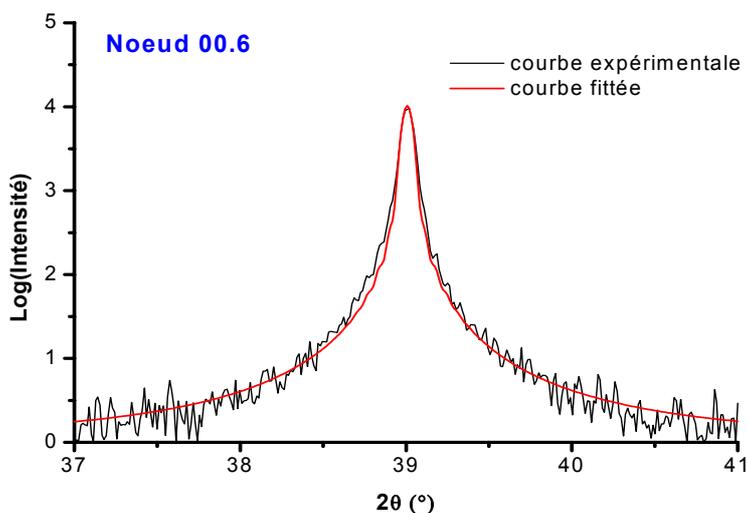


Figure 32 : coupe selon q_z au centre du nœud (00.6) de LiNbO_3

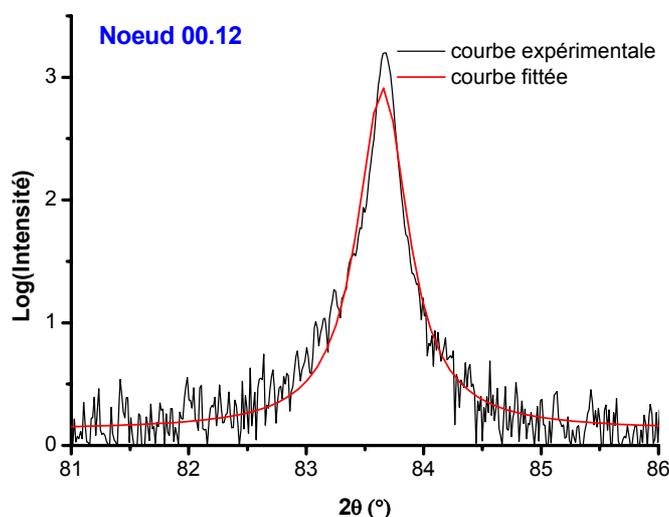


Figure 33 : coupe selon q_z au centre du nœud (00.12) de LiNbO_3

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 moyen de la couche et de la comparer à celle théorique (cf. Tableau 16).

Paramètre de maille c mesuré	Paramètre de maille c théorique	Déformation relative
13.857 Å	13.862 Å	-0.036%

Tableau 16 : paramètre de maille c du niobate de lithium et déformation relative

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

- Soit par un léger effet de contrainte sur la couche (ici en compression)
- Soit par une légère déficience en lithium

A titre de comparaison, la déformation relative mesurée dans les couches d'Aubert et al. ³¹ était de 0.36%. Ce qui signifie que la déformation relative de l'échantillon LN154 est dix fois plus faible.

Les simulations représentent le produit de convolution entre la fonction d'appareil et une fonction tenant compte des caractéristiques microstructurales du film traduisant notamment la densité de défauts contenus. Ces simulations basées sur la modélisation de l'intensité diffractée ³²⁻³⁴ sont issues des coupes q_z (00.6) et (00.12). Elles ont permis d'estimer l'épaisseur moyenne des cristaux dans la couche à 140 nm avec une fluctuation d'épaisseur (écart type) de 7 nm, ce qui est en accord avec les mesures réalisées par la méthode par spectroscopie m-line (135 nm) et qui permet de conclure qu'il n'y a qu'un seul cristal dans l'épaisseur de la couche. Le désordre de réseau, c'est-à-dire le déplacement quadratique moyen des plans, a été quant à lui estimé à 0.08 Å, valeur très faible témoignant d'une bonne épitaxie.

Analyse des résultats – coupe selon q_x

La figure 34 est le résultat de la coupe, effectuée selon l'axe q_x au centre du nœud (00.6) du niobate de lithium, de la cartographie du réseau réciproque reportée figure 31.

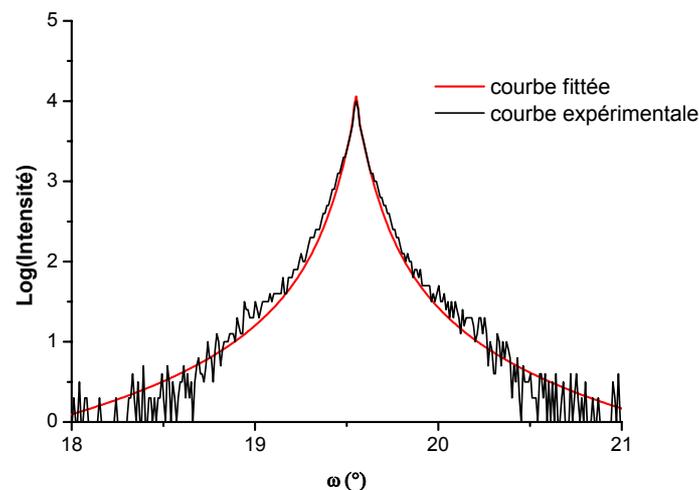


Figure 34 : "ω-scan" obtenu par section selon q_x de la cartographie du réseau réciproque du nœud (00.6) du niobate de lithium

Le profil ω -scan pour l'échantillon LN154 présente une forme particulière ³³ (présence probable de 2 pics superposés : un "cohérent" très fin, et un "diffus" très large) qui dénote également une très bonne épitaxie. Dans ce cas, la valeur de la largeur n'a plus de sens. Toutefois une analyse approfondie par la méthode de Williamson et Hall des ω -scans par section selon q_x conduit à une dimension des cristaux dans le plan d'environ 500 nm et une mosaïcité de l'ordre de $\sim 0.045^\circ$, ce qui est très faible.

Etude des contraintes

Le relevé des coordonnées des différents nœuds permet comme nous l'avons déjà dit de mesurer les paramètres de maille et, par suite, l'état de déformation de la couche par la mesure de carte pour un nœud en position asymétrique.

Les mesures réalisées sur l'échantillon LN154 permettent de mettre en avant des contraintes appliquées sur la couche, en effet on constate une tension dans le plan de la couche ($e_{xx} = 0.59\%$) alors qu'une compression a lieu dans l'épaisseur de la couche ($e_{zz} = -0.37\%$). Cette compression verticale est plus importante que celle mesurée par Boule et al. ⁸ (-0.18%). La taille moyenne des cristaux le long de la normale à l'échantillon était de 163 nm, c'est-à-dire voisine de celle mesurée pour l'échantillon LN154 (140 nm). Alors que les contraintes épitaxiales induisent plutôt une compression de -6.7% correspondant à la compensation de la différence de paramètre de maille entre le saphir (00.1) et LiNbO₃ (00.1), celles-ci sont totalement relaxées (présence très probable de dislocations d'interface). En revanche la différence de coefficients de dilations entre LiNbO₃ et Al₂O₃ donne normalement lieu à une déformation e_{th} ($\Delta\alpha.\Delta T$) qui vaut 0.59% c'est-à-dire exactement la valeur mesurée dans le plan de la couche. Ces déformations sont donc d'origine thermique. Le fait qu' e_{xx} soit égal à e_{th} prouve que ces contraintes ne sont pas relaxées. En effet, l'épaisseur mesurée (140 nm) est inférieure à l'épaisseur limite supportée par les contraintes thermiques (~ 180 nm).

Le déplacement des pics s'explique entièrement par les déformations déterminées précédemment : le film est en forte compression verticalement (zz) d'où un déplacement vers les grands q_z .

A partir de ces déformations, on retrouve les paramètres de maille et connaissant les paramètres de maille dans LiNbO₃ congruent (%Li₂O = 48.45 et %Nb₂O₅ = 51.55 ³⁵ qui

donnent une composition $\text{Li}_{0.969}\text{Nb}_{1.031}\text{O}_{3.062}$, on en déduit la composition du film estimée à $\text{Li}_{0.964}\text{Nb}_{1.007}\text{O}_{3.00}$, ce qui est assez proche d'une composition stœchiométrique $\text{Li}_1\text{Nb}_1\text{O}_3$.

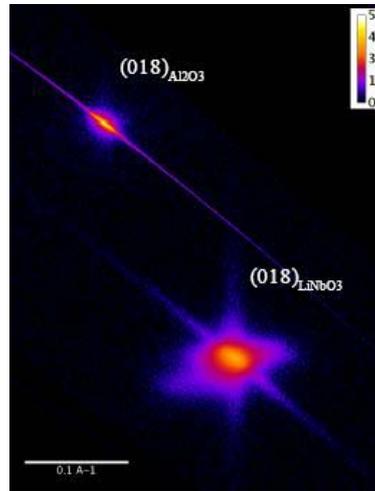


Figure 35 : nœuds (018) d' Al_2O_3 et LiNbO_3

3.2.2.2. Synthèse de l'analyse microstructurale

Les cristaux constitutifs de la couche LN154 ($T= 650\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{PO}_2= 1.2\text{ mbar}$ et $F= 2\text{ J/cm}^2$) ont une dimension verticale moyenne de 140 nm et une dimension latérale moyenne de 500 nm. Dans l'hypothèse où le film étudié permet un guidage optique, des corrélations ont été établies entre les paramètres microstructuraux résultant des conditions d'élaboration et les propriétés physiques macroscopiques (pertes optiques). En effet la taille des cristaux dans le plan (500 nm) et les désorientations très faibles observées (0.045°) montrent qu'au regard de la propagation des ondes lumineuses la couche réalisée peut sans doute être considérée comme un quasi-monocristal, condition idéale pour un bon guidage avec de faibles pertes optiques.

Par ailleurs, les pertes optiques sont sensibles à la rugosité de surface et à la qualité du volume cristallisé. On peut ainsi séparer les pertes optiques dite de surface (liées à la rugosité) et celles dites de volume. Ces dernières sont sans doute liées aux dimensions verticales et horizontales des cristaux diffractants. On peut penser qu'une faible taille des cristallites implique une multiplication des joints de grains au sein du matériau qui peuvent être la source de pertes optiques. A cela s'ajoute la diffusion Rayleigh sur les rapports à la longueur d'onde de la source et les dimensions des cristallites. La caractérisation microstructurale du film a également permis de déterminer le paramètre de maille c (moyen) du niobate de lithium. La valeur obtenue est de 13.857 \AA pour le film, la valeur théorique étant de 13.862 \AA ³⁶.

Cette différence s'explique par l'existence de faibles contraintes en tension (comme ici) ou en compression ou par une déficience locale en lithium. Bien entendu, le fait que le paramètre c du film soit très proche de la valeur théorique est intéressant car le film présente ainsi peu de contraintes (même si c'est la première hypothèse qui reste valable). Or la relaxation des contraintes est souvent suivie de fissures à la surface du dépôt ⁴ (non observées sur les films étudiés) ou de dislocations locales à l'interface substrat-film voire dans le film. La mesure du nœud asymétrique (018) de la figure 35 permet de conclure que les déformations sont d'origine thermique. Les résultats prouvent que ces contraintes ne sont pas relaxées, la couche doit être exempte de défauts. Le film est en forte compression verticalement (zz). On en déduit également la composition du film estimée à $\text{Li}_{0,964} \text{Nb}_{1,007} \text{O}_{3,00}$, ce qui est assez proche d'une composition stœchiométrique $\text{Li}_1\text{Nb}_1\text{O}_3$.

3.3. Analyses morphologiques par microscopie optique et AFM

Les films réalisés ont été systématiquement étudiés par microscopie optique, toutefois nous ne présenterons ici que ceux étudiés conjointement par microscopie optique et par microscopie à force atomique (AFM). Les études réalisées par AFM ont permis de mettre en évidence une rugosité très faible (hors recuits), comprise entre 1 et 8 nm, adaptée aux critères de guides d'ondes optiques. Les grains ont tous des morphologies voisines (cf. Figure 36 et 37). Le tableau 17 ci-dessous présente les différentes informations apportées, en particulier sur l'échantillon LN161 qui présente des aspects voilés, c'est-à-dire des zones blanchâtres en surface du film visibles à l'œil nu :

N° Film	Pression (mbar)	Fluence (J/cm^2)	Rugosité (nm)
LN84	1.20	2.0	2.1
LN111	0.60	2.0	6.0
LN111 recuit	0.60	2.0	25.9
LN112	1.20	1.2	3.5
LN112 recuit	1.20	1.2	28.1
LN144	1.20	2.0	1.1
LN148	1.20	2.0	1.7
LN154	1.20	2.0	1.7
LN161	1.20	2.0	4.3
LN161 (partie voilée)	1.20	2.0	8.1
LN163	1.20	2.0	5.2
LN165	1.20	2.0	3.3

Tableau 17 : largeur de grains et rugosité de dépôts de LiNbO_3

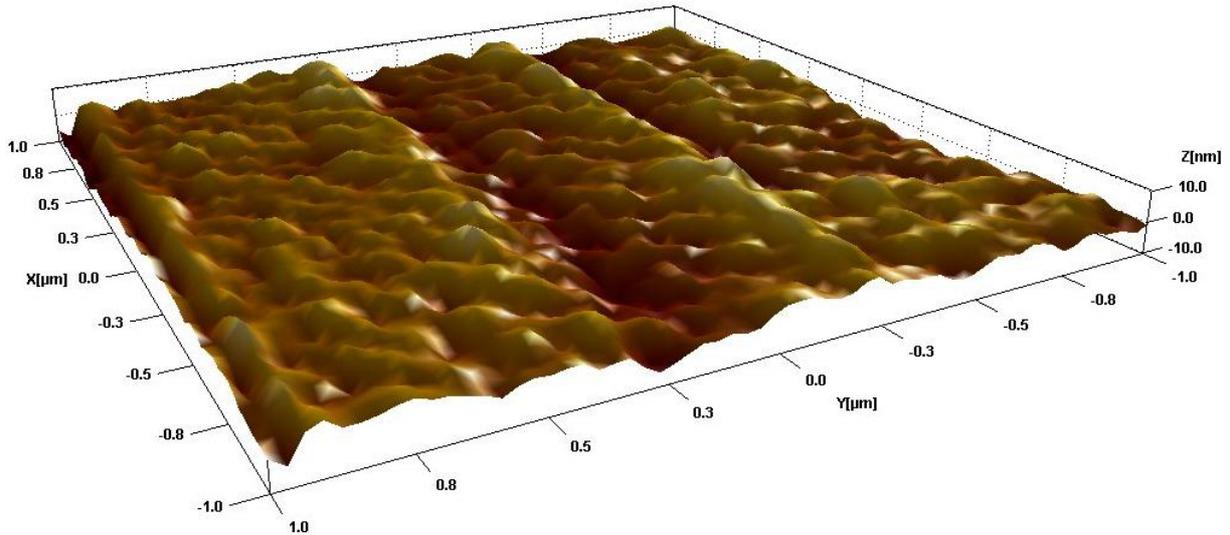


Figure 36 : image du dépôt LN154 obtenue par AFM

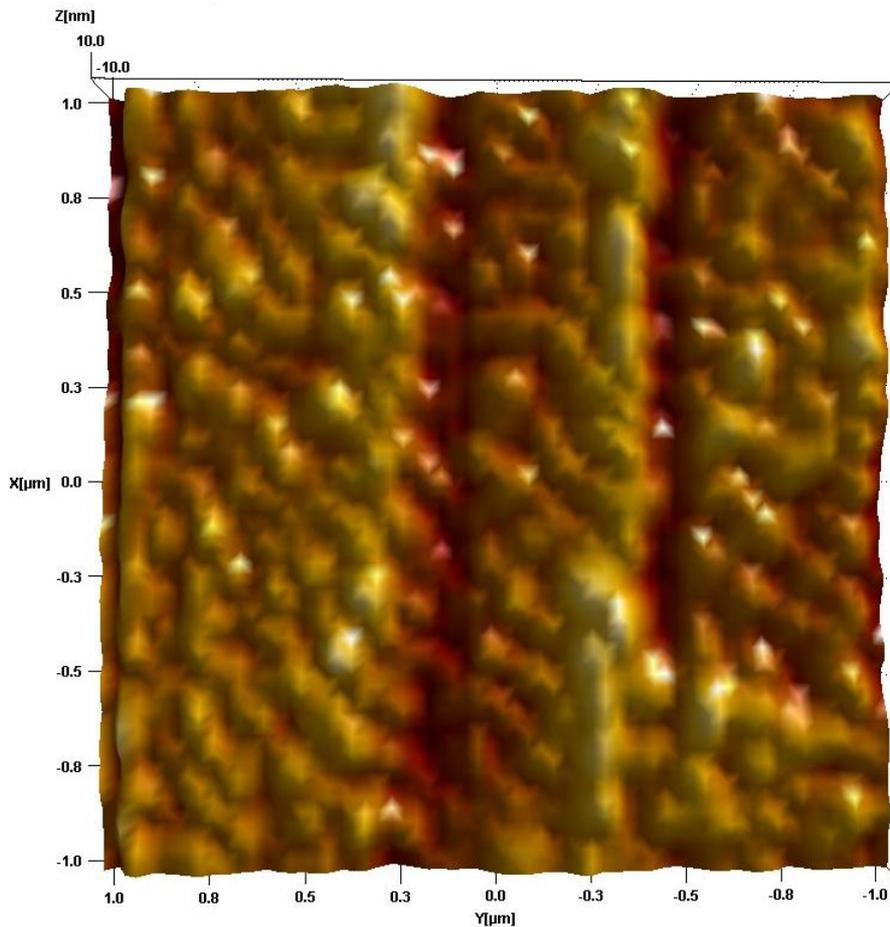


Figure 37 : vue de dessus de l'image du dépôt LN154

Il ressort de l'étude réalisée par AFM que les recuits de dépôts ont pour conséquence une augmentation de la rugosité moyenne de ceux-ci et que les parties "voilées" observations visuelles d'une disposition inhabituelle de grains, témoignent aussi d'une forte rugosité. Dans les travaux de Canale ³⁷, le recuit avait surtout été réalisé pour obtenir la cristallisation sous

forme de LiNbO₃. Dans notre cas, c'est une approche plus microstructurale que cristallographique qui nous a poussé vers cette technique.

3.4. Synthèse

L'étude de l'influence des divers paramètres de croissance sur la composition et l'orientation cristallographique des films nous a permis d'obtenir des couches minces de niobate de lithium présentant les qualités recherchées : épitaxiées et de composition proche de la stoechiométrie souhaitée. La taille des grains dans le plan (~500 nm) et la très faible désorientation relative des grains (0.045°) prédisposent à un très bon guidage et des pertes optiques de propagation faibles (<1dB/cm) voir §4. Les applications optiques visées imposent une contrainte supplémentaire : une rugosité de surface moyenne inférieure à $\lambda/20^4$ où λ est la longueur d'onde de la source lumineuse guidée (il convient donc d'avoir $R_a < 30$ nm pour $\lambda = 632.8$ nm). Les rugosités moyennes mesurées jusqu'ici ont été très en dessous de la valeur limite (2 à 3 nm en moyenne) et ne posent donc pas de problème tant au niveau des caractérisations (injection de la lumière dans le film) que pour une application optique.

4. Etude des propriétés optiques

Présentation du type de propriétés étudiées

Pour ce faire, nous avons mis en place l'expérience de couplage par prisme expliqué dans le 3^{ème} chapitre.

4.1. Analyse qualitative du trait de propagation issu de l'excitation des modes guidés

La longueur maximale mesurable compte-tenu du dispositif est de 9 mm, 10 mm étant la longueur du substrat. La présence d'un trait de bonne propagation fait référence à un faisceau très lumineux et très peu diffus visuellement.

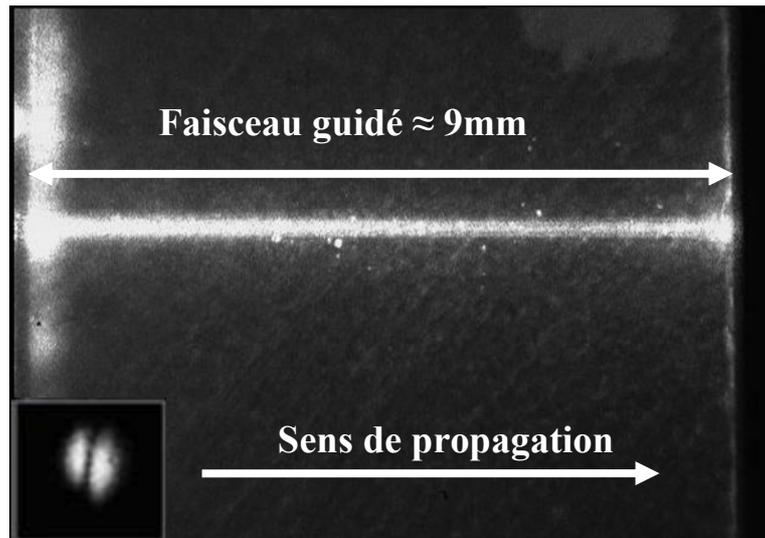


Figure 38 : observation du trait de propagation et de la m-line associée de l'échantillon LN144
La petite image en encart sur la figure est la m-line observée.

N° Film	Pression (mbar)	Fluence (J/cm ²)	Indices effectifs	Epaisseurs évaluées	Longueur de propagation
LN84	1.20	2.0	1.825	155 nm	4 mm
LN114	1.00	1.8	1.782	130 nm	9 mm
LN115	1.26	1.8	1.759	110 nm	6.5 mm
LN116	1.20	2.0	1.798	140 nm	8 mm
LN117	1.20	2.0	1.806	145 nm	5 mm
LN122	1.26	1.8	1.763	115 nm	7 mm
LN138	1.20	2.0	1.776	130 nm	3 mm
LN140	1.20	2.0	1.768	120 nm	8 mm
LN141	1.26	2.0	1.812	150 nm	7 mm
LN144	1.20	2.0	1.812	150 nm	9 mm
LN154	1.20	2.0	1.776	130 nm	9 mm
LN155	1.26	2.0	1.797	140 nm	9 mm

Tableau 18 : meilleurs résultats obtenus parmi les échantillons étudiés par spectroscopie m-line

Sur la figure 38, on peut observer une propagation typique du faisceau lumineux. Une synthèse des meilleurs résultats obtenus sont représentés dans le tableau 18 :

Ne figurent pas dans ce tableau :

- tous les échantillons en limite de guidage en mode TM (épaisseur < 110 nm)
- tous les échantillons présentant une m-line mais sans trait de propagation observable
- tous les échantillons présentant de fortes diffusions

Le graphique de la figure 39 présente les indices effectifs des couches minces de LiNbO₃ en fonction de la gamme d'épaisseur évoluant de 110 nm (épaisseur de coupure) à 200 nm (épaisseur de relaxation des contraintes thermiques).

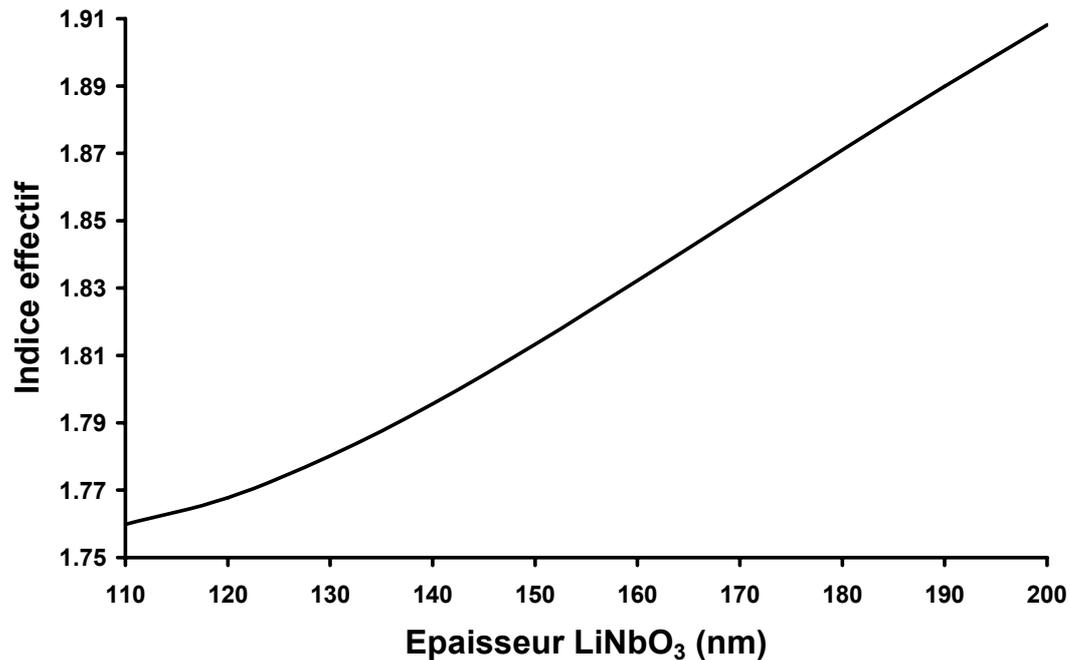


Figure 39 : variation de l'indice effectif en fonction de l'épaisseur (en nm) pour le mode TM_0 , $\lambda = 632.8$ nm

La figure 40 présente des observations de la tranche du substrat (face de sortie du guide) permettant de confirmer la propagation de la lumière dans le guide. Le film se trouve sur la partie gauche de la face de sortie où se trouve la partie la plus lumineuse du faisceau. On constate que le faisceau lumineux est bien propagé dans le guide réalisé mais qu'une partie est diffusée dans le substrat (partie la plus à droite de la tranche).

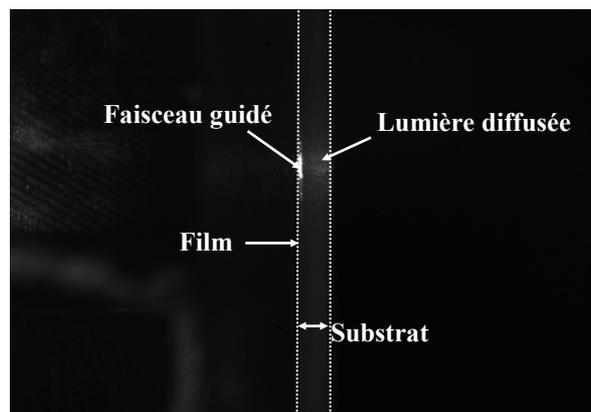


Figure 40 : observations de la tranche de l'échantillon LN122

L'observation sur la tranche de la lumière guidée n'est due qu'à l'état de surface imparfait de la tranche qui crée une diffusion de la lumière en fin de propagation. En effet, dans le cas

d'une tranche parfaitement polie (effet miroir) la lumière ne sort pas du guide (cf. 3^{ème} chapitre). Ce phénomène de réflexion de la lumière est visible sur la figure 41.

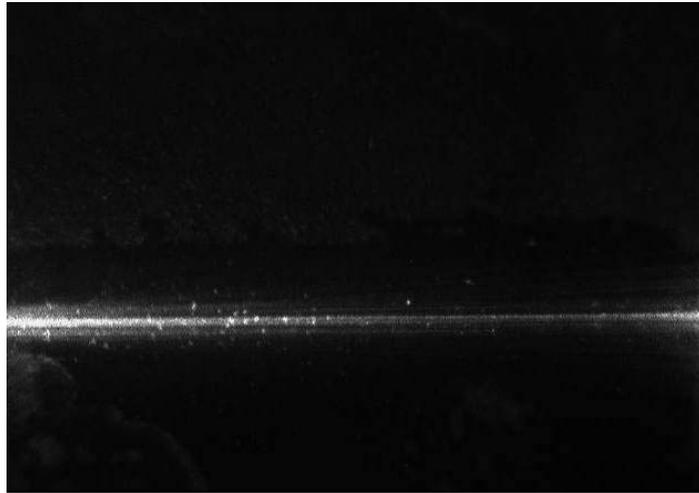


Figure 41 : phénomène de réflexion de la lumière en fin de substrat sur l'échantillon LN116

4.2. Mesure des pertes optiques

La technique de mesure est décrite dans le 3^{ème} chapitre. Le principe consiste à mesurer la décroissance exponentielle d'intensité lumineuse tout au long de la ligne de propagation.

Si on regarde la quantité d'énergie qui se propage dans la couche (cf. Figure 42), on remarque que pour une faible épaisseur, elle est plus importante pour un mode TE que pour un mode TM. Le calcul pour une couche ayant une épaisseur de 110 nm montre que pour un mode TM 8% de l'énergie se propage dans la couche mince alors qu'elle est de 57% pour un mode TE. Cela explique d'une part les faibles pertes optiques mesurées pour les modes TM, et d'autre part les pertes optiques plus importantes en mode TE qu'en mode TM.

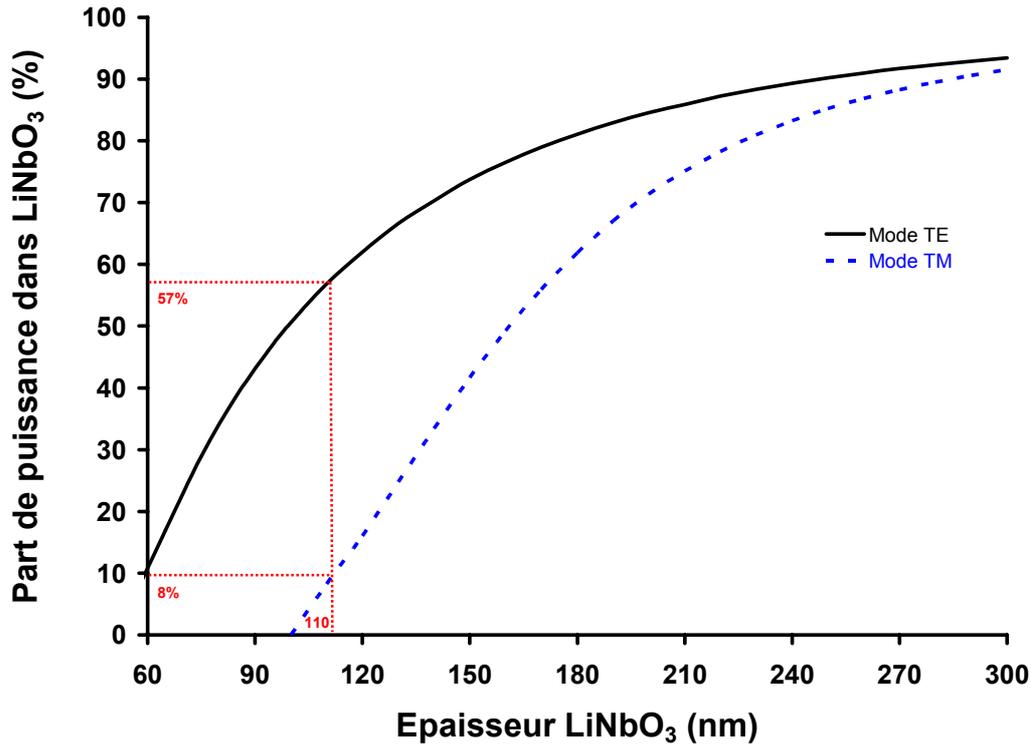


Figure 42 : part de puissance dans le guide en fonction de l'épaisseur du guide

Nos conclusions sont confirmées par D. Fork et al. ³⁸. En effet, suivant le même type de raisonnement, ils précisent que pour ces épaisseurs l'absorption est plus importante dans le cas du mode transverse électrique, ce qui explique des pertes plus élevées. Ils observent aussi des pertes optiques plus élevées en mode TE qu'en mode TM.

Les échantillons présentés dans le tableau 19 sont ceux qui donnent les meilleurs résultats. A noter que la longueur d'analyse est la longueur ayant servi à calculer les pertes optiques, ce n'est pas toujours la longueur totale de propagation du signal.

Echantillons	T (°C)	Pression (mbar)	Fluence (J/cm ²)	Durée (min)	Epaisseur	Longueur d'analyse	Pertes optiques (dB/cm)
LN84	650	1.20	2.0	90	155 nm	4 mm	2.5 ±0.5
LN114	650	1.00	1.8	60	130 nm	9 mm	21 ±1
LN115	650	1.26	1.8	60	110 nm	6.5 mm	5 ±0.5
LN116	650	1.20	2.0	90	140 nm	8 mm	10 ±1
LN117	650	1.20	2.0	90	145 nm	8 mm	11 ±1
LN122	650	1.26	1.8	80	115 nm	7.5 mm	16 ±1
LN138	650	1.20	2.0	90	130 nm	3 mm	4 ±0.5
LN140	650	1.20	2.0	90	120 nm	4.5 mm	1 ±0.5
LN141	650	1.26	2.0	105	150 nm	4 mm	7 ±0.5
LN144	650	1.20	2.0	115	150 nm	3 mm	0.1 ±0.1
LN154	650	1.20	2.0	90	130 nm	7.5 mm	1 ±0.5
LN155	650	1.26	2.0	90	140 nm	7.5 mm	4 ±0.5

Tableau 19 : pertes optiques évaluées en mode TM₀

Les pertes optiques obtenues en mode TM_0 pour la plupart des guides d'onde réalisés sont supérieures à celles espérées pour la réalisation d'une hétérostructure. Il ressort cependant que certains dépôts sont excellents et présentent des pertes optiques comprises entre 0 et 1 dB/cm, c'est le cas notamment des échantillons LN140, LN144 et LN154. Des mesures de pertes optiques ont été réalisées pour le mode TE_0 de l'échantillon LN154 : elles sont de l'ordre de 13 dB/cm, ce qui confirme les conclusions déduites de la figure 42.

Les figures 43 et 44 présentent l'évolution de la puissance le long de la propagation respectivement dans les échantillons LN84 et LN154. La pente calculée correspond aux pertes optiques en dB/cm.

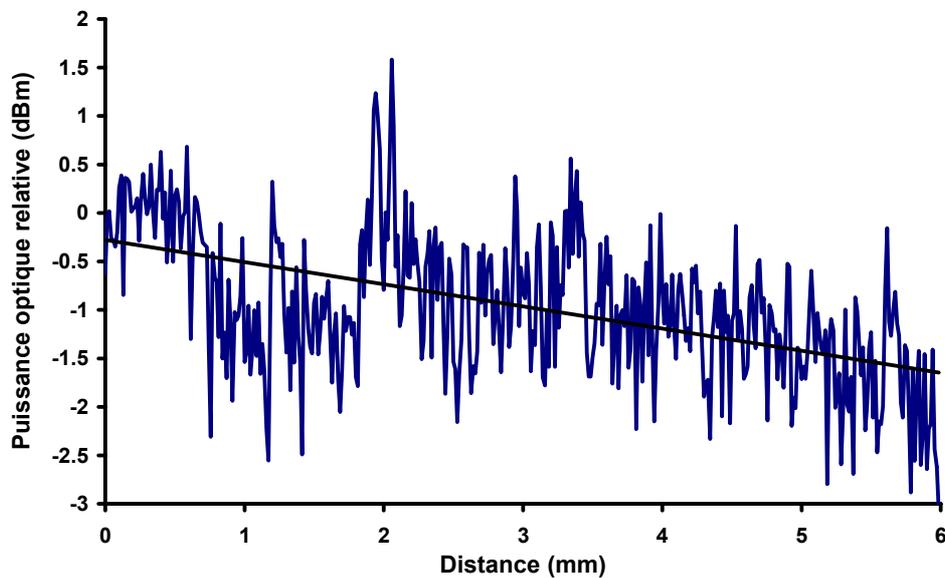


Figure 43 : évolution de la puissance le long de la propagation dans le film LN84

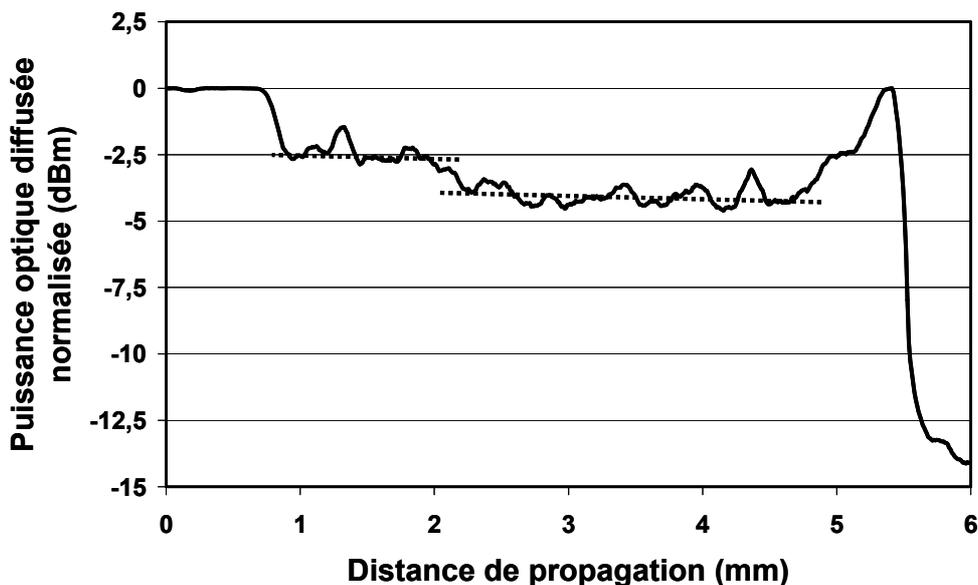


Figure 44 : évolution de la puissance le long de la propagation dans le film LN154

Les échantillons LN140, LN144 et LN154 ont été réalisés dans les mêmes conditions, obtenues à partir du plan d'optimisation présenté dans ce chapitre. La seule différence concerne la durée de dépôt plus courte pour l'échantillon LN140.

Nous avons cherché à corréliser ces pertes optiques avec les paramètres et les propriétés des dépôts.

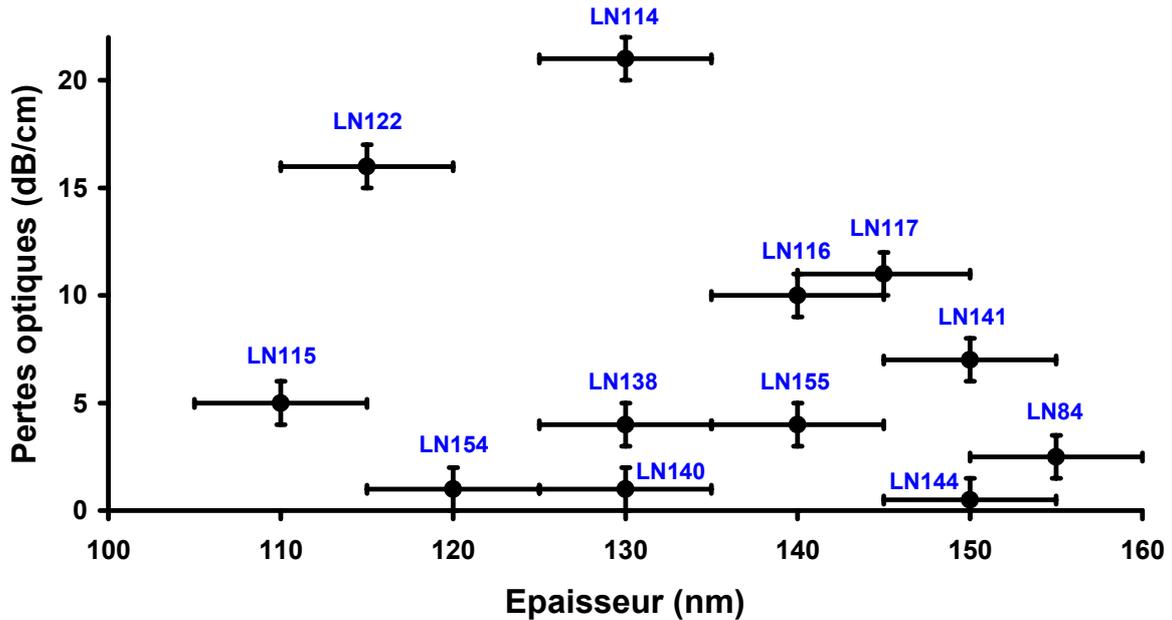


Figure 45 : pertes optiques en fonction des épaisseurs des échantillons du tableau 19

Le graphique de la figure 45 met en avant un ensemble d'échantillons qui ont un comportement assez similaire alors que trois échantillons ont un comportement atypique (LN114, LN115 et LN122). Ces trois échantillons présentent la particularité d'avoir été réalisés avec une fluence légèrement plus faible que les neuf autres (1.8 J/cm^2 au lieu de 2 J/cm^2). Ceci met bien en évidence l'influence des conditions de dépôts pour obtenir de bonnes propriétés optiques.

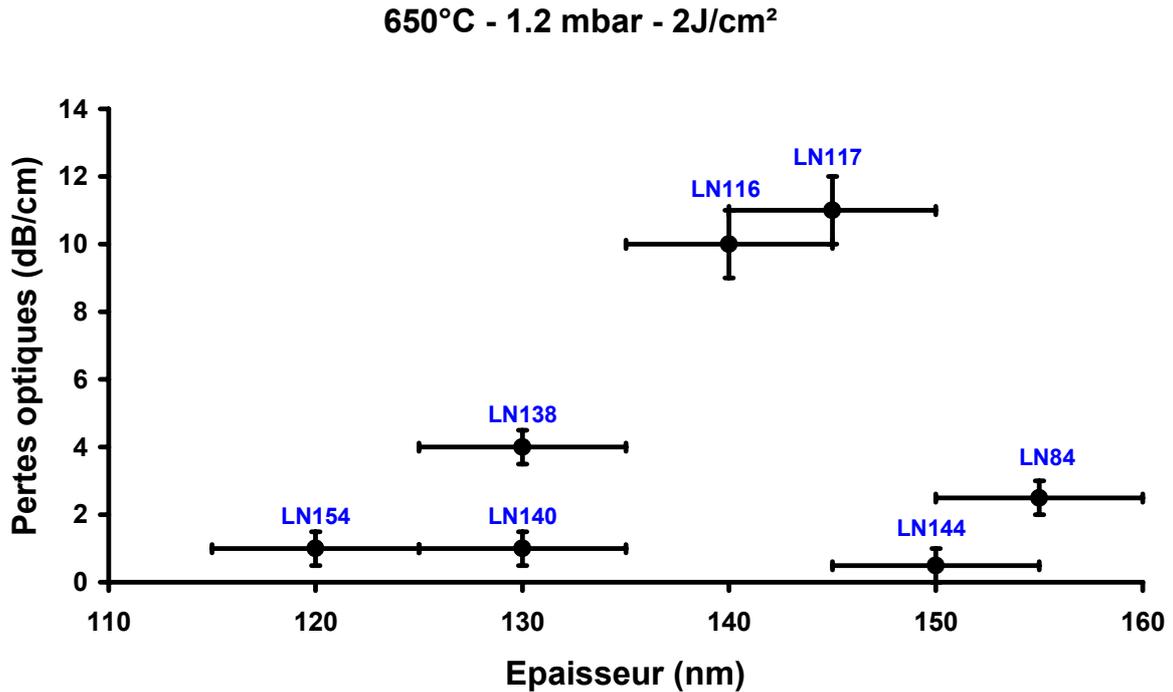


Figure 46 : pertes optiques en fonction de l'épaisseur des guides d'onde en mode TM_0

Le graphique de la figure 46 présente les valeurs des pertes optiques en fonction de l'épaisseur des films réalisés avec les mêmes conditions de dépôt (hormis la durée de dépôt). Il ressort que les pertes optiques augmentent linéairement avec l'épaisseur du guide jusqu'à une épaisseur de 150 nm à laquelle une rupture est constatée. Les échantillons LN84 et LN144 respectivement de 155 et 150 nm sont peut-être atypiques étant donné que nous avons étudié d'autres échantillons qui ont des épaisseurs supérieures à 150 nm et qui guident assez mal voire pas du tout.

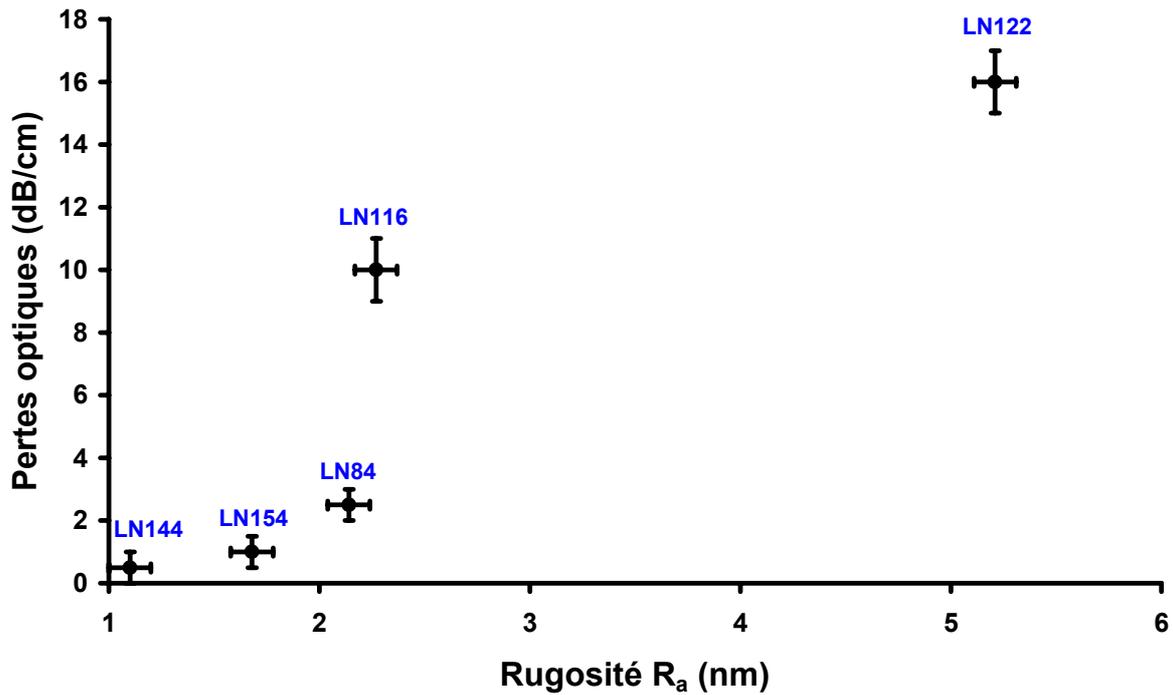


Figure 47 : pertes optiques en fonction de la rugosité de surface du guide d'onde

La figure 47 montre que la rugosité de surface des films augmente proportionnellement aux pertes optiques. Ces pertes optiques sont dites de surface et sont donc bien influencées par la morphologie de surface de la couche déposée.

4.3. Etude d'un cas de dépôt avec gradient d'épaisseur

L'échantillon LN138 présente un fort gradient d'épaisseur sur toute la surface.

Nous avons décidé d'étudier ce cas particulier dans le but de rechercher des corrélations entre les propriétés de guidage et l'épaisseur du guide. Les épaisseurs et les pertes optiques mesurées sont représentées dans le tableau 20 :

Indice effectif en TM_0	Epaisseur (nm)	Pertes optiques (dB/cm)
1.810	148	18±1
1.794	139	12±1
1.796	140	12±1
1.771	123	4±0.5
1.764	116	8±0.5
1.761	112	13±1

Tableau 20 : caractéristiques optogéométriques en différents points du dépôt LN138

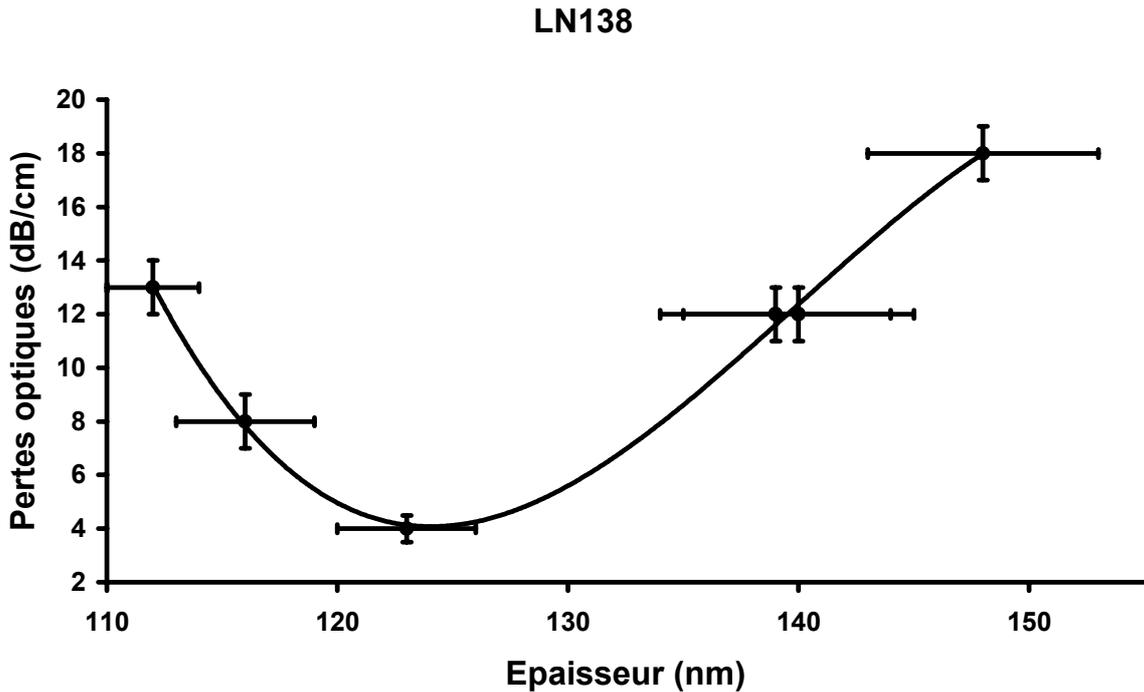


Figure 48 : pertes optiques en fonction de l'épaisseur sur le dépôt LN138

Le graphique de la figure 48 montre clairement qu'il existe un palier d'épaisseur du guide permettant les pertes optiques les faibles. En effet, si l'épaisseur est proche de celle de coupure (110 nm) les pertes sont fortes (13 ± 1 dB/cm), les pertes mesurées sont dites de surface. De même, lorsque l'épaisseur est importante, on retrouve à nouveau de fortes pertes optiques (18 dB/cm), les pertes mesurées sont alors dites de volume puisque le volume considéré est plus grand. Finalement, les pertes optiques sont les plus faibles (4dB/cm) lorsque l'épaisseur du guide se trouve entre 125 et 130 nm. Ces résultats sont ainsi en accord avec ceux de la figure 45. Il est donc intéressant de réaliser des dépôts présentant des épaisseurs proche de 130 nm afin d'optimiser la qualité de la propagation.

4.4. Mesure des coefficients électrooptiques

Le dispositif est décrit dans le 3^{ème} chapitre. Il est opérationnel pour la mesure des coefficients électrooptiques sur des couches minces de niobate de lithium.

Les figures 49 et 50 présentent respectivement la partie injection-extraction du dispositif et l'image du faisceau extrait du guide.

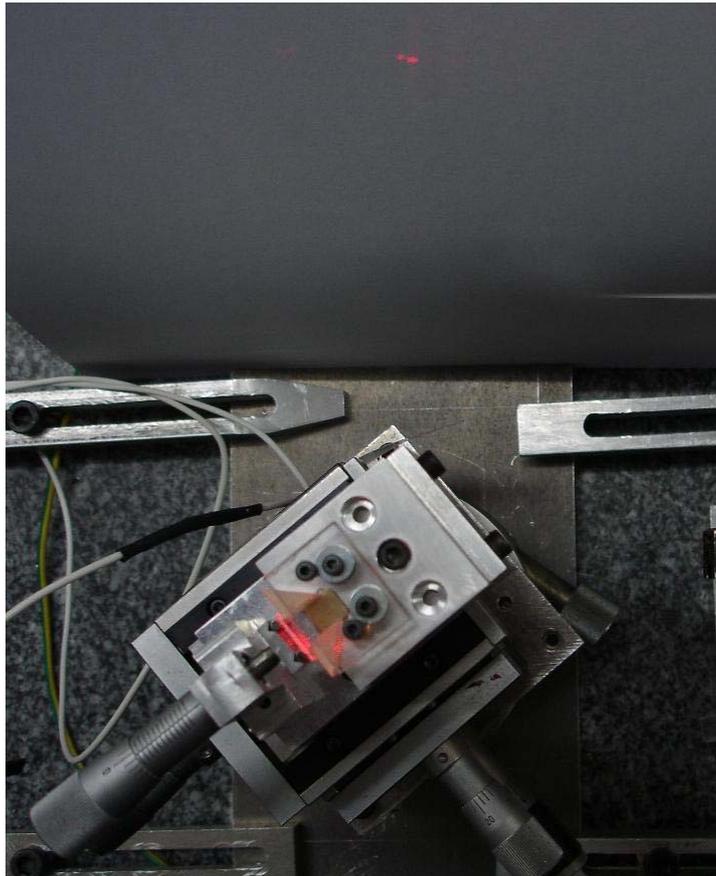


Figure 49 : partie injection-extraction du dispositif



Figure 50 : photo du faisceau extrait du guide

Pour avoir un ordre de grandeur de la tension révélant un effet électrooptique dans le guide, on calcule la valeur théorique de la tension à appliquer pour obtenir un déphasage de π de l'onde.

Elle est déduite de la formule $\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda} n_e^3 r_{33} \gamma \frac{V}{e} L$ avec $\Delta\phi = \pi$

Soit
$$V\pi = \frac{\lambda e}{r_{33} n_e^3 \gamma L}$$

En considérant :

- une longueur des électrodes L de 5 mm
- une épaisseur e entre les électrodes de 0.5 mm
- une longueur d'onde du faisceau λ de 632.8 nm
- une valeur de coefficient électrooptique r_{33} de $30.8 \cdot 10^{-12}$ V/m
- un indice effectif moyen de guide n_e de 2
- un rapport $\gamma \approx 0.3$ déduit de la courbe de la figure 51 pour une épaisseur de guide estimée entre 130 et 150 nm

On obtient une valeur théorique de $V_\pi = 640$ V

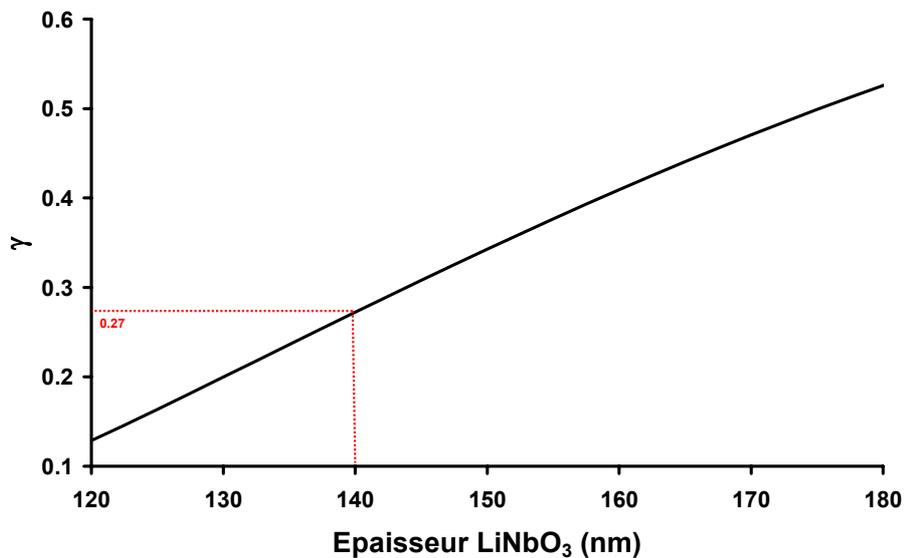


Figure 51 : rapport γ en fonction de l'épaisseur du guide

Des mesures de figures d'interférence ont été réalisées sur les échantillons LN116, LN144, LN201 et LN205. Nous présenterons ici les photos issues de LN116 :

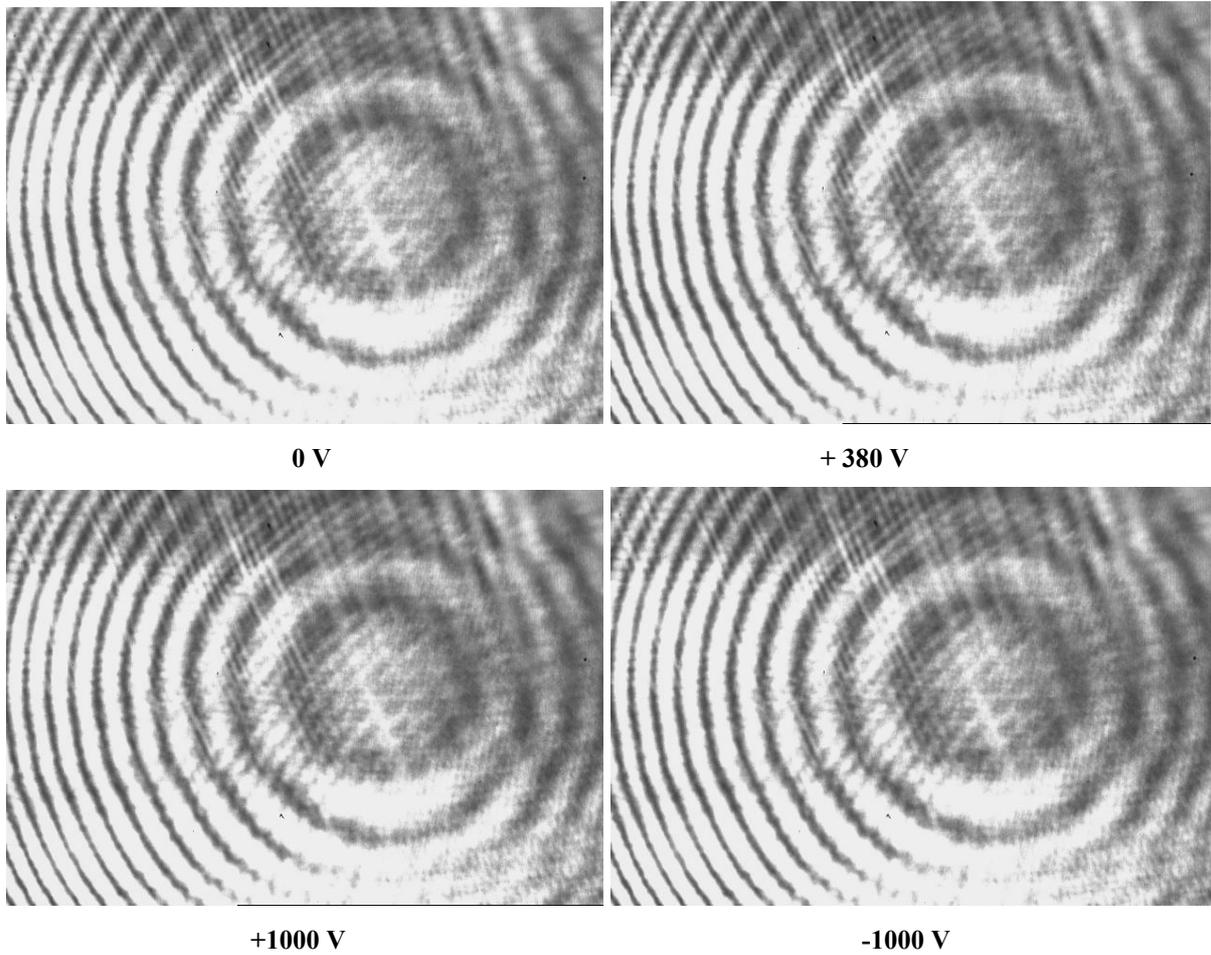


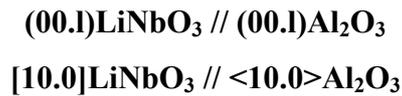
Figure 52 : figures d'interférence de l'échantillon LN116

On peut bien voir que quelle que soit la valeur de la tension appliquée, les figures d'interférence obtenues ont une forme semblable, ce qui signifie que nous n'avons pas mis en évidence un effet électrooptique. Ce constat peut être dû à une orientation des domaines ferroélectriques inadaptée car aléatoire. Cette orientation aléatoire entraînerait un moyennage des effets électrooptiques (positifs et négatifs) tout le long de la propagation du faisceau lumineux et induirait donc un Δn beaucoup plus faible que prévu.

5. Conclusions

Après optimisation des conditions de croissance de couches minces de niobate de lithium déposées sur saphir, les caractérisations structurales et microstructurales ont mis en évidence :

- une croissance épitaxiale du niobate de lithium sur saphir avec les relations d'épitaxie



- une faible désorientation relative des grains (0.045°)
- une dimension moyenne des cristaux dans le plan de la couche de 500 nm et une dimension moyenne le long de la normale à l'interface de 140 nm conduisant à la présence d'un seul grain dans l'épaisseur de la couche
- des dimensions de cristaux et une très faible mosaïcité à l'origine de très bonnes propriétés optiques constatées
- une corrélation entre la taille des grains et les pertes optiques de volume
- la composition des dépôts estimée à partir de l'évaluation des contraintes très proche de la stœchiométrie ($\text{Li}_{0.964}\text{Nb}_{1.007}\text{O}_{3.000}$)
- une faible rugosité de surface compatible avec les applications optiques visées ($R_a < 30$ nm pour une longueur d'onde $\lambda=632.8$ nm)
- une morphologie de surface très peu perturbée
- une couche finalement considérée comme un quasi-monocristal

Les caractérisations optiques ont mis en évidence :

- un bon guidage associé à de faibles pertes optiques (≤ 1 nm)

- une corrélation entre la rugosité des films et les pertes optiques
- une absence d'effet électrooptique

Références

1. Marsh, A.M., et al., Pulsed laser deposition of high quality LiNbO₃ films on sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 1993. **62**(9): p. 952-954.
2. Shibata, Y., et al., Epitaxial growth and surface acoustic wave properties of lithium niobate films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 1995. **77**(4): p. 1498-1503.
3. Lee, S.-H., et al., Low-temperature growth of epitaxial LiNbO₃ films on sapphire (0001) substrates using pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 1995. **67**(1): p. 43-45.
4. Aubert, P., Croissance épitaxiale par ablation laser de niobate de lithium sur saphir (001) : Structure cristalline et propriétés optiques, in Thèse. 1996.
5. Gonzalo, J., et al., Li deficiencies in LiNbO₃ films prepared by pulsed laser deposition in a buffer gas. *Journal of Applied Physics*, 1997. **82**(6): p. 3129-3133.
6. Kim, D.-W., S.-H. Lee, and T.W. Noh, Structural and nonlinear optical properties of epitaxial LiNbO₃ films grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering B*, 1998. **56**(2-3): p. 251-255.
7. Lee, G.H., B.C. Shin, and B.H. Min, Effect of deposition flux on surface roughness of LiNbO₃ thin film grown on sapphire substrate by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering B*, 2002. **95**(2): p. 137-140.
8. Boulle, A., et al., Defect structure of pulsed laser deposited LiNbO₃/Al₂O₃ layers determined by X-ray diffraction reciprocal space mapping. *Thin Solid Films*, 2003. **429**(1-2): p. 55-62.
9. Lam, H.K., J.Y. Dai, and H.L.W. Chan, Orientation controllable deposition of LiNbO₃ films on sapphire and diamond substrates for surface acoustic wave device application. *Journal of Crystal Growth*, 2004. **268**(1-2): p. 144-148.
10. Nakata, Y., et al., Fabrication of LiNbO₃ thin films by pulsed laser deposition and investigation of nonlinear properties. *Applied Physics A*, 2004. **79**(4-6): p. 1279-1282.
11. Sambri, A., et al., Substrate heating effects on the propagation dynamics of laser produced plume during pulsed laser deposition of oxides, in *Applied Surface Science Laser synthesis and processing of advanced materials - E-MRS-P Symposium*. 2007. p. 790-793.
12. Chrisey, D.B. and G.K. Hubler, Pulsed laser deposition of thin films. 1992: Ed. John Wiley.
13. Misra, D.S. and S.B. Palmer, Laser ablated thin films of Y, Ba₂Cu₃O_{7- δ} : the nature and origin of the particulates. *Physica C: Superconductivity*, 1991. **176**(1-3): p. 43-48.
14. Ijsselsteijn, R.P.J., Droplets and outgrowths on high-Tc laser ablated thin films. L. Corraera L2, 1992.
15. Chaos, J.A., et al., Ambient gas effects during the growth of lithium niobate films by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 2000. **154-155**: p. 473-477.
16. Lou, Q., et al. V-grooves on LiNbO₃ for passive fiber alignment. in *Emerging Lithographic Technologies VI*. 2002. Santa Clara, CA, USA: SPIE.
17. Doolittle, L.R., Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1985. **9**(3): p. 344-351.
18. Boulle, A., et al., Miscut angles measurement and precise sample positioning with a four circle diffractometer. *Applied Surface Science*, 2001. **180**(3-4): p. 322-327.
19. Guinebretiere, R., et al., Sol-gel fabrication of heteroepitaxial zirconia films on MgO(001) substrates. *Phil. Mag. A*, 1999. **79**(7): p. 1517-1531.

20. Gabriel, A., F. Danvegne, and G. Rosenbaum, Nucl. Instrum. Methods, 1978. **152**: p. 191-194.
21. Ballon, J., V. Comparat, and J. Pouje, Nucl. Instrum. Methods, 1983. **217**: p. 213-216.
22. Guinebretière, R., Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Lavoisier ed. 2002, Limoges.
23. Veignant, F., et al., Epitaxial growth of LiNbO₃ on α -Al₂O₃(0001). Thin Solid Films, 1998. **336**(1-2): p. 163-167.
24. Lansiaux, X., Croissance de couches minces de niobate de lithium par pulvérisation R.F. cathodique magnétron. Caractérisations optiques et électriques. 2001, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis: Valenciennes.
25. Kong, H.S., et al., An examination of double positioning boundaries and interface misfit in beta-SiC films on alpha-SiC substrates. Journal of Applied Physics, 1988. **63**(8): p. 2645-2650.
26. Guo, J., H.L.M. Chang, and D.J. Lam, Substrate surface step effects on microstructure of epitaxial films. Applied Physics Letters, 1992. **61**(26): p. 3116-3117.
27. Chang, H.L.M., et al., Epitaxy, microstructure, and processing-structure relationships of TiO₂ thin films grown on sapphire (0001) by MOCVD. Journal of Materials Research, 1993. **8**(10): p. 2634-2643.
28. Sbai, N., et al., Epitaxial growth of titanium oxide thin films on c-cut and α -cut sapphire substrates. Surface Science, 2007. **601**(23): p. 5649-5658.
29. Fewster, P.F., Reciprocal space mapping, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 1997. **22**(2): p. 69 - 110.
30. Boulle, A., et al., Microstructural analysis in epitaxial zirconia layers. Applied Surface Science, 2002. **188**(1-2): p. 80-84.
31. Aubert, P., et al., Structural properties of LiNbO₃ thin films grown by the pulsed laser deposition technique. Applied Surface Science, 1995. **86**(1-4): p. 144-148.
32. Boulle, A., F. Conchon, and R. Guinebretiere, Reciprocal-space mapping of epitaxial thin films with crystallite size and shape polydispersity. Acta Crystallographica Section A, 2006. **62**(1): p. 11-20.
33. Boulle, A., R. Guinebretière, and A. Dauterive, Phenomenological analysis of heterogeneous strain fields in epitaxial thin films using x-ray scattering. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005(21): p. 3907.
34. Boulle, A., et al., Recent advances in high-resolution X-ray diffractometry applied to nanostructured oxide thin films: the case of yttria stabilized zirconia epitaxially grown on sapphire. Appl. Surf. Sci., 2006. **253**: p. 95-105.
35. O'Bryan, H.M., P.K. Gallagher, and B. C.D., J.Am.Ceram.Soc. (USA), 1985. **68**: p. 493.
36. Natl. Bur. Stand. Monogr., 1968. **25**(6): p. 22.
37. Canale, L., Caractérisations structurales et optiques de couches minces de niobate de lithium élaborées par ablation laser, in Electronique des hautes fréquences et Optoélectronique. 2002, Limoges. p. 195.
38. Fork, D., F. Armani-Leplingard, and J.J. Kingston. Optical losses in ferroelectric oxide thin films: Is there light at the end of the tunnel? in Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1995.

Chapitre 5

Réalisation d'hétérostructures

LiNbO₃ / ZnO / saphir

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	215
1. Choix du type de conception électrooptique.....	215
2. Choix des électrodes : les différents matériaux	216
2.1. Un métal	218
2.2. L'oxyde de ruthénium.....	218
2.3. L'oxyde d'indium et d'étain (ITO).....	218
2.4. L'oxyde supraconducteur YBaCuO.....	219
2.5. Cas de l'oxyde de zinc ZnO.....	220
3. Electrodes de ZnO	220
3.1. Présentation des couches de ZnO utilisées	220
3.2. Analyses morphostructurales des couches de ZnO déposées sur substrats de saphir	221
3.3. Etude de la conductivité des couches de ZnO déposées sur saphir.....	223
3.4. Etude des propriétés optiques des couches de ZnO déposées sur saphir	224
3.4.1. Simulations numériques de la propagation optique	224
3.4.2. Caractérisations optiques	228
4. Etude de l'hétérostructure LN / ZnO / saphir	233
4.1. Caractérisation structurale et microstructurale de l'hétérostructure LN / ZnO / saphir.....	233
4.1.1. Etude de l'orientation des couches de LN.....	233
4.1.2. Etude microstructurale des couches de LN / ZnO / saphir.....	234
4.1.2.1. Mesure de l'orientation normale	234
4.1.2.2. Evaluation de la désorientation dans le plan de l'interface des cristaux constituant la couche : mesure par ϕ -scans.....	235
4.1.2.3. Etude des contraintes.....	237
4.1.2.4. Analyse des résultats – coupe selon q_x	238
4.2. Propriétés optiques des couches de LN / ZnO / saphir	240
4.2.1. Etude théorique de la propagation optique en mode TM	240
4.2.2. Etude des propriétés optiques des couches de LN dans l'hétérostructure LN / ZnO / saphir.....	244
4.3. Simulations numériques pour une hétérostructure incluant une couche tampon de ZnO	246
5. Conclusion.....	249

Introduction

La réalisation d'une hétérostructure en vue de la conception d'un modulateur de phase demande un choix judicieux du type d'électrode que l'on souhaite déposer de part et d'autre de la couche de LiNbO₃. Avant de présenter les simulations de nos hétérostructures et notamment la répartition de puissance dans le guide, ainsi que l'étude microstructurale des couches LiNbO₃ / ZnO / saphir réalisées, nous présentons ce qui nous a amené à choisir l'oxyde de zinc ZnO comme électrode inférieure du dispositif.

1. Choix du type de conception électrooptique

Actuellement les modulateurs à base de niobate de lithium présentent une configuration coplanaire. Même si cette configuration est développée industriellement, elle ne présente pas un rendement optimum : l'architecture coplanaire des électrodes réduit l'efficacité de la modulation, à cause principalement d'un recouvrement de champs non optimisé, d'où l'intérêt d'une configuration à hétérostructures ou « sandwich » (cf. Figure 1).

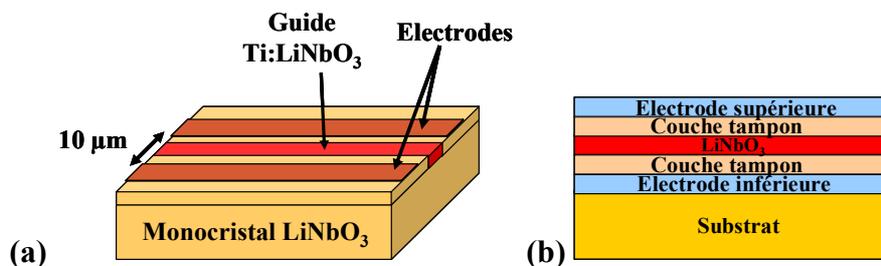


Figure 1 : configurations coplanaire (a) et sandwich (b) pour modulateur électrooptique

Cette structure multicouches présentée en figure 1 est difficile à réaliser : la couche mince de niobate de lithium doit en effet présenter les qualités les plus proches possibles de celles d'un monocristal, ce qui nécessite une croissance épitaxiale, que nous nous sommes efforcés de réaliser dans un premier temps sur un substrat de saphir.

Cette hétérostructure comprend des électrodes inférieure et supérieure devant présenter une bonne conductivité, un faible indice de réfraction et une bonne transparence aux ondes optiques tout en permettant la croissance épitaxiale des autres couches. La réduction de la

distance entre les électrodes va permettre d'augmenter les champs appliqués dans le niobate de lithium afin de réduire les tensions de commande des modulateurs.

Cette hétérostructure peut aussi comprendre des couches tampons. L'emploi de ces couches tampons, encore appelées adaptatrices, aux interfaces peut être envisagé afin d'adapter les paramètres de maille et les coefficients de dilatation thermique des différents matériaux de cette hétérostructure tout en permettant une croissance de bonne qualité du niobate de lithium. Leur nécessité dépendra également des caractéristiques optiques des électrodes inférieure et supérieure. Leur rôle serait d'isoler l'onde optique des électrodes afin d'éviter les pertes d'énergie dans ces dernières. De plus elles doivent présenter de très bonnes qualités optiques, un faible indice de réfraction et de faibles pertes.

Dans la suite de ce chapitre, nous aborderons les différents matériaux envisagés et étudierons la possibilité de les utiliser en tant qu'électrode inférieure et supérieure du modulateur électrooptique.

2. Choix des électrodes : les différents matériaux

Nous avons étudié la croissance épitaxiale du niobate de lithium sur saphir dans le 4^{ème} chapitre. Le choix du substrat s'est donc porté sur le saphir α -Al₂O₃. Cependant, le saphir n'est pas un matériau conducteur. Il est donc nécessaire, pour les dispositifs actifs, d'introduire entre le saphir et le niobate de lithium une couche conductrice qui jouera le rôle d'électrode.

Voici la liste des matériaux envisagés :

- un métal
- l'oxyde supraconducteur YBaCuO
- l'oxyde de ruthénium RuO₂
- l'oxyde d'indium et d'étain ITO
- l'oxyde de zinc ZnO

Le schéma de la figure 2 résume les types d'élaboration possibles :

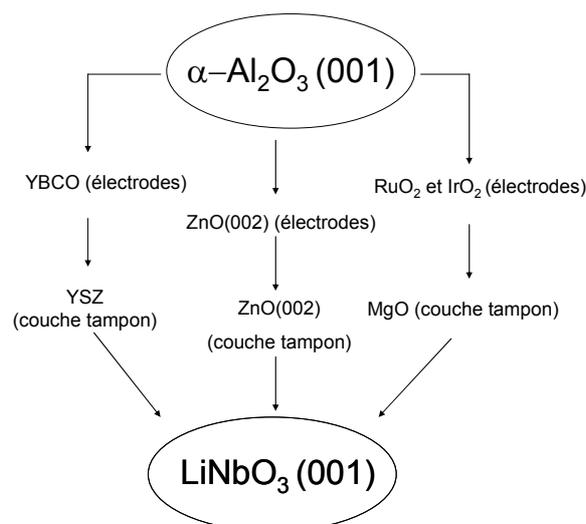


Figure 2 : schéma d'élaboration suivant le type d'électrodes

Le tableau 1 présente les substrats utilisables pour la réalisation d'hétérostructures ainsi que leurs paramètres de maille et le désaccord de maille existant avec les axes a et c de LiNbO₃. Les substrats de SiO₂/Si sont obtenus après oxydation des substrats nus de silicium, la couche ainsi formée est alors amorphe.

Substrat	Indice de réfraction ($\lambda=632.8$ nm)	Système cristallin	Paramètres de maille (Å)	Désaccord de maille $\Delta a/a$ (%)	
				axe a LN	axe c LN
LiNbO ₃	$n_o = 2.286$ $n_e = 2.203$	hexagonal	$a=b=5.149$ $c=13.862$	-	-
SiO ₂ /Si	$n=1.450$	amorphe	-	-	-
RuO ₂	?	cubique	$a=b=c=4.859$	-6.0%	4.9%
MgO	$n=1.735$	cubique	$a=b=c=4.210$	-22.3%	-9.7%
Saphir	$n_o = 1.766$ $n_e = 1.543$	hexagonal	$a=b=4.759$ $c=12.993$	-8.2%	-6.7%
YBCO	$n=2.100$	triclinique	$a=3.820$ $b=3.880$ $c=11.680$	-34.8%	-18.7%
YSZ	$n=2.200$	cubique	$a=b=c \sim 5.150$	dépendant du taux de dopant	
ITO	$n=1.9$ à 2.4	cubique centrée	$a=b=c=10.12$	3.5%	-37%
ZnO	$n_o = 1.999$ $n_e = 2.015$	hexagonal	$a=b=3.250$ $c=5.207$	-58.4% (31.7% saphir)	11.3% (16.7% saphir)

Tableau 1 : caractéristiques des matériaux potentiellement utilisables en tant qu'électrodes pour la réalisation de l'hétérostructure saphir/ électrode/ niobate de lithium/ électrode

2.1. Un métal

Un métal représente un très bon conducteur électrique, toutefois il est difficile d'envisager la réalisation de couches épitaxiées sur un métal à cause des différences de structure cristalline, paramètres de maille et coefficients de dilatation. D'une manière générale, il est plus facile de faire croître un oxyde de manière épitaxiale sur un autre oxyde que sur un métal bien que des essais encourageants de Pt sur MgO¹ aient été réalisés.

Globalement, les matériaux étudiés pour l'application recherchée sont essentiellement des céramiques à base d'oxydes.

2.2. L'oxyde de ruthénium

L'oxyde de ruthénium RuO₂ a déjà montré ses potentialités en tant qu'électrode dans divers secteurs, notamment au sein de dispositifs de stockage d'énergie : c'est un bon conducteur électrique, qui présente entre autres une bonne stabilité mécanique et thermique. Des couches minces, de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, déposées sur saphir par la technique de MOCVD ont été étudiées². Elles présentent comme défauts, une interdiffusion des espèces à l'interface film/substrat ainsi qu'une rugosité de surface importante. Une couche intermédiaire jouant le rôle de barrière de diffusion est donc nécessaire. Par ailleurs, des tests de dépôt de RuO₂ ont été réalisés par PLD sur Si et SiO₂³ sans succès puisque les couches réalisées sont polycristallines. Une hypothèse proposée par les auteurs semble être l'instabilité thermodynamique de l'oxyde de ruthénium dans les conditions de dépôt (aux alentours de 700°C sous atmosphère d'O₂).

2.3. L'oxyde d'indium et d'étain (ITO)

L'ITO (90% In₂O₃ et 10% SnO₂) est un semi-conducteur de type n qui présente de bonnes propriétés optiques⁴ (transmittance > 80 %) ainsi qu'une très faible résistivité électrique (1.6*10⁻⁴ Ω.cm)⁵ ce qui fait de lui un très bon candidat en tant qu'électrode et justifie son

utilisation actuelle en microélectronique en tant qu'oxyde conducteur transparent. Toutefois, un inconvénient majeur nous impose d'éliminer l'ITO : sa structure cristallographique cubique centrée (001) inadaptée à la superposition de couches épitaxiées pour la réalisation de notre hétérostructure. Il reste que des couches de LiNbO₃ ont été déposées sur des substrats de Si recouvert d'ITO par pulvérisation cathodique ⁶ et les caractéristiques sont prometteuses : présence de la phase LiNbO₃ (00.6) et propriétés ferroélectriques contrôlées.

2.4. L'oxyde supraconducteur YBaCuO

Les pertes par conduction dans les électrodes représentant un facteur potentiellement limitant, un matériau supraconducteur serait plus adapté ⁷.

L'emploi d'un supraconducteur, YBa₂Cu₃O_{7- δ} , au lieu d'un métal s'est révélé améliorer les propriétés des dispositifs acoustooptiques ou électrooptiques ⁸⁻¹¹. La croissance épitaxiale de couches minces d'YBaCuO sur divers substrats par différentes méthodes, notamment par ablation laser, a été démontrée. Toutefois, on rencontre deux difficultés lors du dépôt d'YBCO sur saphir : une trop grande différence entre les paramètres de maille d'YBaCuO et ceux du saphir et une diffusion trop marquée du lithium à travers la couche supraconductrice ¹¹.

En général, ces problèmes évoqués précédemment peuvent être résolus par l'emploi de couches tampons judicieusement choisies. Ces couches d'adaptation visent principalement la réduction des contraintes thermiques afin que la couche de niobate de lithium déposée puisse conserver une qualité proche du monocristal. Ainsi le matériau envisagé pour une telle hétérostructure doit permettre de conserver une croissance épitaxiale, offrir une faible rugosité de surface et présenter un indice de réfraction inférieur au niobate de lithium, afin que le guidage optique soit toujours possible. La solution envisagée est la réalisation d'une couche de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ). Des couches tampons de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) ont été réalisées ^{8, 10, 12}, mais le dépôt de YSZ s'accompagne très souvent de la formation d'une couche interfaciale de LiNb₃O₈. Par ailleurs, la complexité de l'hétérostructure LiNbO₃/YSZ/YBaCuO/saphir rend cette solution délicate à réaliser ¹¹.

2.5. Cas de l'oxyde de zinc ZnO

Des couches d'oxyde de zinc ont déjà été déposées sur saphir avec succès principalement par les techniques de dépôt suivantes : pulvérisation cathodique ¹³⁻¹⁵, MOCVD ¹⁶⁻²⁰, MBE ²¹⁻²⁴, sol-gel ²⁵⁻²⁹ et PLD ³⁰⁻³³. Ce matériau donne des films de transparence et de conductivité élevées pour un semi-conducteur (σ = quelques centaines de S.m⁻¹) : il semble donc intéressant pour développer des électrodes, mais la réalisation d'une hétérostructure Al₂O₃/ZnO/LiNbO₃ impose que le coefficient de dilatation thermique et les paramètres de mailles des différents matériaux soient compatibles et que les indices soient adaptés. Ces conditions sont effectivement remplies par l'oxyde de zinc puisque les films peuvent présenter une orientation préférentielle (00.1), favorable à une croissance du niobate de lithium selon l'orientation (00.1), mais encore un indice de réfraction plus faible ($n_o=1.999$ et $n_e=2.015$) que celui du niobate de lithium ($n_o=2.286$ et $n_e=2.203$) ce qui permet un guidage optique.

Finalement, le matériau présentant les meilleurs compromis entre structure cristallographique, conductivité, transparence, indices de réfraction et paramètres de maille étant ZnO, nous avons choisi de réaliser notre hétérostructure en l'utilisant comme électrode inférieure. De plus, il est possible de choisir la conductivité en fonction de la stoechiométrie en oxygène de la couche de ZnO.

3. Electrodes de ZnO

3.1. Présentation des couches de ZnO utilisées

Nous avons utilisé pour cette étude, deux lots de films de ZnO déposés sur des substrats de saphir.

Un premier lot a été acheté à la société Nanovation de Troyes, comprenant les échantillons numérotés de ZnO₃ à ZnO₁₅. Ce lot a été réalisé par la technique d'ablation laser pulsé (PLD) mais nous n'avons aucune information sur les conditions de dépôt.

Le second lot a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec le GREMI (Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés) à Orléans sous la direction du Professeur Millon. Ces échantillons ont été réalisés par la technique PLD avec les conditions suivantes :

Echantillon	Température (°C)	Pression (mbar)	Fluence (J/cm ²)
ZnO _A	600	0.01	3.6
ZnO _B	600	0.05	1

Tableau 2 : conditions de dépôt des échantillons du GREMI

3.2. Analyses morphostructurales des couches de ZnO déposées sur substrats de saphir

Les couches de ZnO déposées sur saphir ont été étudiées dans un premier temps avec l'appareil de diffraction des rayons X en configuration Bragg-Brentano du laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges (cf. 4^{ème} chapitre).

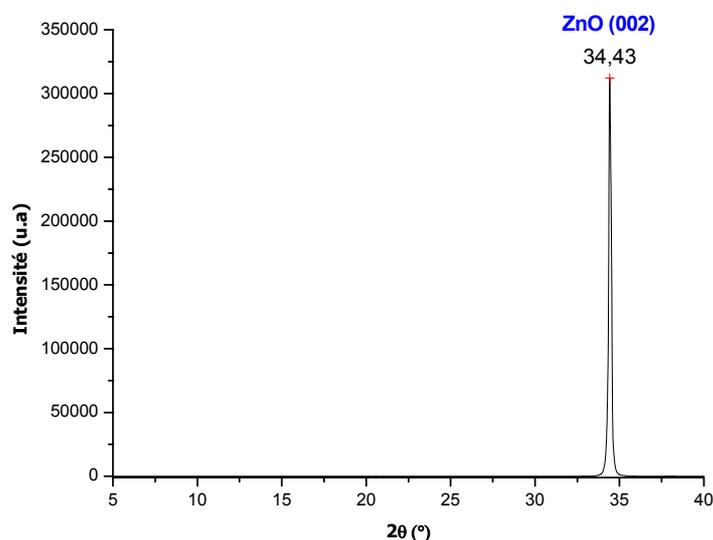


Figure 3 : diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon ZnO₃

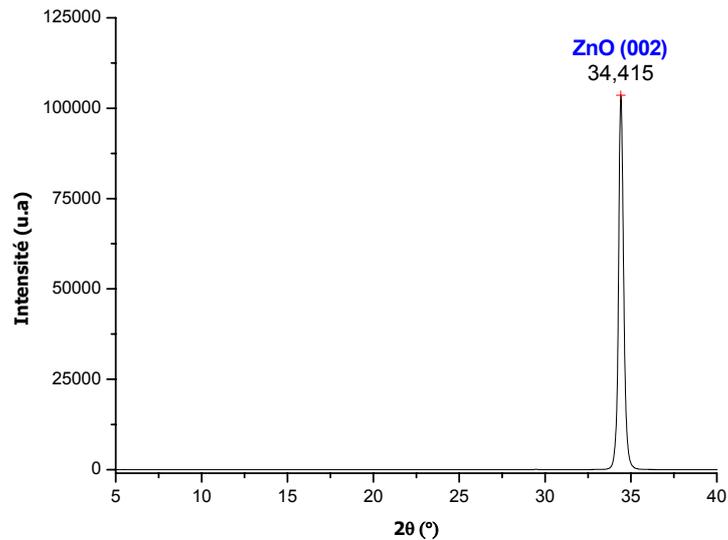


Figure 4 : diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon ZnO_A

Les diagrammes de diffraction des figures 3 et 4 montrent l'existence d'une seule phase ZnO avec l'orientation préférentielle des cristaux diffractants de ZnO (00.2).

Par ailleurs, une analyse par Microscopie à Force Atomique (AFM) de l'échantillon ZnO_A (cf. Figure 5) a révélé une surface avec une rugosité moyenne de 2 nm adaptée à la croissance d'une couche mince de niobate de lithium.

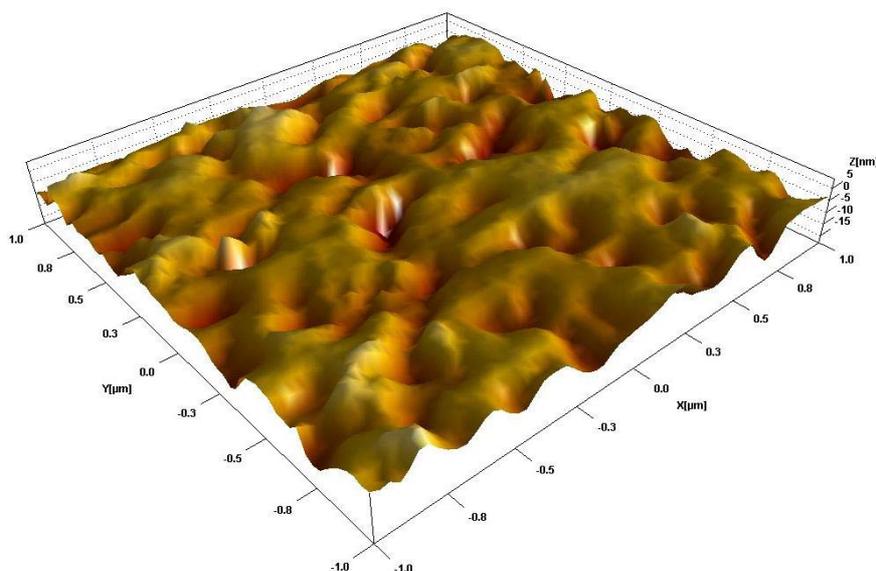


Figure 5 : image AFM du dépôt ZnO_A

3.3. Etude de la conductivité des couches de ZnO déposées sur saphir

Des mesures de conductivité par la méthode des quatre pointes en ligne ont été réalisées sur tous les échantillons. La conductivité de la couche est obtenue avec la formule :

$$\sigma = 0.22 \frac{I}{V.e} \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$$

Où I est l'intensité du courant appliqué (en ampère)

V est la tension appliquée (en volt)

e est l'épaisseur de la couche conductrice (en mètre)

La valeur de 0.22 est issue de l'intégrale des lignes de courant pour des pointes alignées et équidistantes.

Le tableau ci-dessous présente le récapitulatif des conductivités mesurées :

Echantillon	ZnO ₃	ZnO ₄	ZnO ₅	ZnO ₆	ZnO ₇	ZnO ₈	ZnO ₉	ZnO ₁₀
Epaisseur (nm)	315							325
Conductivité (S.m ⁻¹)	560	590	520	7900	1200	450	1000	500

Echantillon	ZnO ₁₁	ZnO ₁₂	ZnO ₁₃	ZnO ₁₄	ZnO ₁₅	ZnO _A	ZnO _B
Epaisseur (nm)	300	310	300	300	325	1900	300
Conductivité (S.m ⁻¹)	1000	850	1000	1000	500	20	7300

Tableau 3 : valeurs de conductivité des échantillons de ZnO réalisés

Les échantillons présentent deux lots de valeurs de conductivité pour des épaisseurs qui varient peu (300 à 325 nm), à savoir un lot de ~500 S.m⁻¹ et un autre de ~1000 S.m⁻¹ ainsi qu'une valeur atypique de 7900 S.m⁻¹ pour l'échantillon ZnO₆. Comme nous n'avons aucune information sur les conditions de dépôt des échantillons ZnO₃ à ZnO₁₅, on peut imaginer

qu'ils n'ont pas forcément été réalisés dans des conditions identiques. En effet, une diminution de la pression d'oxygène peut entraîner une sous-stœchiométrie en oxygène dans le film qui se traduit par une augmentation de sa conductivité³⁴.

En conclusion, l'ablation laser a permis d'élaborer des couches de ZnO sur saphir de bonne qualité morphostructurale : elles sont orientées et présentent une faible rugosité (~2 nm) compatible avec la réalisation d'un guide d'onde.

3.4. Etude des propriétés optiques des couches de ZnO déposées sur saphir

3.4.1. Simulations numériques de la propagation optique

Le but de ces simulations numériques est de démontrer l'influence de la conductivité intrinsèque du matériau pour les couches de Nanovation ainsi que pour ZnO_A et ZnO_B.

Les pertes de propagation dans un guide conducteur

La présence d'un milieu conducteur dans la propagation optique a deux effets :

- il modifie les conditions aux limites entre les milieux constituant le guide d'onde, ce qui a pour conséquence d'une part d'influencer la forme des champs dans le guide et d'autre part d'influencer l'indice effectif
- il provoque des pertes en énergie dans le milieu conducteur, les pertes du mode se traduisant par l'apparition d'une partie imaginaire sur l'indice effectif

Afin de coller au mieux à la réalité des échantillons (ZnO₃ à ZnO₁₅, ZnO_A et ZnO_B), nous avons étudié successivement une couche de ZnO de 300 nm d'épaisseur de conductivité évoluant de 1 à 100000 S.m⁻¹ et une couche de ZnO de 1900 nm d'épaisseur présentant une conductivité de 20 S.m⁻¹. Les calculs ont été obtenus à l'aide du logiciel commercial utilisant la méthode des éléments finis (FEMLAB).

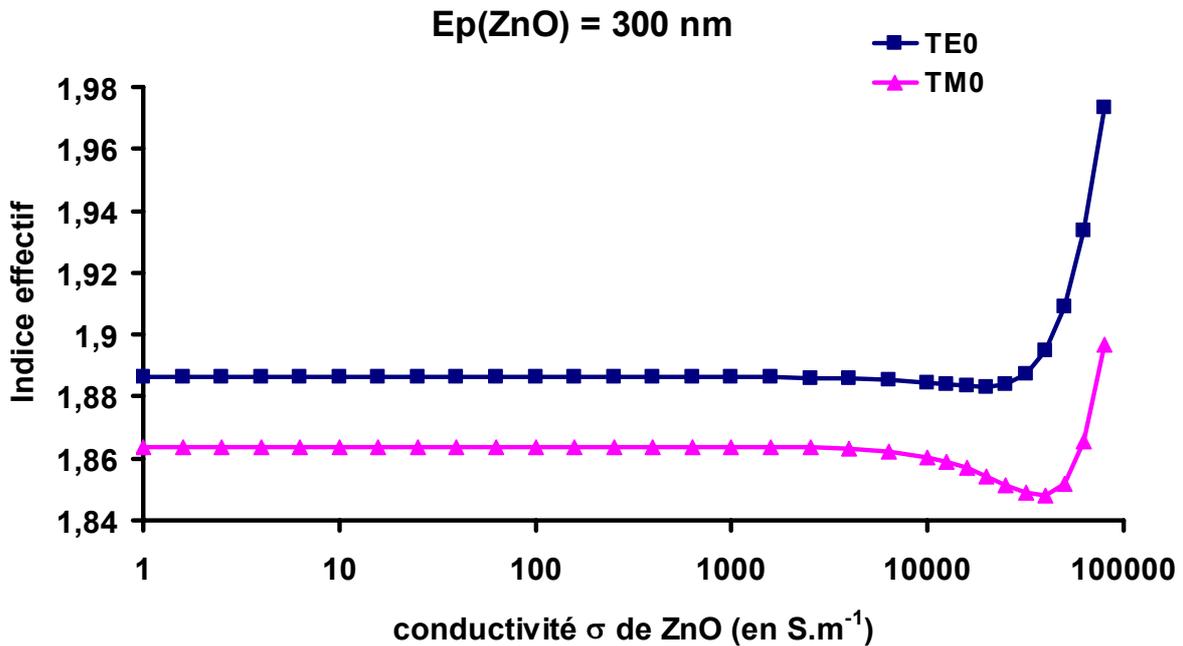
a) Calculs pour une épaisseur de ZnO de 300 nm (dépôt ZnO₃ à ZnO₁₅ et ZnO_B)

Figure 6 : indice effectif en fonction de la conductivité pour une couche de 300 nm d'épaisseur

On constate sur la figure 6 que des valeurs de conductivité inférieures à 10000 S.m⁻¹ n'ont pas d'influence sur l'indice effectif d'un échantillon de 300 nm d'épaisseur selon le mode TE₀ et TM₀. C'est donc le cas pour tous les échantillons de ZnO considérés.

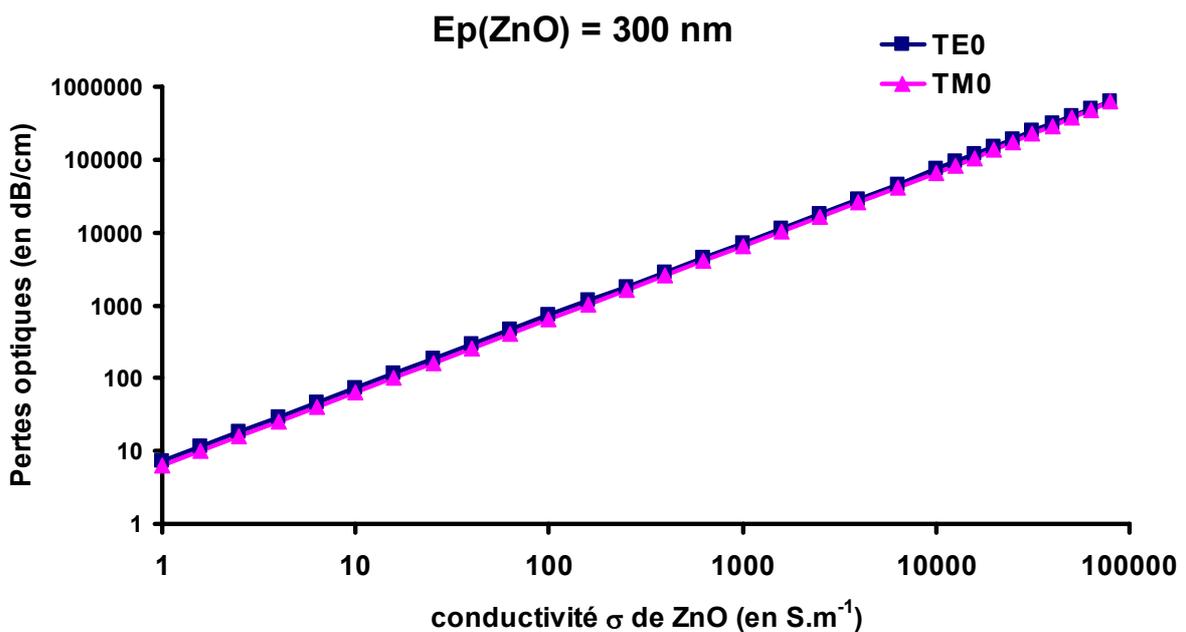


Figure 7 : pertes optiques en fonction de la conductivité pour une couche de 300 nm d'épaisseur

Nous reportons dans le tableau 4 les valeurs de conductivité mesurées et des pertes optiques calculées pour chaque échantillon :

Echantillon	ZnO ₃	ZnO ₄	ZnO ₅	ZnO ₆	ZnO ₇	ZnO ₈	ZnO ₉	ZnO ₁₀
Conductivité mesurée (S.m ⁻¹)	560	590	520	7900	1200	450	1000	500
Pertes optiques calculées (dB/cm)	~3500	~4000	~3300	~45000	~7000	~3000	~6500	~3200

Echantillon	ZnO ₁₁	ZnO ₁₂	ZnO ₁₃	ZnO ₁₄	ZnO ₁₅	ZnO _A	ZnO _B
Conductivité mesurée (S.m ⁻¹)	1000	850	1000	1000	500	20	7300
Pertes optiques calculées (dB/cm)	~6500	~6000	~6500	~6500	~3200	~160	~44000

Tableau 4 : pertes optiques théoriques des échantillons de ZnO réalisés

Il ressort donc du calcul des pertes optiques des échantillons en fonction de leur conductivité qu'elles varient de 3000 à 45000 dB/cm ! Il paraît donc impossible qu'un trait de propagation soit observé dans les échantillons Nanovation ZnO₃ à ZnO₁₅ et ZnO_B, ce qui est constaté. L'échantillon ZnO_A est particulier puisqu'il présente une valeur de conductivité beaucoup moins élevée ($\sigma=20$ S.m⁻¹). Toutefois les pertes optiques calculées sont de ~160 dB/cm.

b) Calculs pour une épaisseur de ZnO de 1900 nm, $\sigma=20$ S.m⁻¹ (dépôt ZnO_A)

Le tableau 5 présente les valeurs d'indices effectifs théoriques pour les modes TE et TM de la couche de ZnO de 1900 nm d'épaisseur.

Mode	TE ₀	TE ₁	TE ₂	TE ₃	TE ₄	TE ₅	TM ₀	TM ₁	TM ₂	TM ₃	TM ₄
Indice effectif théorique	1.992	1.975	1.945	1.903	1.849	1.784	2.001	1.989	1.957	1.911	1.853

Tableau 5 : indice effectif théorique en fonction des différents modes guidés TE et TM

Nous allons à présent calculer les pertes optiques en fonction de la conductivité pour une épaisseur de ZnO de 1900 nm. Les différentes valeurs de pertes optiques ont été calculées pour les modes TE et TM :

Conductivité	Mode TE ₀	Mode TE ₁	Mode TE ₂	Mode TE ₃	Mode TE ₄	Mode TE ₅
	pertes dB/cm					
1	8	8	8	8	8	8
2	16	16	17	17	17	15
5	41	41	41	42	42	39
10	82	82	83	83	83	77
20	164	164	165	166	166	154
50	411	412	415	417	416	388
100	820	823	828	832	830	774

Conductivité	Mode TM ₀	Mode TM ₁	Mode TM ₂	Mode TM ₃	Mode TM ₄	Mode TM ₅
	pertes dB/cm					
1	8	8	8	8	8	8
2	16	16	16	16	16	15
5	41	41	41	41	41	38
10	81	82	82	83	82	77
20	162	164	165	166	166	153
50	408	410	412	415	413	384
100	814	817	822	827	824	767

Tableau 6 : pertes optiques théoriques des modes TE et TM en fonction de la conductivité

On constate donc que, pour l'ensemble des modes théoriquement guidés TE et TM, les pertes optiques théoriques sont de l'ordre de 160 dB/cm pour une conductivité de 20 S.m⁻¹.

Les différentes valeurs de pertes optiques sont représentées pour les modes TE₀ et TM₀ sur le graphique de la figure 8 :

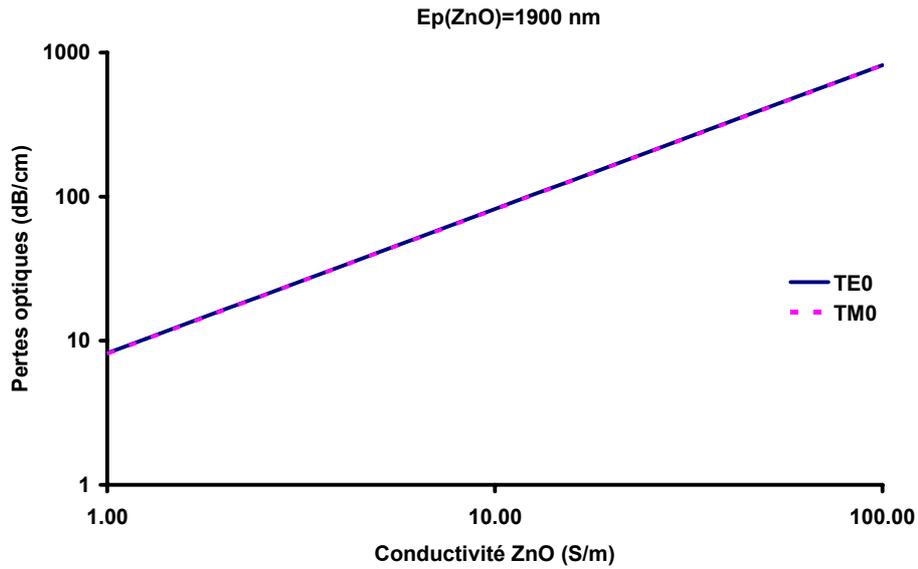


Figure 8 : pertes optiques en fonction de la conductivité d'un échantillon de 1900 nm d'épaisseur

3.4.2. Caractérisations optiques

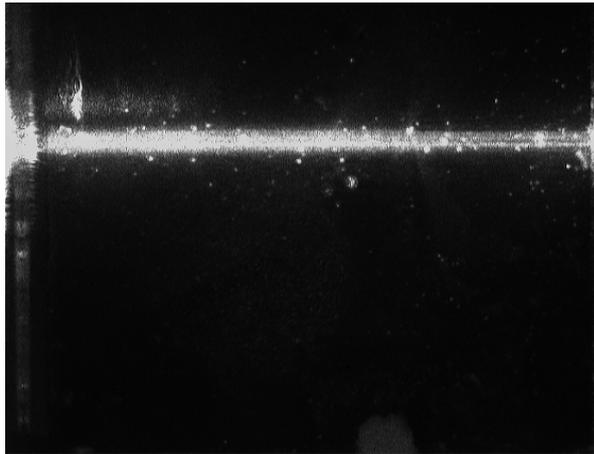
Aucun guidage n'a été observé dans les échantillons ZnO₃ à ZnO₁₅ et ZnO_B comme l'expliquent les valeurs des pertes optiques calculées (cf. Tableau 4).

Nous présentons ici l'étude des propriétés optiques du dépôt ZnO_A qui présente une valeur de conductivité de 20 S.m⁻¹. Par la méthode par spectroscopie m-line décrite dans le 3^{ème} chapitre nous avons mis en évidence la propagation de six modes TE et cinq modes TM. Le tableau 6 récapitule les valeurs des indices effectifs mesurés de ces modes comparées aux valeurs calculées dans le cas d'une couche de ZnO d'épaisseur 1900 nm :

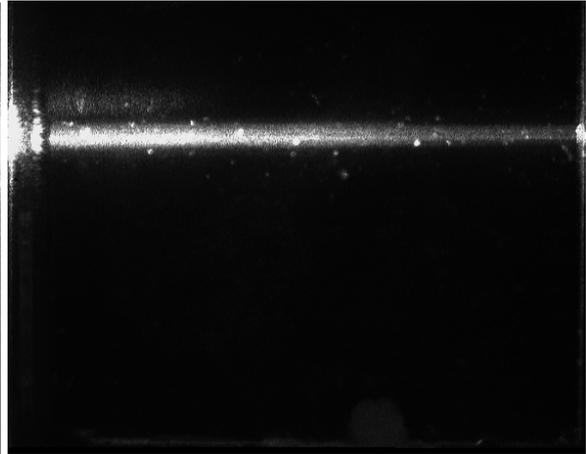
Mode	TE ₀	TE ₁	TE ₂	TE ₃	TE ₄	TE ₅	TM ₀	TM ₁	TM ₂	TM ₃	TM ₄
Indice effectif mesuré	1.985	1.971	1.946	1.911	1.866	1.809	2.001	1.977	1.940	1.886	1.819
Indice effectif théorique	1.992	1.975	1.945	1.903	1.849	1.784	2.001	1.989	1.957	1.911	1.853

Tableau 7 : caractéristiques des modes TE et TM pour une épaisseur de couche de 1900 nm

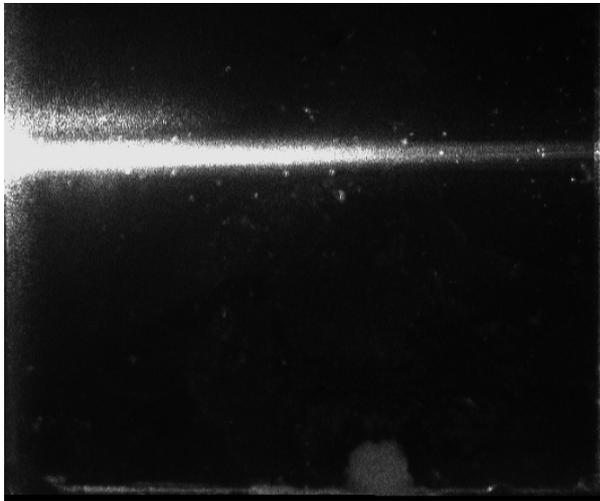
On note la bonne concordance des valeurs d'indices effectifs ce qui confirme l'épaisseur du guide. Les images correspondantes aux traits de propagation pour les modes TE sont les suivantes :



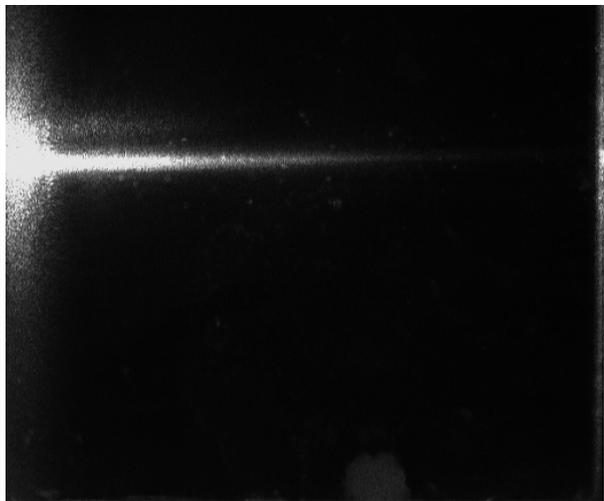
Mode TE₀



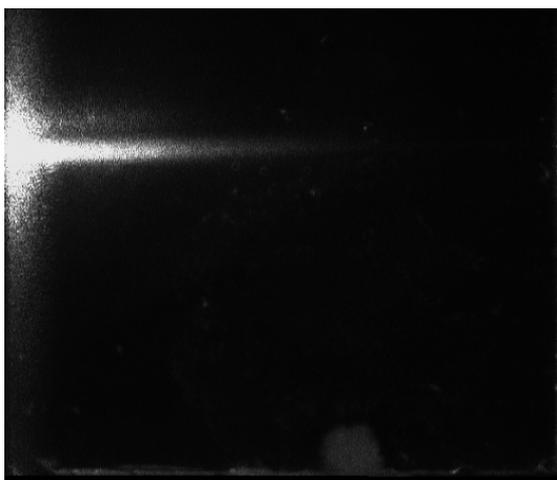
Mode TE₁



Mode TE₂



Mode TE₃



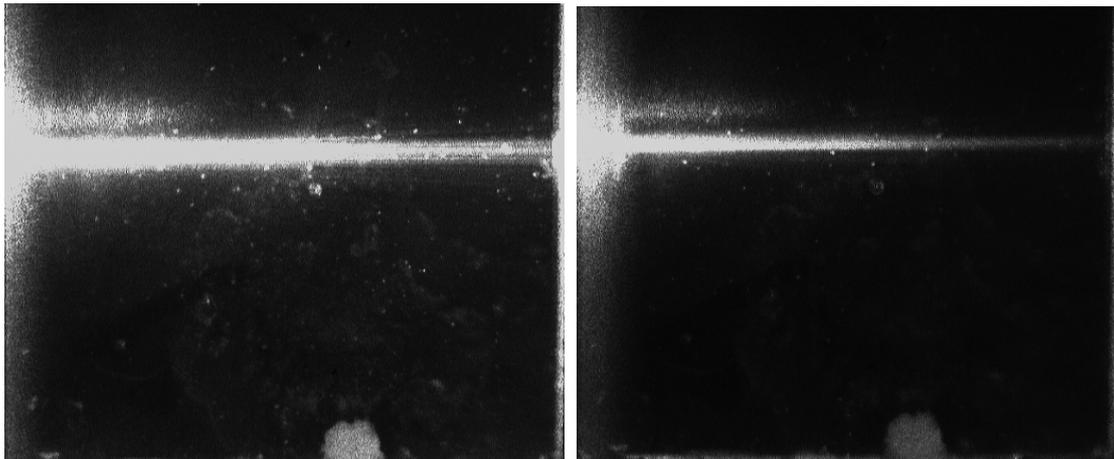
Mode TE₄



Mode TE₅

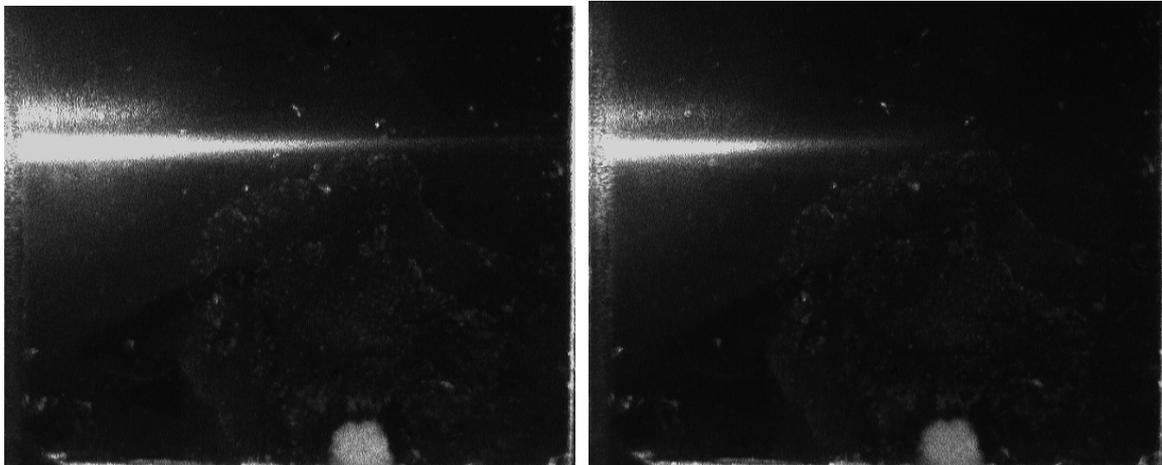
Figure 9 : observation des traits de propagation des modes TE

Les images correspondantes aux traits de propagation pour les modes TM sont les suivantes :



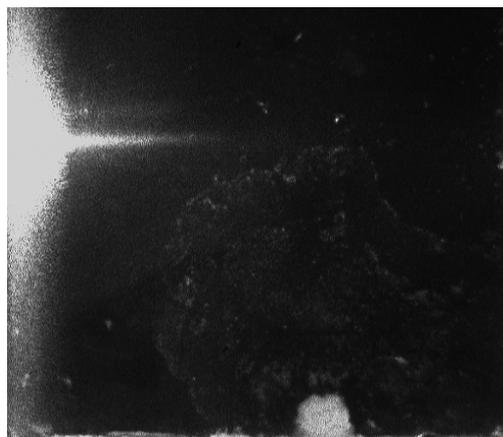
Mode TM₀

Mode TM₁



Mode TM₂

Mode TM₃



Mode TM₄

Figure 10 : observation des traits de propagation des modes TM

La figure 11 présente des observations de la tranche du substrat par la face de sortie du guide. Elle permet de confirmer la propagation de la lumière dans le guide. Le film se trouve sur la partie gauche où on observe la partie la plus lumineuse du faisceau. Une partie du faisceau est cependant diffusée dans le substrat sur la partie droite de la tranche.

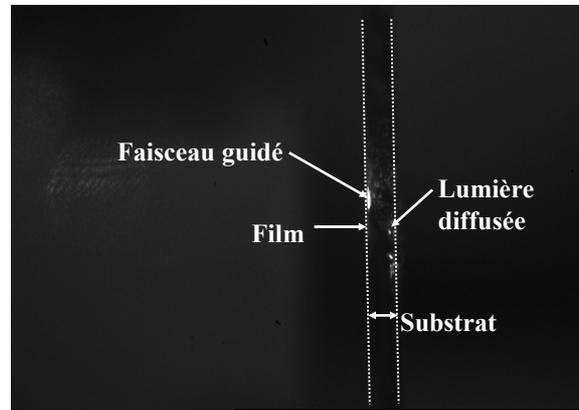


Figure 11 : observations réalisées sur la tranche du substrat

A partir de l'analyse de la puissance diffusée le long du trait de propagation, nous avons estimé les pertes optiques (tableau 8) :

Mode	TE ₀	TE ₁	TE ₂	TE ₃	TE ₄	TE ₅	TM ₀	TM ₁	TM ₂	TM ₃	TM ₄
Pertes mesurées (dB/cm)	5	15	24	45	58	70	8	19	34	48	40
Pertes calculées (dB/cm)	164	164	165	166	166	154	163	164	165	166	166
Puissance dans le guide calculée (%)	99.8	99.3	98.4	96.8	93.8	83.7	99.9	99.5	98.8	97.3	94.3
Puissance à l'interface saphir-ZnO (%)	0.028	0.113	0.253	0.443	0.672	0.863	0.020	0.084	0.198	0.375	0.634
Puissance à l'interface ZnO-air (%)	0.008	0.033	0.074	0.130	0.197	0.254	0.001	0.006	0.013	0.024	0.039

Tableau 8 : pertes optiques et puissances aux interfaces pour les modes de propagation TE et TM

Les valeurs des pertes mesurées sont reportées sur le graphique de la figure 12.

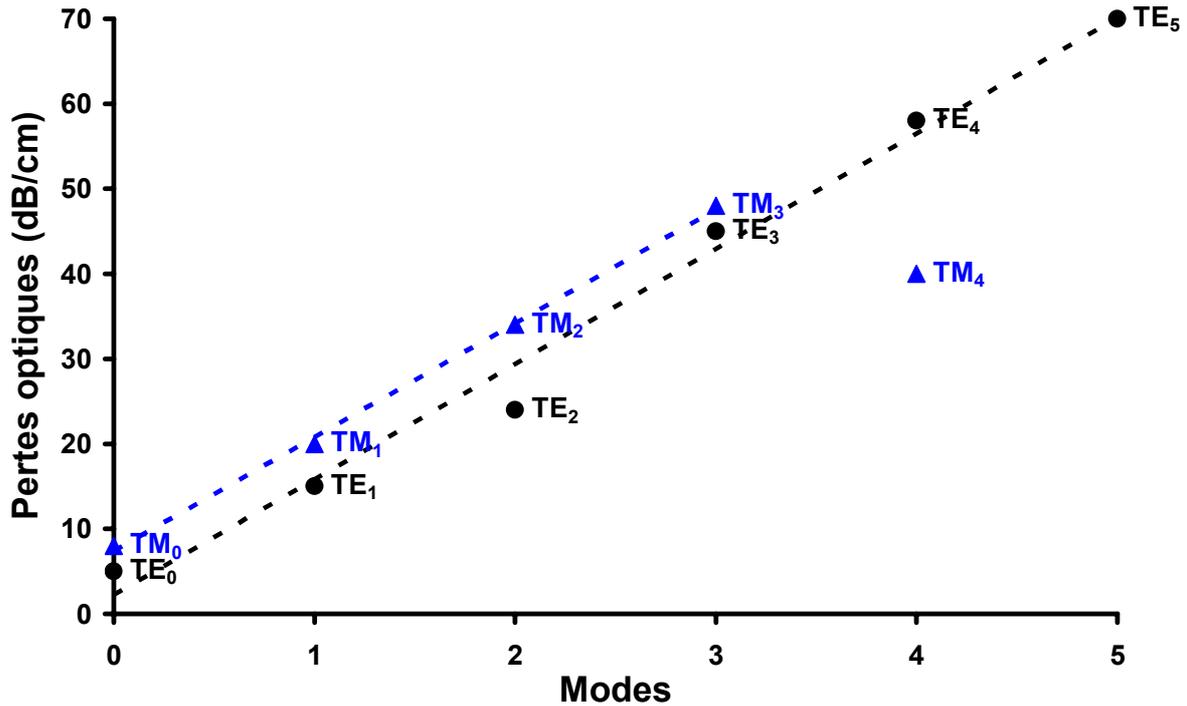


Figure 12 : pertes optiques pour chaque mode TE et TM observé

Le graphique de la figure 12 permet de constater que les pertes optiques augmentent linéairement avec l'ordre du mode. On constate également que les pertes optiques sont plus élevées en mode TM qu'en mode TE, seule la valeur du mode TM₄ est atypique. D'un point de vue théorique, les pertes optiques calculées qui sont quasiment les mêmes en mode TE et TM mais assez élevées (~160 dB/cm) empêcheraient toute propagation. Ces pertes optiques seraient donc indépendantes des modes. Cependant les pertes mesurées sont plus faibles que prévues ce qui signifierait que la conductivité aux fréquences optiques est plus faible que celle envisagée (en continu). Toujours à l'aide du graphique de la figure 13, on constate que ces pertes optiques sont dépendantes du mode guidé, on peut donc émettre l'hypothèse que l'évolution des pertes est due au guidage en fonction des modes et non pas à la conductivité. Dans ce cas, d'après les valeurs du tableau 8, on sait que la part de puissance dans le guide est identique quel que soit le mode, il n'y a donc pas d'évolution des pertes due à la conductivité et pas d'évolution due aux pertes de volume. Il reste que l'évolution des puissances aux interfaces est compatible avec l'évolution des pertes en fonction des modes : il pourrait finalement s'agir de pertes de surface.

4. Etude de l'hétérostructure LN / ZnO / saphir

4.1. Caractérisation structurale et microstructurale de l'hétérostructure LN / ZnO / saphir

4.1.1. Etude de l'orientation des couches de LN

Sur la base des résultats obtenus pour les couches de LiNbO₃ déposées sur saphir (cf.4^{ème} chapitre), il a été décidé de déposer les couches de LiNbO₃ dans des conditions proches, à savoir :

Echantillons	Température (°C)	Pression (mbar)	Fluence (J/cm ²)
LN157	650	1.26	2.0
LN162	650	1.20	2.0

Tableau 9 : conditions de dépôt des échantillons analysés

Les échantillons LN157 et LN162 ont été déposés respectivement sur les films ZnO₄ et ZnO₆. Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à ces deux échantillons sont présentés sur les figures 14 et 15.

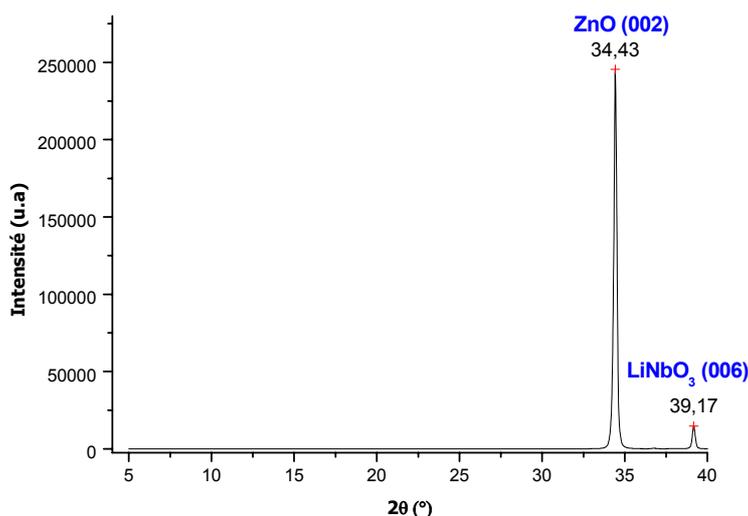


Figure 13 : diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon LN157

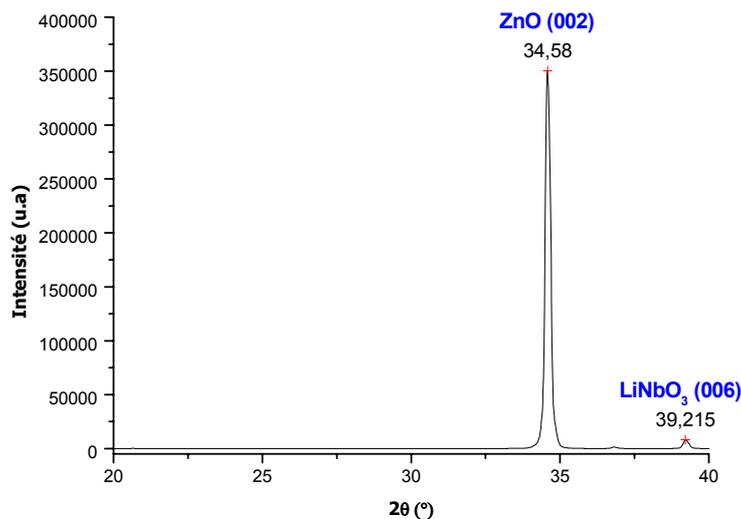


Figure 14 : diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon LN162

Cette étude met en évidence l'existence de la seule phase LiNbO₃ avec une orientation préférentielle des cristaux diffractants de LiNbO₃ selon (00.6). L'intensité relative de la raie de diffraction de LN157 est plus importante que celle de LN162 et la valeur angulaire de la raie de diffraction de LN157 est également plus proche de la valeur angulaire théorique que celle de LN162. Pour vérifier l'orientation normale des couches de LiNbO₃ et déterminer les relations d'épitaxie dans l'hétérostructure, une étude microstructurale a été réalisée sur les échantillons LN157 et LN162.

4.1.2. Etude microstructurale des couches de LN / ZnO / saphir

4.1.2.1. Mesure de l'orientation normale

Cette étude a été réalisée à l'aide de l'appareil en haute résolution détaillé dans le 4^{ème} chapitre. L'orientation normale des couches a été vérifiée par l'enregistrement des nœuds Al₂O₃ (00.6), LiNbO₃ (00.6) et ZnO (00.2).

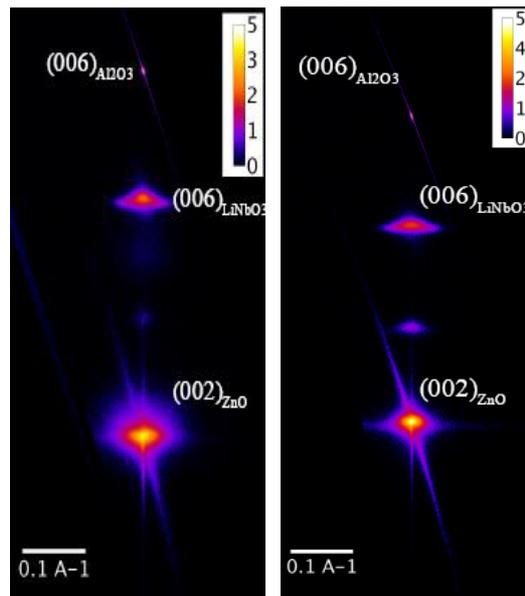


Figure 15 : cartographies du réseau réciproque des échantillons LN157 et LN162 au voisinage du nœud (00.6) de LiNbO₃ et du nœud (00.2) de ZnO

Cette figure permet de tirer les orientations normales suivantes :

$$(00.1)\text{LiNbO}_3 // (00.1)\text{ZnO} // (00.1)\text{Al}_2\text{O}_3$$

4.1.2.2. Evaluation de la désorientation dans le plan de l'interface des cristaux constituant la couche : mesure par ϕ -scans

Une analyse en ϕ -scan sur la raie (01.8) de LiNbO₃ a permis de déterminer la direction [01.0]* de la couche (tracé noir) et une analyse en ϕ -scan sur la raie (11.4) de ZnO la direction [11.0] de la couche (tracé rouge). Cela met en évidence la très bonne orientation relative des couches.

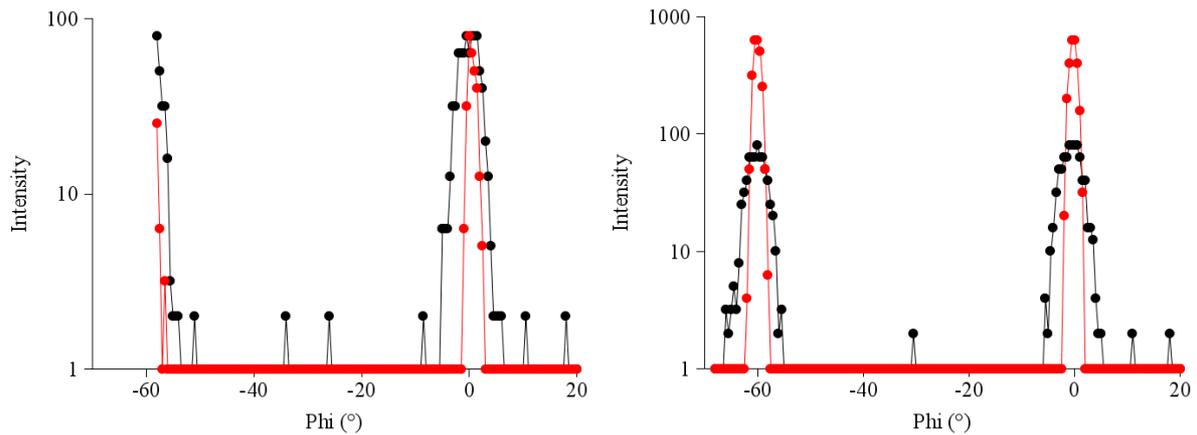
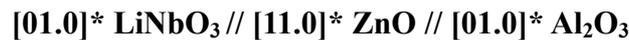


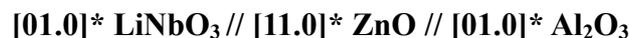
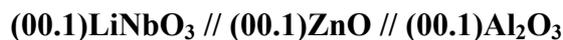
Figure 16 : ϕ -scans des familles de plan (01.8) de la couche de LiNbO₃ et des familles de plan (11.4) de la couche de ZnO pour les échantillons LN157 et LN162

On tire alors les orientations dans le plan suivantes :



Les relations précédentes montrent que la maille hexagonale de ZnO est tournée de 30° par rapport à la maille du saphir soit [21.0]ZnO // [10.0]Al₂O₃. La direction [21.0]ZnO et [12.0]ZnO étant équivalentes et séparées de 60°, ces deux orientations sont équiprobables, d'où la présence de deux pics séparés de 60° dans le ϕ -scan. On peut ainsi dire que les couches de ZnO présentent une très bonne épitaxie et que cette épitaxie est moins bonne pour LiNbO₃, comme l'atteste la largeur des pics du ϕ -scan. En effet, en raison de la présence de ZnO, la symétrie d'ordre 3 du saphir est perdue et remplacée par une symétrie d'ordre 6. Lorsque LiNbO₃ est déposé sur la couche de ZnO, il "voit" une symétrie d'ordre 6, ce qui explique la réapparition du variant à 60° dans les couches avec ZnO, c'est-à-dire qu'on a la relation [10.0]LiNbO₃ // [21.0]ZnO.

Les courbes présentées figure 16 montrent qu'il existe une orientation dans le plan. Associée à l'orientation normale, elle permet d'établir les relations d'épitaxie suivantes :



4.1.2.3. Etude des contraintes

Au regard de la relation $[10.0]\text{LiNbO}_3 // [21.0]\text{ZnO}$, les déformations de désaccord de réseau entre LiNbO₃ et Al₂O₃ valent $e_0 = -7.6\%$, c'est-à-dire que la couche est en compression. Entre ZnO et LiNbO₃, la compression est plus forte, $e_0 = -15.5\%$. De telles déformations ne peuvent être supportées par les couches, elles doivent donc relaxer les contraintes épitaxiales. Afin de quantifier l'état de déformation des couches nous avons enregistré la distribution d'intensité diffractée dans les nœuds asymétriques suivant (02.10) pour Al₂O₃, (02.10) pour LiNbO₃ et (11.4) pour ZnO pour les échantillons LN157 et LN162 (cf. Figure 17 et 18).



Figure 17 : nœuds (02.10) d'Al₂O₃ et LiNbO₃ et (11.4) de ZnO pour LN157

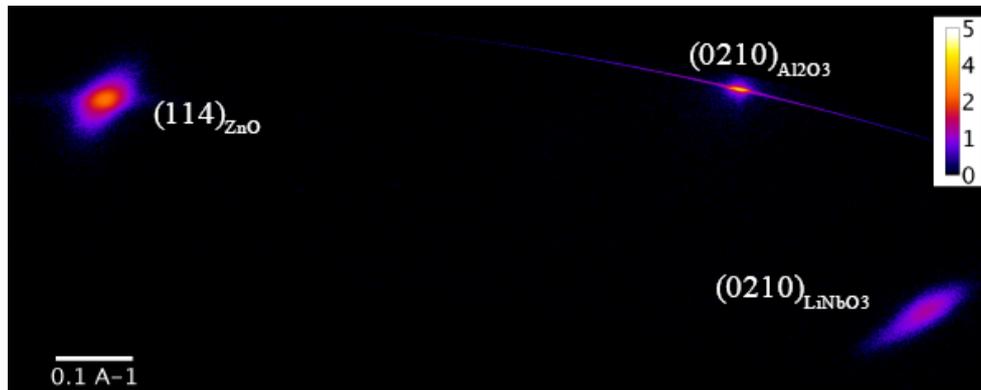


Figure 18 : nœuds (02.10) d'Al₂O₃ et LiNbO₃ et (11.4) de ZnO pour LN162

Le relevé des coordonnées des différents nœuds permet de mesurer les paramètres de maille et, par suite, l'état de déformation de la couche.

Pour l'échantillon LN157, on note l'apparition de contraintes sous forme de tension dans le plan de la couche ($e_{xx} = 0.46\%$) et sous forme de compression dans l'épaisseur de la couche ($e_{zz} = -0.29\%$) pour LiNbO₃. Par contre, pour la couche de ZnO, les contraintes sont inversées

puisque qu'on constate une compression horizontale ($e_{xx} = -0.41\%$) et une tension verticale ($e_{zz} = 0.38\%$).

Pour l'échantillon LN162, les contraintes sont similaires à celles évaluées pour l'échantillon LN157 bien que les valeurs diffèrent quelque peu. En effet, pour la couche de LiNbO₃, on note une tension horizontale ($e_{xx} = 0.43\%$) et une compression verticale ($e_{zz} = -0.27\%$) alors que pour la couche de ZnO, on note une légère compression dans le plan de la couche ($e_{xx} = -0.09\%$) et une légère tension dans l'épaisseur de la couche ($e_{zz} = 0.09\%$).

A partir de ces déformations, comme dans le cas de l'étude de l'échantillon LN154, on en déduit la composition des échantillons LN157 et LN162 estimée respectivement à Li_{1.026}Nb_{0.995}O_{3.000} et Li_{0.970}Nb_{1.006}O_{3.000}, ce qui, encore une fois, est assez proche d'une composition stœchiométrique Li₁Nb₁O₃.

4.1.2.4. Analyse des résultats – coupe selon q_x

Les figures 19 et 20 représentent les coupes effectuées selon l'axe q_x des cartes dans le réseau réciproque des raies (00.2) de la couche de ZnO et (00.6) de la couche de LiNbO₃.

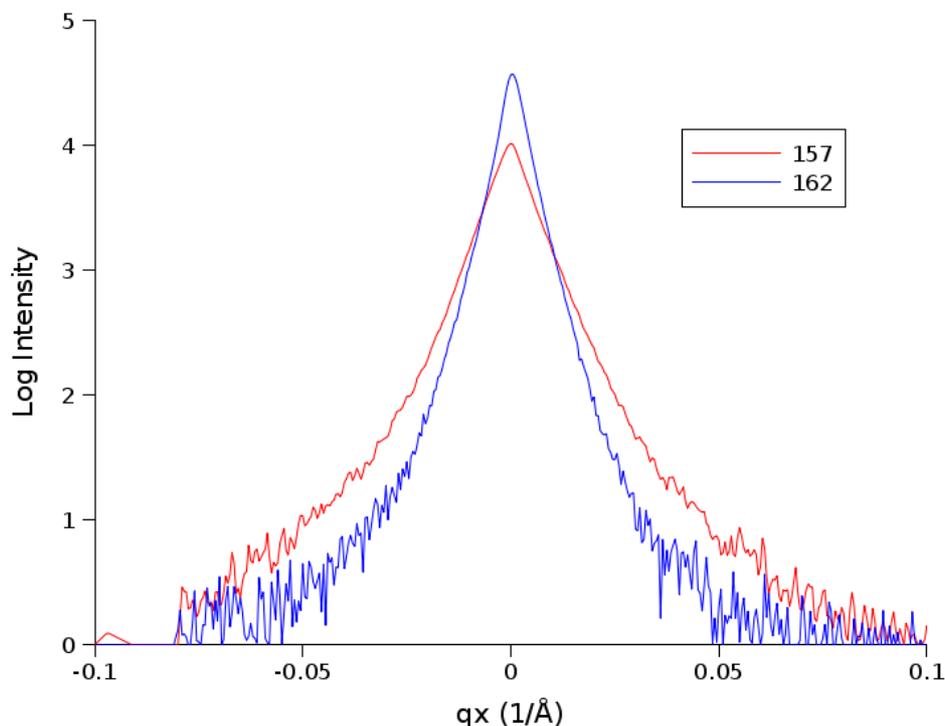


Figure 19 : coupe selon q_x au centre du nœud (00.2) de ZnO pour les échantillons LN157 et LN162

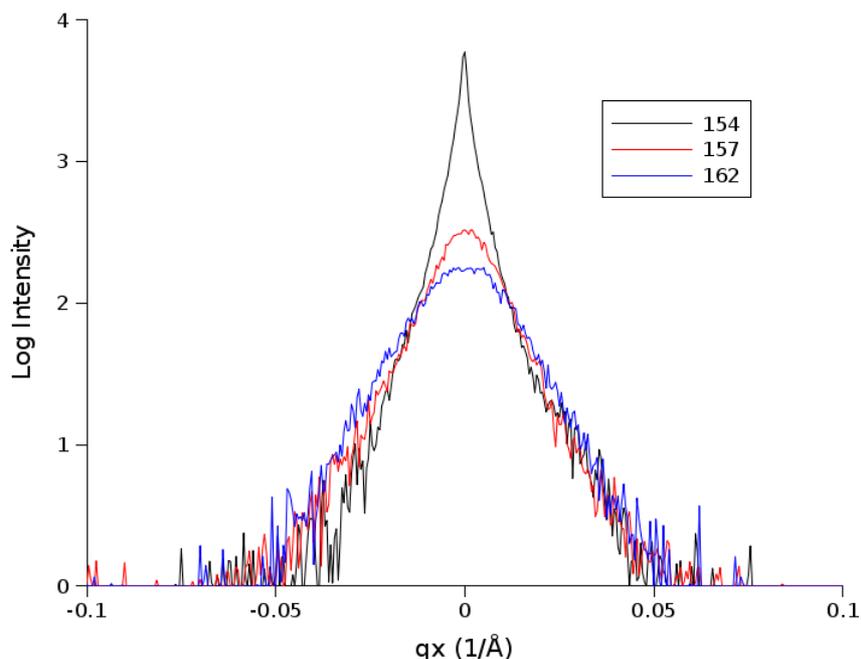


Figure 20 : coupe selon q_x au centre du nœud (00.2) de ZnO pour les échantillons LN157 et LN162 comparée à la coupe selon q_x au centre du nœud (00.6) de LiNbO₃ pour l'échantillon LN154

Les coupes selon q_x des échantillons LN157 et LN162 permettent d'évaluer la mosaïcité de la couche de ZnO par la mesure de la largeur à mi-hauteur de la courbe. Elle est de 0.19° et 0.12° respectivement pour les couches de ZnO dans les hétérostructures LN157 et LN162 (cf. Figure 19). Ces valeurs confirment que l'épitaxie de ZnO est meilleure que celle de LiNbO₃ dont la mosaïcité est de 0.35° et 0.54° respectivement pour LN157 et LN162. Par ailleurs, à titre de comparaison nous avons reporté la coupe selon q_x de l'échantillon LN154 correspondant à du LiNbO₃ déposé sur saphir et étudié dans le 4^{ème} chapitre. Il est de forme particulière puisqu'il présente probablement un pic "cohérent" très fin qui dénote une très bonne épitaxie et un autre "diffus" plus large. Il semble ainsi que la présence de ZnO "détériore" la qualité de LiNbO₃ bien que la qualité de ZnO soit très bonne. Pour expliquer ce phénomène, il convient de rappeler que nous avons repris comme paramètres de dépôt de LiNbO₃ sur ZnO ceux optimisés pour le dépôt de LiNbO₃ sur saphir. Un essai a donc été réalisé à 1.5 mbar pour la même température et la même fluence : la figure 21 présente le diagramme de diffraction des rayons X obtenu à l'aide du montage en configuration de Bragg-Brentano.

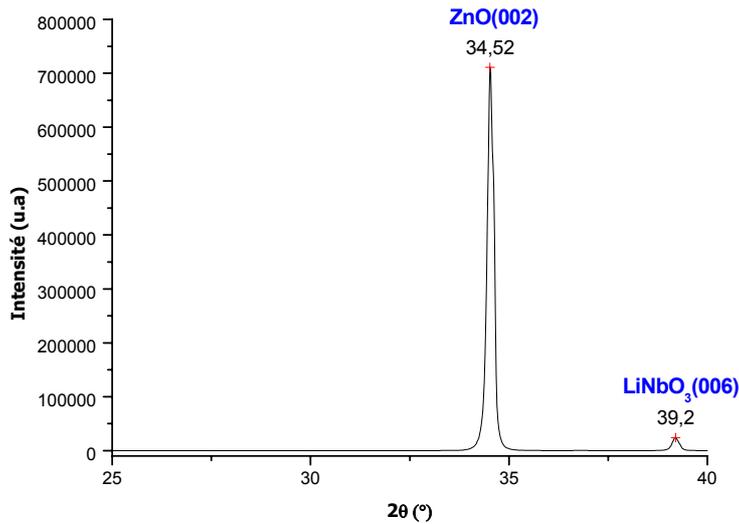


Figure 21 : diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon LN177 déposé sur ZnO₁₄

L'intensité relative de la raie LiNbO₃ (00.6) est améliorée (24000 coups contre 15000 et 8000 respectivement pour LN157 et LN162) tout comme celle de ZnO. On ne peut cependant tirer aucune conclusion concernant ce résultat, une étude à l'aide du montage haute résolution (non réalisée pour le moment) étant nécessaire pour déduire des informations qualitatives et quantitatives. Pour autant les résultats obtenus jusqu'à présent sont très significatifs et montrent notre aptitude à réaliser des couches minces de LiNbO₃ épitaxiées sur des couches de ZnO elles-mêmes épitaxiées sur des substrats de saphir.

4.2. Propriétés optiques des couches de LN / ZnO / saphir

4.2.1. Etude théorique de la propagation optique en mode TM

Après avoir étudié les propriétés des couches de ZnO, nous avons décidé de déposer une couche de LiNbO₃ sur une couche élaborée au GREMI déposée sur la couche ZnO₁₅ Nanovation dans le but d'en dégager les propriétés microstructurales et optiques.

Préalablement, nous étudierons le comportement théorique de la part de puissance, du rapport γ , du facteur d'efficacité électrooptique et des pertes optiques en fonction de la conductivité

dans une hétérostructure LN/ZnO/saphir. Dans cette étude théorique, nous faisons l'hypothèse d'un empilement parfait des couches qui forment le guide d'onde LN/ZnO/saphir. Nous considérerons une épaisseur de 150 nm pour la couche de LiNbO₃ déposée. La gamme d'épaisseur du ZnO s'étend quant à elle de 0 à 2000 nm.

Nous nous intéresserons uniquement au mode TM puisque c'est celui qui sera utilisé pour la modulation électrooptique dans la configuration sandwich envisagée.

Nous avons étudié l'évolution du rapport γ et de la part de puissance dans le guide en fonction de l'épaisseur. Cette étude est présentée en figure 22 :

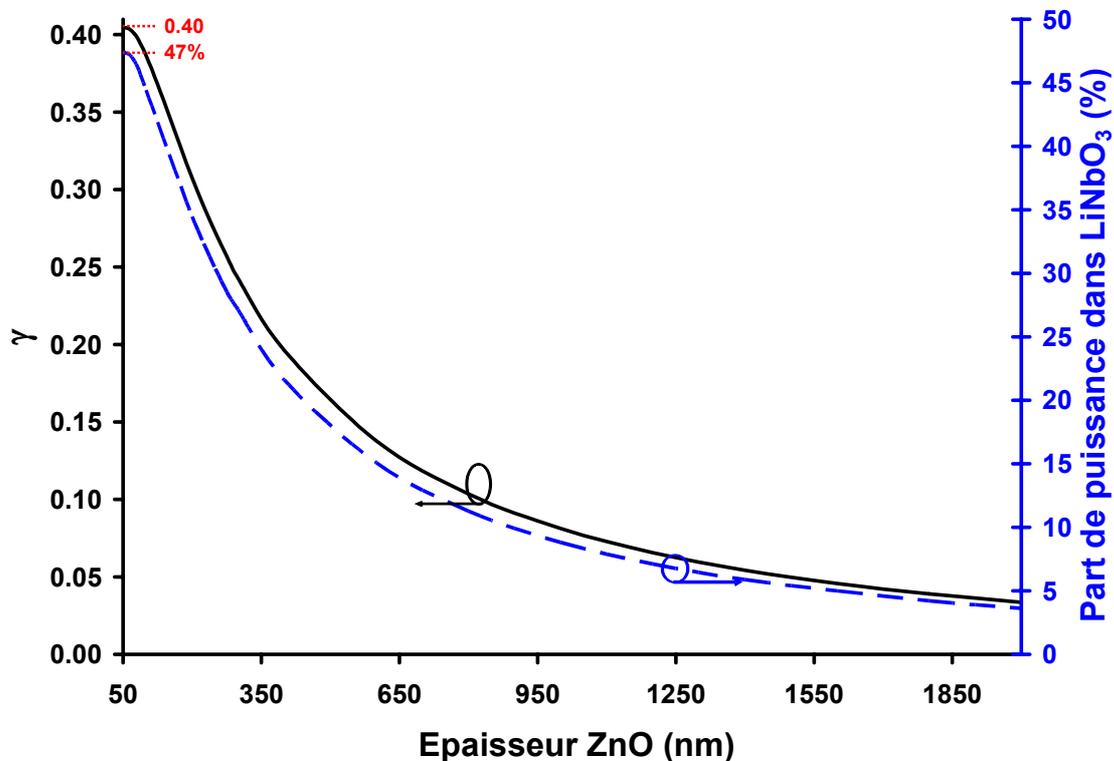


Figure 22 : part de puissance et rapport γ dans le guide en fonction de l'épaisseur du guide pour un mode TM

La courbe du rapport γ montre clairement une diminution de 0.40 à près de 0.05 pour des épaisseurs évoluant de 50 à 2000 nm. L'épaisseur idéale pour un meilleur rapport γ est donc de 50 nm. De même, on constate que la part de puissance dans le guide passe de 47 à 4% pour des épaisseurs évoluant de 50 à 2000 nm. L'épaisseur de ZnO idéale pour une meilleure part de puissance est également de 50 nm.

Nous avons également étudié l'évolution du facteur d'efficacité électrooptique F_{EO} et de la part de puissance dans le guide en fonction de l'épaisseur. Cette étude est présentée en figure 23 :

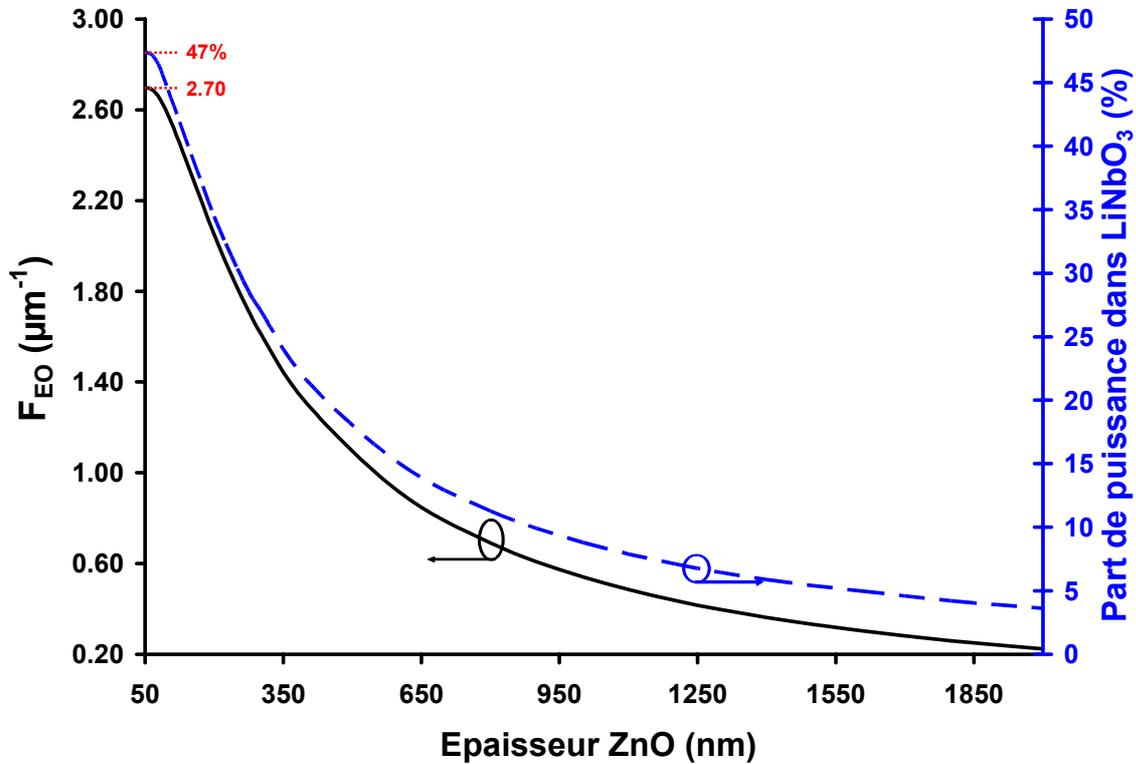


Figure 23 : part de puissance et efficacité électrooptique F_{EO} dans le guide en fonction de l'épaisseur du guide pour un mode TM

L'allure des courbes du facteur d'efficacité électrooptique et de part de puissance dans le guide est la même : une diminution progressive de 50 à 2000 nm. Le facteur d'efficacité électrooptique F_{EO} passe de 2.70 à 0.20 tandis que la part de puissance dans le guide passe de 47 à 4% : il est donc plus intéressant de disposer d'électrodes de ZnO de 50 nm.

Enfin, une étude de l'évolution des pertes optiques en fonction de la conductivité de la couche de ZnO pour des épaisseurs évoluant de 0 à 2000 nm est présentée en figure 24 :

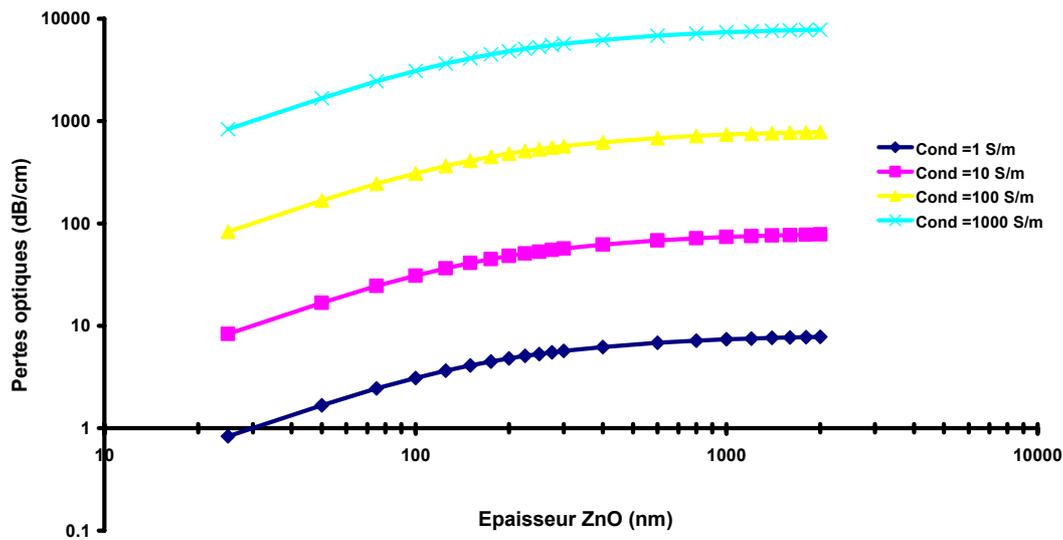


Figure 24 : pertes optiques dans le guide en fonction de son épaisseur pour un mode TM et pour les valeurs de conductivité envisagées

Cette étude permet de constater que quelle que soit la valeur de conductivité considérée les pertes optiques augmentent progressivement entre 0 et 400 nm jusqu'à atteindre un certain pallier. Il ressort également que les pertes optiques évoluent quasi-linéairement avec la valeur de conductivité de la couche de ZnO. Ainsi, l'analyse de l'hétérostructure LiNbO₃/ZnO/saphir a permis de mettre en évidence, pour un mode TM, que pour optimiser la part de puissance dans le guide et le facteur d'efficacité électrooptique il était judicieux de disposer d'électrodes de ZnO de faibles épaisseurs (< 400 nm).

Cependant, il convient que la couche déposée ne soit pas trop mince compte-tenu de la résistance de l'électrode R qui est telle que :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{e \ell}$$

Où ρ est la résistivité de la couche

L la longueur de la couche

e l'épaisseur de la couche

ℓ la largeur de la couche

On comprend alors aisément que si l'épaisseur de la couche est très faible la résistance de la couche augmentera proportionnellement, ce qui est peut être préjudiciable à une bonne conduction du courant.

4.2.2. Etude des propriétés optiques des couches de LN dans l'hétérostructure LN/ZnO/saphir

L'étude concerne l'échantillon LN203 réalisé à partir de la couche ZnO_A de 1900 nm d'épaisseur. La couche de LiNbO₃ déposée est de ~150 nm.

Les conditions de dépôts de LiNbO₃ sont les suivantes : une température de 650°C, une pression de 1.5 mbar, une fluence de 2J/cm² et une durée de dépôt de 105 min.

La caractérisation par spectroscopie des lignes noires a permis d'observer deux modes TE et deux modes TM (cf. Figure 25 - Tableau 10).

Mode	TE ₀	TE ₁	TM ₀	TM ₁
Indice effectif	1.983	1.846	2.000	1.979

Tableau 10 : caractéristiques des modes TE et TM

L'analyse des valeurs des indices effectifs permet de définir le guide ZnO-LN étant donné que les valeurs sont inférieures à l'indice de réfraction de ZnO. Ceci est confirmé par les valeurs des indices effectifs qui sont très proches de celles de ZnO seul (épaisseur de 1900 nm).

Il faudrait augmenter l'épaisseur de la couche de LN, pour :

- augmenter le rapport γ du guide et donc la part de puissance dans LN
- diminuer les pertes optiques liées à la conductivité en éloignant l'onde de l'électrode

Ceci aura pour conséquence d'augmenter les pertes dues à la propagation dans LN (pertes de volume et de surface).

Compte tenu du guidage obtenu dans l'hétérostructure LN/ZnO/saphir avec ZnO peu conducteur (20 S.m⁻¹), nous préconisons d'utiliser ZnO comme couche tampon dans une hétérostructure servant de base à une modulation électrooptique.

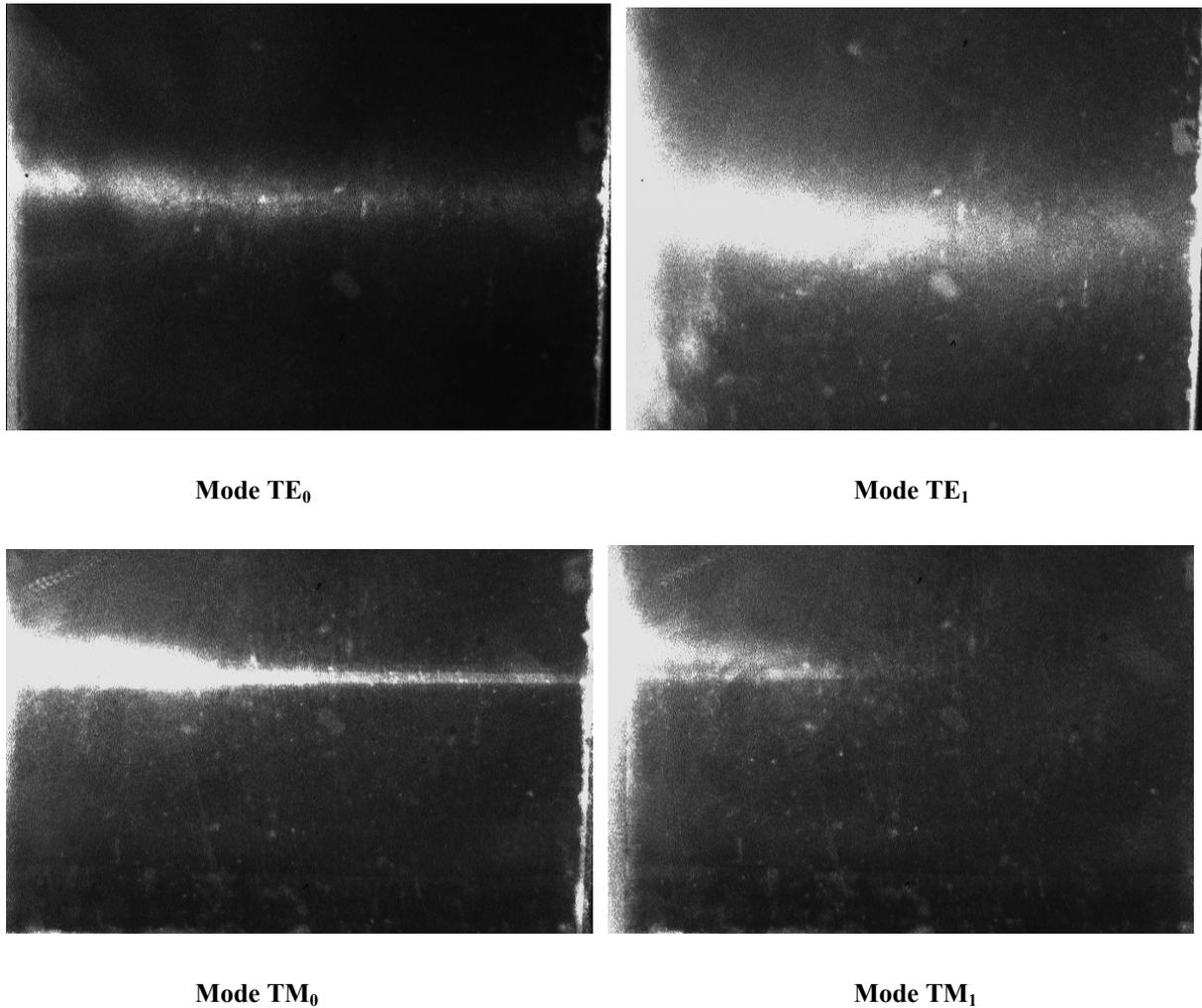


Figure 25 : observation des traits de propagation des modes TE et TM

Des mesures de pertes optiques ont été réalisées pour les modes TE et TM (tableau 11).

Mode	TE ₀	TE ₁	TM ₀	TM ₁
Longueur d'analyse (mm)	5.8	5.8	5.8	3
Pertes optiques (dB/cm)	13	10	14	35

Tableau 11 : pertes optiques pour les modes de propagation TE et TM

Ces modes se propagent de manière plus diffuse que dans le cas de ZnO seul ce qui se traduit par des pertes optiques plus élevées. Mais bien que les pertes optiques mesurées soient encore élevées, nous avons démontré notre aptitude à réaliser une hétérostructure LiNbO₃/ZnO/saphir

qui permette une propagation du faisceau lumineux. En effet, jusqu' à présent les pertes optiques répertoriées dans la littérature ne concernaient que les structures LiNbO₃/saphir³⁵ et LiNbO₃/SiO₂/Si³⁶ ainsi que la structure ZnO/saphir³⁷.

4.3. Simulations numériques pour une hétérostructure incluant une couche tampon de ZnO

Nous avons entrepris l'étude d'une hétérostructure comprenant une couche de ZnO conductrice et une couche de ZnO peu conductrice dans le but d'optimiser les caractéristiques optiques de notre hétérostructure. En effet, il est souhaité d'une part de conserver les propriétés de conduction de l'électrode inférieure et d'autre part de permettre en déposant une couche tampon peu conductrice jouant le rôle d'isolant de permettre un guidage optique (cf. 4.2.2) et de confiner d'avantage le faisceau dans le guide. Le but étant d'éloigner le faisceau de la couche de forte conductivité afin de diminuer les pertes optiques tout en contrôlant une croissance épitaxiale de la couche de LN déposée sur la couche tampon de ZnO. L'intérêt majeur de ce type d'hétérostructure LN / ZnO non conducteur / ZnO conducteur / saphir est qu'elle est favorisée par une bonne croissance déjà démontrée.

Pour la simulation du comportement de cette structure, nous étudierons trois épaisseurs de couche tampon de ZnO : 300, 500 et 700 nm. Pour chaque épaisseur, quatre valeurs de conductivité sont proposées : 0, 1, 10 et 100 S.m⁻¹. L'épaisseur de l'électrode inférieure est de 300 nm.

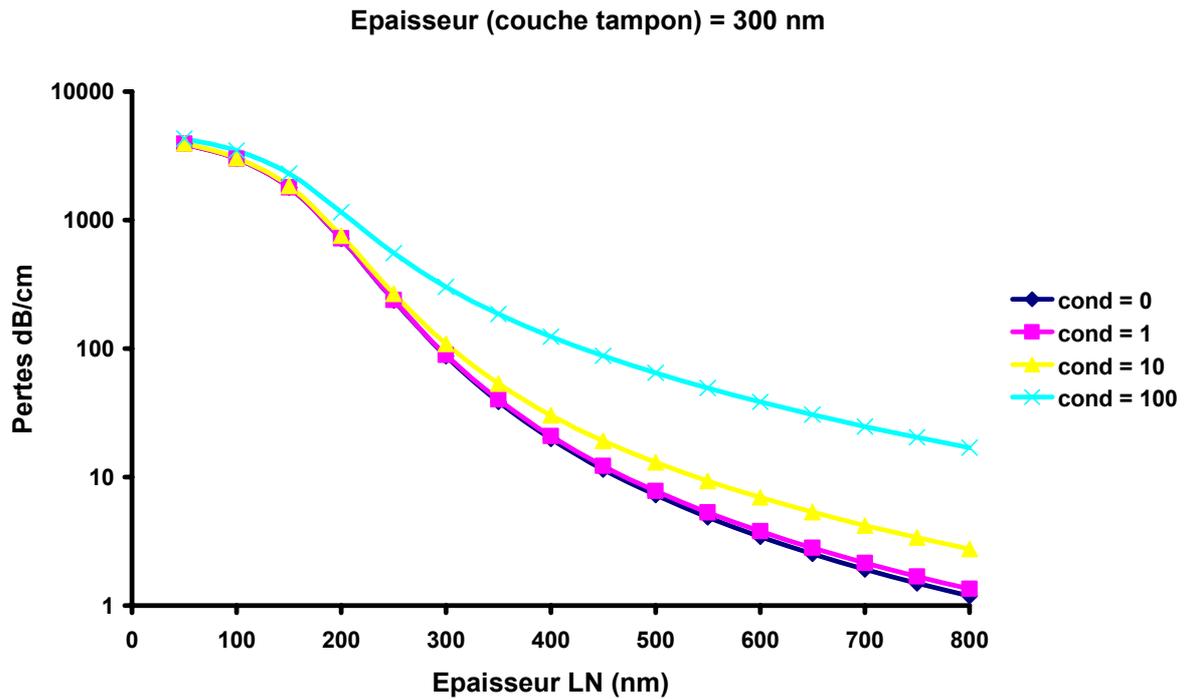


Figure 26 : pertes en fonction de l'épaisseur de LN pour une épaisseur de couche tampon de 300 nm

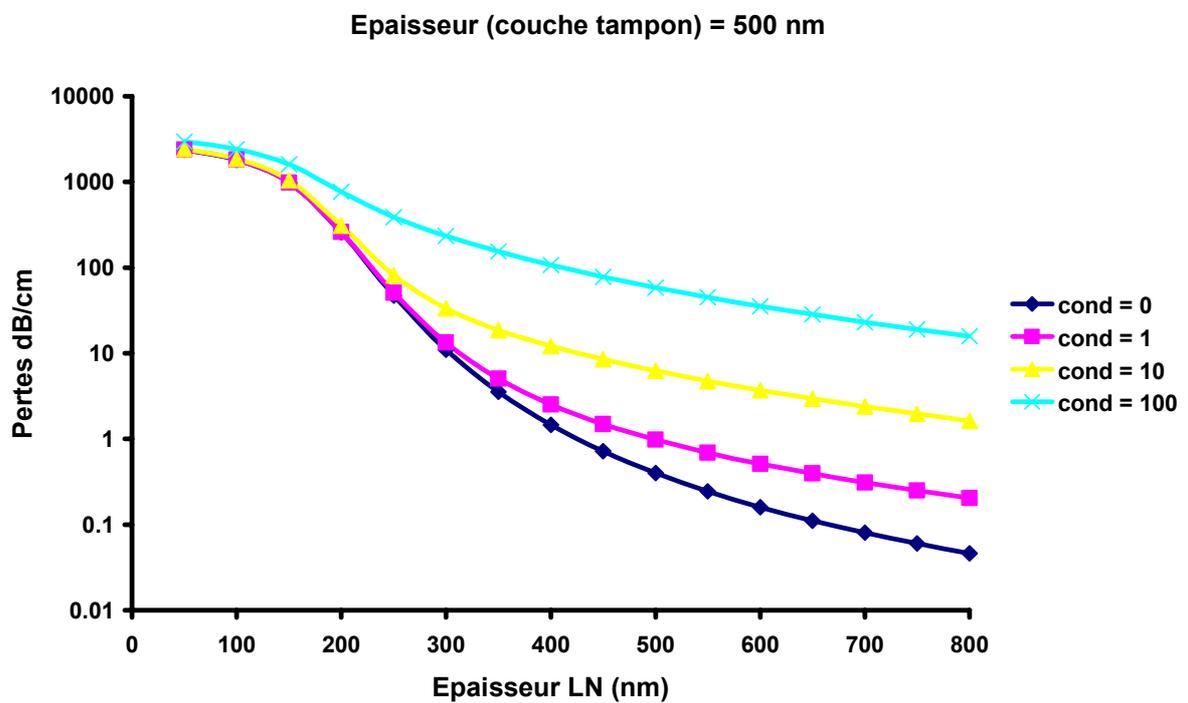


Figure 27 : pertes en fonction de l'épaisseur de LN pour une épaisseur de couche tampon de 500 nm

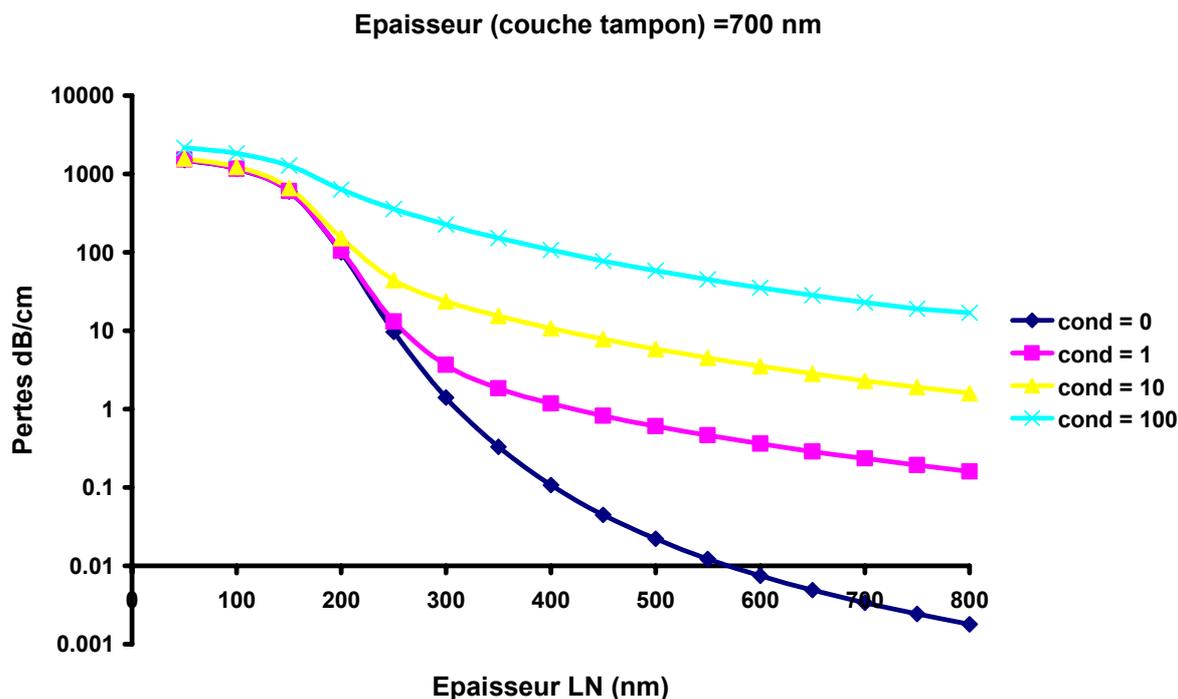


Figure 28 : pertes en fonction de l'épaisseur de LN pour une épaisseur de couche tampon de 700 nm

Les courbes présentées sur les figures 26, 27 et 28 permettent de mettre en avant l'influence de la conductivité, de l'épaisseur de la couche tampon de ZnO et de l'épaisseur de LN.

On constate que si l'épaisseur de LN est faible, 150 nm par exemple, les pertes optiques sont encore trop élevées (~1000 dB/cm). L'objectif est donc de réduire fortement les pertes dues à la conductivité de la l'électrode et de parvenir à des valeurs proches de 1 dB/cm. Ainsi, d'après la figure 26, il serait intéressant, pour une épaisseur de couche tampon de 300 nm, de déposer une couche de LN d'au moins 800 nm d'épaisseur. De même, d'après la figure 27, il serait intéressant, pour une épaisseur de couche tampon de 500 nm, de déposer une couche de LN de plus de 500 nm d'épaisseur. Enfin, selon la figure 28, pour une épaisseur de couche tampon de 700 nm, il serait intéressant de déposer une couche de LN de plus de 300 nm d'épaisseur.

Finalement, il convient de déposer une couche épaisse de LN sur une couche tampon de ZnO épaisse tout en veillant à ce que l'hétérostructure globale reste toujours dans le domaine des couches minces.

5. Conclusion

Nous avons démontré dans ce chapitre que le choix d'électrodes en oxyde de zinc pour la réalisation d'une hétérostructure qui serait la base du modulateur électrooptique était judicieux. Ce choix prend en compte les propriétés cristallographiques, optiques et de conductivité recherchées pour la réalisation d'un modulateur électrooptique. Après réalisation de couches minces de ZnO sur saphir, nous avons étudié les propriétés microstructurales et optiques de celles-ci. Les résultats ont montré d'une part que les couches de ZnO étaient épitaxiées et présentaient une très faible mosaïcité témoignant d'une excellente qualité cristalline et d'autre part que différents modes de propagation avec visualisation d'un trait de propagation étaient observables témoignant ainsi d'une bonne qualité de guide d'onde. Notre étude s'est poursuivie par la réalisation de couches minces de niobate de lithium sur ZnO déposé sur saphir. Les analyses microstructurales ont montré une croissance épitaxiale de LiNbO₃ sur ZnO et de ZnO sur saphir. Toutefois, la présence de ZnO "détériore" sensiblement la qualité de LiNbO₃ ce qui a pour conséquence de diminuer la qualité du guide d'onde, les traits de propagation étant alors plus diffus. Il serait donc judicieux de réajuster les paramètres de dépôt afin d'améliorer la qualité de l'hétérostructure LiNbO₃/ ZnO / saphir.

Par ailleurs, l'étude d'une hétérostructure comprenant une couche conductrice et une couche tampon de ZnO sur saphir a été réalisée pour permettre d'améliorer l'efficacité de la propagation lumineuse. Les outils de simulation numérique nous ont permis de mettre en évidence qu'une bonne gestion des épaisseurs et des valeurs de conductivité des deux couches de ZnO était nécessaire pour nous permettre de réaliser une hétérostructure LN / ZnO non conducteur/ ZnO conducteur /saphir, base du modulateur électrooptique.

Références

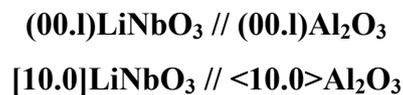
1. C. Gatel, P. Baules, and E. Snoeck, "Morphology of Pt islands grown on MgO (001)," *Journal of Crystal Growth* **252**(1-3), 424-432 (2003).
2. D. Machajdik, A. P. Kobzev, K. Frohlich, and V. Cambel, "RBS and ERD study of epitaxial RuO₂ films deposited on different single crystal substrates," *Vacuum* **70**(2-3), 313-317 (2003).
3. M. Hiratani, Y. Matsui, K. Imagawa, and S. Kimura, "Growth of RuO₂ thin films by pulsed-laser deposition," *Thin Solid Films* **366**(1-2), 102-106 (2000).
4. C. Viespe, I. Nicolae, C. Sima, C. Grigoriu, and R. Medianu, "ITO thin films deposited by advanced pulsed laser deposition," *Thin Solid Films* *First International Symposium on Transparent Conducting Oxides* **515**(24), 8771-8775 (2007).
5. S. Acquaviva, M. L. De Giorgi, L. Elia, M. Fernandez, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, and A. Zocco, "Laser deposition of thin SiO₂ and ITO films," *Applied Surface Science* **168**(1-4), 244-247 (2000).
6. V. Bornand and P. Papet, "Reliability and effectiveness of LiNbO₃ ferroelectric films sputtered on ITO-based conductive electrode," *Materials Chemistry and Physics* **92**(2-3), 424-430 (2005).
7. F. Sanchez, N. Domingo, M. V. Garcia-Cuenca, C. Guerrero, C. Ferrater, and M. Varela, "Pulsed laser deposition of epitaxial buffer layers on LiNbO₃," *Applied Surface Science* **186**(1-4), 397-402 (2002).
8. D. K. Fork, K. Char, F. Bridges, S. Tahara, B. Lairson, J. B. Boyce, G. A. N. Connell, and T. H. Geballe, "YBCO films on YSZ and Al₂O₃ by pulsed laser deposition," *Physica C: Superconductivity* **162-164**(Part 1), 121-122 (1989).
9. D. Schweitzer, T. Bollmeier, B. Stritzker, and B. Rauschenbach, "Twinning of YBa₂Cu₃O₇ thin films on different substrates," *Thin Solid Films* **280**(1-2), 147-151 (1996).
10. J. B. Langhorn and P. J. McGinn, "Nucleation and growth of YBa₂Cu₃O_{7-x} thick films processed on YSZ, Al₂O₃, MgO and BaZrO₃ substrates," *Physica C: Superconductivity* **323**(3-4), 79-93 (1999).
11. M. Schieber, S. C. Han, Y. Ariel, S. Chokron, T. Tsach, M. Maharizi, C. Deutscher, D. Racah, A. Raizman, and S. Rotter, "Comparison of thin films of YBa₂Cu₃O_{7-x} deposited by physical (laser ablation) and chemical (OMCVD) methods for device applications," *Journal of Crystal Growth* **115**(1-4), 31-42 (1991).
12. H. Schmidt, K. Hradil, G. Gieres, W. Hosler, and O. Eibl, "Sputtered YBa₂Cu₃O_y thin films on sapphire and silicon substrates using yttria stabilized ZrO₂ buffer layers," *Physica C: Superconductivity* **180**(1-4), 34-37 (1991).
13. Z. Li and W. Gao, "ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering," *Materials Letters* **58**(7-8), 1363-1370 (2004).
14. P. T. Hsieh, Y. C. Chen, K. S. Kao, and C. M. Wang, "Structural effect on UV emission properties of high-quality ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering," *Physica B: Condensed Matter* **392**(1-2), 332-336 (2007).
15. A. K. Chawla, D. Kaur, and R. Chandra, "Structural and optical characterization of ZnO nanocrystalline films deposited by sputtering," *Optical Materials* **29**(8), 995-998 (2007).
16. Y. Zhang, G. Du, B. Liu, H. Zhu, T. Yang, W. Li, D. Liu, and S. Yang, "Effects of ZnO buffer layer thickness on properties of ZnO thin films deposited by low-pressure MOCVD," *Journal of Crystal Growth* **262**(1-4), 456-460 (2004).

17. A. El-Yadouni, A. Boudrioua, J. C. Loulergue, V. Sallet, and R. Triboulet, "Growth and optical characterization of ZnO thin films deposited on sapphire substrate by MOCVD technique," *Optical Materials* **27**(8), 1391-1395 (2005).
18. X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H. C. Ong, and S. Yang, "Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition," *Journal of Crystal Growth* **252**(1-3), 275-278 (2003).
19. K.-k. Huang, C.-m. Hou, Z.-m. Gao, X.-s. LI, S.-h. Feng, Y.-t. Zhang, H.-c. Zhu, and G.-t. Du, "Photoluminescence Properties of Two-dimensional Planar Layer and Three-dimensional Island Layer for ZnO Films Grown Using MOCVD," *Chemical Research in Chinese Universities* **22**(6), 692-695 (2006).
20. C.-m. Hou, K.-k. Huang, Z.-m. Gao, X.-s. LI, S.-h. Feng, Y.-t. Zhang, and G.-t. Du, "Structural and Optical Properties of ZnO Films with Different Thicknesses Grown on Sapphire by MOCVD," *Chemical Research in Chinese Universities* **22**(5), 552-555 (2006).
21. V. A. Coleman, J. E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, M. Inoue, and M. Yano, "Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a- and c-axis sapphire," *Applied Physics Letters* **86**(20), 203105-203103 (2005).
22. K. Hirano, M. Fujita, M. Sasajima, T. Kosaka, and Y. Horikoshi, "ZnO epitaxial films grown by flux-modulated RF-MBE," *Journal of Crystal Growth* **In Press, Corrected Proof**.
23. A. El-Shaer, A. C. Mofor, A. Bakin, M. Kreye, and A. Waag, "High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire," *Superlattices and Microstructures E-MRS 2005 Symposium G: ZnO and Related Materials - Part 1* **38**(4-6), 265-271 (2005).
24. Y. Chen, D. M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K.-t. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, "Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0 0 0 1) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth* **181**(1-2), 165-169 (1997).
25. Q. Yu, H. Yang, W. Fu, L. Chang, J. Xu, C. Yu, R. Wei, K. Du, H. Zhu, M. Li, and G. Zou, "Transparent conducting yttrium-doped ZnO thin films deposited by sol-gel method," *Thin Solid Films* **515**(7-8), 3840-3843 (2007).
26. M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, and L. Wang, "Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method," *Materials Chemistry and Physics* **97**(2-3), 219-225 (2006).
27. M. Ristic, S. Music, M. Ivanda, and S. Popovic, "Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders," *Journal of Alloys and Compounds* **397**(1-2), L1-L4 (2005).
28. H. Li, J. Wang, H. Liu, H. Zhang, and X. Li, "Zinc oxide films prepared by sol-gel method," *Journal of Crystal Growth*
Proceedings of the 14th International Conference on Crystal Growth and the 12th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy **275**(1-2), e943-e946 (2005).
29. J.-H. Lee, K.-H. Ko, and B.-O. Park, "Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method," *Journal of Crystal Growth* **247**(1-2), 119-125 (2003).
30. R. D. Vispute, V. Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun, M. Downes, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. C. Woods, R. T. Lareau, K. A. Jones, and A. A. Iliadis, "High quality crystalline ZnO buffer layers on sapphire (001) by pulsed laser deposition for III-V nitrides," *Applied Physics Letters* **70**(20), 2735-2737 (1997).

31. **J.-M. Liu**, C.K.Ong, and L.C.Lim, "Pulsed Laser Deposition of ZnO as Conductive Buffer Layer of (001)-LiNbO₃ Thin Films," *Ferroelectrics* **231**, 229-231 (1999).
32. T. Ohshima, R. K. Thareja, T. Ikegami, and K. Ebihara, "Preparation of ZnO thin films on various substrates by pulsed laser deposition," *Surface and Coatings Technology* Proceedings of Frontiers of Surface Engineering **169-170**, 517-520 (2003).
33. J. Zou, S. Zhou, C. Xia, Y. Hang, J. Xu, S. Gu, and R. Zhang, "Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown on c-plane sapphire and (1 0 0)[gamma]-LiAlO₂ by pulse laser deposition," *Journal of Crystal Growth* **280**(1-2), 185-190 (2005).
34. Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, J. G. Lu, H. P. He, L. P. Zhu, B. H. Zhao, Y. Che, and S. B. Zhang, "p-type behavior in nominally undoped ZnO thin films by oxygen plasma growth," *Applied Physics Letters* **88**(26), 262103 (2006).
35. S. Y. Lee and R. S. Feigelson, "Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density," *Journal of Crystal Growth* **186**(4), 594-606 (1998).
36. X. Wang, Z. Ye, G. Li, and B. Zhao, "Influence of substrate temperature on the growth and optical waveguide properties of oriented LiNbO₃ thin films," *Journal of Crystal Growth* **306**(1), 62-67 (2007).
37. Z. Jiwei, Z. Liangying, and Y. Xi, "The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol-gel process," *Ceramics International* **26**(8), 883-885 (2000).

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était la réalisation de structures guidantes pour la conception d'un modulateur électrooptique. Pour atteindre cet objectif, nous avons réalisé, à l'aide de la technique de dépôt par ablation laser pulsé à une longueur d'onde $\lambda=193$ nm, des couches minces de LN stœchiométriques sous atmosphère d'oxygène contrôlée. Préalablement, nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôts sur la qualité cristalline des couches déposées et en particulier sur la croissance épitaxiale de LiNbO_3 (00.6) sur saphir (00.6). L'influence de la température du substrat, la fluence laser ou encore l'atmosphère en oxygène régnant dans l'enceinte sur la qualité cristalline des couches minces déposées a pu être mise en évidence. L'optimisation des conditions de croissance a ainsi conduit à la synthèse de films à **une température de 650°C, une pression de 1.2 mbar et une fluence laser de 2J/cm²**. Ces films présentent les relations d'épitaxie suivantes avec le substrat :



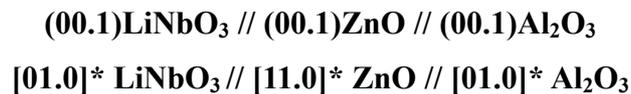
Les caractérisations microstructurales ont permis de mettre en avant une quasi-stoechiométrie du matériau ($\text{Li}_{0.964}\text{Nb}_{1.007}\text{O}_{3.000}$) et de révéler son caractère quasi-monocristallin.

Pour les couches monophasées et épitaxiées, l'étude des propriétés optiques des guides d'onde réalisés a été effectuée. La caractérisation optique a permis de démontrer que les excellentes propriétés microstructurales étaient déterminantes et influençaient de manière significative les propriétés optiques des guides avec des pertes inférieures à 1 dB/cm pour le mode guidé TM_0 . Une épaisseur limite de 180 nm ne doit cependant pas être dépassée pour éviter la relaxation des contraintes thermiques entre le substrat et la couche déposée. Il reste que nous sommes parvenus à injecter et à extraire un faisceau lumineux dans un guide LN / saphir sans pour l'instant avoir mis en évidence un effet électrooptique, l'orientation des domaines ferroélectriques étant peut-être inadaptée car aléatoire.

Pour réaliser la base du modulateur électrooptique, il a été décidé d'envisager la possibilité d'insérer une électrode inférieure et une couche tampon entre LiNbO_3 et le saphir. Le matériau ZnO a été choisi pour jouer ce rôle puisqu'il répond aux critères de structure cristallographique et d'indices de réfraction mais également pour ses propriétés conductrices.

Ainsi, il a été démontré que le dépôt d'une couche de LN sur une couche de ZnO elle-même déposée sur un substrat en saphir était épitaxié et de bonne qualité cristalline.

A une température de 650°C, une pression de 1.2 et 1.26 mbar et une fluence laser de 2J/cm², les films de LN déposés présentent les relations d'épitaxie suivantes avec la couche de ZnO et le substrat :



Malgré cela, d'un point de vue optique, aucun guidage n'a pu être mis en évidence du fait des valeurs de conductivité trop élevées des couches de ZnO conducteur (σ de 500 à 8000 S.m⁻¹) entraînant des pertes optiques incompatibles avec une propagation optique. Il a donc été soulevé la nécessité de déposer une couche tampon de ZnO peu conducteur présentant de faibles valeurs de conductivité ($\sigma < 50$ S.m⁻¹) : des résultats préliminaires ont mis en évidence un guidage dans ZnO ($\sigma = 20$ S.m⁻¹) ainsi que dans l'hétérostructure LN/ZnO peu conducteur /saphir. Cette proposition de couche tampon de ZnO peu conducteur sur ZnO conducteur (électrode) est motivée par une homoépitaxie du dépôt favorisant une meilleure qualité de dépôt, une maîtrise de la conductivité des couches de ZnO en ajustant la stœchiométrie en oxygène des couches. Les outils de simulation numérique de l'hétérostructure LN/ZnO peu conducteur /ZnO conducteur/saphir ont démontré la validité de ce concept.

Pour le développement des dispositifs actifs (modulateur électrooptique), le prolongement de ces travaux de thèse est associé à la résolution des problèmes suivants :

- La résolution de la relaxation des contraintes thermiques pour une augmentation des épaisseurs des couches minces de LN déposées sur saphir et sur ZnO (> 180 nm)
- La réalisation d'hétérostructures LN/ZnO peu conducteur/ZnO conducteur/saphir
- La caractérisation de l'effet électrooptique sur des guides d'onde LN/saphir et LN/ZnO/saphir
- Une injection et une extraction du faisceau à faible pertes

Les perspectives directes qui découleraient de ces résolutions sont :

- La réalisation d'un modulateur de phase
- La réalisation d'un modulateur d'intensité par structuration latérale des guides en LN
- L'utilisation en optique non linéaire, par la réalisation de PPLN, pour la conversion de fréquence

Nouveau chapitre de thèse :
Valorisation des compétences

La percée, cette dernière décennie, des moyens de communication par voie optique a complètement révolutionné les besoins en matière de composants en optique et optoélectronique intégrée. **Le progrès dans ces domaines réside dans la capacité à réaliser des matériaux utilisables pour le transport d'onde lumineuse avec le souci d'une miniaturisation et d'une intégration à la technologie silicium toujours plus efficace.**

Pour ce faire, le but de ma thèse a été de réaliser des couches minces de niobate de lithium. Classiquement, ces couches minces ont une surface de 1 cm² et une épaisseur comprise entre 100 et 300 nm. Ces couches minces sont déposés sur un support appelé « substrat » (dimensions standards de 1x1 cm² pour une épaisseur de 0.5 mm). La technique utilisée pour réaliser ces dépôts est l'ablation par un laser impulsif plus couramment appelée ablation laser (pulsed-laser deposition ou PLD en anglais). Le principe consiste à focaliser un faisceau laser sur le matériau à déposer (la cible) qui sous l'action de ce faisceau émet un panache de matière. Les espèces de la cible ainsi ablatées et présentes sous différentes formes dans ce nuage, se déposent sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. Ce procédé a lieu dans une enceinte d'ablation en acier inoxydable maintenue sous vide. De nombreux paramètres ont été optimisés, comme la pression dans la chambre d'ablation, la température à laquelle le substrat doit être chauffé, l'énergie du faisceau laser et cela dans le but d'obtenir des couches dont la composition est identique à celle du matériau cible afin d'être utilisés en optique.

Notre démarche générale s'inscrit dans la réalisation de structures optiquement guidantes sous forme de couches minces pour des applications en optoélectronique intégrée. Le matériau choisi pour la réalisation de couches minces optiquement actives est le niobate de lithium, LiNbO₃ (LN), connu pour ses excellentes propriétés optiques. En effet, ses coefficients électrooptiques en font un excellent candidat pour la modulation de phase et d'intensité d'un signal lumineux.

Si la modulation électrooptique est connue et bien maîtrisée dans le cas des cristaux massifs, la transposition de ce principe aux couches minces reste délicate à mettre en œuvre. Dans ce travail, les couches minces de niobate de lithium sont réalisées par la technique d'ablation laser. L'optimisation des conditions de croissance des couches de LN a permis d'obtenir des couches minces orientées et épitaxiées et d'excellente qualité morphostructurale sur un substrat monocristallin de saphir α -Al₂O₃(001). Leurs propriétés de guidage d'une onde

optique étudiées par la technique de spectroscopie des lignes noires (m-lines) montrent que les caractéristiques optiques des couches minces de LN sont proches de celles du matériau massif. **L'intérêt des couches minces par rapport au cristal massif réside dans la diminution des dimensions des dispositifs et de la tension de commande des modulateurs électrooptiques utilisant ces couches.** Les pertes optiques mesurées à une longueur d'onde de 633 nm sont inférieures à 3 dB/cm, valeur qui constitue un bon résultat sur de tels systèmes (LiNbO₃/Saphir) mais qui reste à améliorer (≤ 1 dB/cm) pour atteindre l'objectif fixé.

Mots clés

Lasers

Guidage optique

Niobate de lithium

Modulateurs électrooptiques

Dépôt par laser impulsionnel (pulsed-laser deposition ou PLD)

Couches minces

1. Cadre général de la thèse

- Choix du sujet et du laboratoire

A l'origine, je me destinais, après un stage de maîtrise de chimie, à faire une dernière année d'étude en intégrant un DESS. Il me fallait donc plusieurs lettres de recommandation même si j'avais déjà visité plusieurs laboratoires avant mon stage et que le Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser (LSMCL) de Metz était celui qui m'intéressait le plus pour une éventuelle poursuite en DEA. Finalement, après un entretien téléphonique avec Frédéric Aubriet durant mon stage de maîtrise, j'ai rencontré Eric Millon et Frédéric Aubriet qui m'ont présenté plus précisément leurs activités de recherche et proposé un sujet de DEA, au sein de l'Université de Metz. Assez emballé par les perspectives en termes de poursuite en thèse, je me suis inscrit en DEA Sciences de la Matière et des Interface (SMI) et j'ai réalisé un stage de six mois au sein du LSMCL.

- Contexte de la thèse

Ma thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le LSMCL spécialisé dans l'élaboration de couches minces et l'Institut de recherche XLIM largement reconnu dans le domaine de l'optique guidée. Ma thèse est en partie dans la continuité de mon stage de DEA, à savoir que le sujet est basé sur la réalisation de couches minces par la technique d'ablation laser à laquelle j'ai été formé durant mon stage. Mon sujet de thèse ne comprenait plus d'étude par spectrométrie de masse mais une étude approfondie des propriétés optiques des couches minces réalisées. Elle s'inscrit surtout dans **le domaine des nanotechnologies, domaine propre aux Sciences et Techniques de l'Information et de la Communication (STIC)**.

Son but est double :

- ✓ **miniaturiser progressivement les dispositifs optiques**
- ✓ **apporter une meilleure efficacité dans l'intégration à la technologie silicium de composants actifs.**

Pour l'heure, les modulateurs électrooptiques sont réalisés à base de cristaux massifs de niobate de lithium pour la plupart et sont de dimensions centimétriques voire millimétriques.

- Situation face à la concurrence

Ma thèse n'est pas en concurrence sur le plan financier puisqu'il n'y a pas d'autres sujets sur le même thème au sein de l'institut de Recherche XLIM. Il faut savoir qu'en France il existe une vingtaine d'équipes de différents laboratoires qui travaillent avec la technique d'ablation laser (PLD) mais seuls quelques groupes étudient les propriétés électriques, optiques voire optoélectroniques de leurs couches réalisées par ablation laser.

A l'échelle mondiale, la concurrence est très grande avec, dans le domaine de l'optique utilisant les propriétés optiques de LiNbO_3 , une dizaine de groupes (espagnols, britanniques, américains, japonais et surtout chinois). Il n'existe par ailleurs aucune norme de confidentialité étant donné que ce projet de thèse ne s'inscrit pas dans un registre industriel ou ciblé d'intérêt national. L'objectif de ma thèse est de réaliser un modulateur électrooptique à base de couches minces de niobate de lithium, activé avec une faible tension de commande : à terme on peut espérer une diminution d'au moins un facteur 5 de cette tension par rapport à celle nécessaire dans les dispositifs fabriqués à partir de monocristaux de LiNbO_3 .

Le problème principal est de parvenir à déposer une couche mince présentant de bonnes propriétés morphostructurales et optiques.

Enfin, **l'enjeu économique repose sur la faisabilité à moindre coût de ces dispositifs.** Si l'équilibre financier est atteint alors on peut espérer une mise rapide sur le marché et prétendre à une accélération du débit d'information des systèmes de télécommunication.

- La thèse au sein du laboratoire

Cette thèse se déroule dans le cadre d'une collaboration entre deux universités, l'Université Paul-Verlaine de Metz avec le LSMCL et l'Université de Limoges avec l'Institut de Recherche XLIM. Au sein du LSMCL, **ce sujet s'inscrivait dans l'axe de recherche ablation laser-couches minces**, un des trois axes du laboratoire. Au sein de l'institut de recherche XLIM, dans le département Photonique, il **appartient au thème de recherche Fonctions Optoélectroniques Hautes Fréquences**. Ma thèse est dirigée par deux professeurs, Philippe Di Bin (XLIM) et Eric Millon (GREMI, Orléans) et encadrée par une maître de conférences, Catherine Di Bin (XLIM). Lors des expérimentations d'ablation laser à Metz, je suis également entouré par une équipe comprenant des maîtres de conférences qui veillent avec moi au bon déroulement de la campagne d'expérimentations. Le **LSMCL**

possède depuis 2001 une enceinte d'ablation laser et par les projets d'aide et de demandes de financement menés par Eric Millon lorsqu'il était responsable de l'axe de recherche, le laboratoire s'est doté **d'un laser ArF à exciplex destiné en priorité aux dépôts de couches minces**. A Limoges, l'institut de Recherche **XLIM est doté de dispositifs de caractérisation optique** qui nous permettent de déterminer les propriétés optiques de nos couches minces et la **collaboration avec une équipe du laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) nous permet de faire les caractérisations microstructurales nécessaires**. A Limoges comme à Metz, **je réalise moi-même les expériences** nécessaires au projet de thèse.

Les **recherches bibliographiques** ont été réalisées par l'utilisation de bases de données via internet et par la consultation de revues scientifiques auxquelles les universités de Metz et Limoges sont abonnées.

Les deux équipes avec lesquelles je travaille dans le cadre de ma thèse sont reconnues pour leurs compétences en sciences des matériaux à Metz et en optique guidée et intégrée à l'institut de recherche XLIM de Limoges.

Au niveau national, des collaborations sont mises en place avec notamment les équipes de l'Institut des NanoSciences de Paris VI (INSP) et le SPCTS à Limoges. **Je suis en étroite relation avec une équipe du SPCTS** avec laquelle je caractérise la microstructure de mes couches minces par diffraction des rayons X. Les collaborations sont nombreuses au niveau international via l'institut de recherche XLIM à Limoges (collaborations avec l'Université de Bath en Angleterre, le FORC en Russie, l'Université de Valence,...) et l'équipe du LSMCL à Metz (collaboration avec le laboratoire Henri Tudor au Luxembourg, l'Université de Louvain en Belgique,...).

2. Déroulement, gestion et coût du projet

- Préparation et cadrage du projet

Ma thèse a nécessité une bonne gestion du temps puisque mes campagnes d'expérimentations étaient menées à Metz et les caractérisations devaient s'effectuer à Limoges. Il me fallait donc coordonner la collaboration entre plusieurs équipes de domaines d'étude différents. De ce fait, un bon cadrage était nécessaire, et la présence d'un

directeur de thèse dont les compétences en ablation laser et dépôts de couches minces ne sont plus à prouver a facilité la tâche et **m'a permis d'être en mesure de réaliser les campagnes de dépôts**. En parallèle, le travail de caractérisations morphostructurales et optiques avec une encadrante et un second directeur de thèse spécialisés dans leur domaine a permis d'optimiser les expérimentations à mettre en œuvre. Il ressort de ce travail fondé sur des résultats de disciplines différentes **la nécessité de faire un effort d'analyse pour recouper les différentes données et un effort dans la recherche d'une vision commune d'équipes travaillant dans des domaines différents** Cela m'a également permis une **ouverture d'esprit qui n'est pas négligeable pour appréhender correctement les différents aspects de ma thèse**.

- Conduite du projet

Le projet a consisté à réaliser des dépôts de couches minces de niobate de lithium (LiNbO_3) en faisant varier certaines conditions expérimentales (température, pression, densité d'énergie du laser, distance cible-substrat) pour optimiser la qualité microstructurale et morphologique de nos couches tout en ayant une bonne composition. A ce stade, des caractérisations optiques ont été réalisées avec notamment la mesure de pertes optiques. Mes directeurs de thèse, mon encadrante et moi-même après une étude bibliographique avons décidé de réaliser une structure à trois couches (comprenant une couche de ZnO) afin d'en déterminer les coefficients électrooptiques en vue de la conception du modulateur électrooptique.

A Metz ou à Limoges, le **contact** avec l'un de mes directeurs de thèse ou mon encadrante se faisait généralement **quotidiennement**. Des **réunions d'avancement de travaux** par rapport aux résultats attendus pouvaient avoir lieu tous les mois. En tout cas, avant tout départ vers Metz ou Limoges, **une réunion-bilan** avait lieu afin de recadrer éventuellement la suite de la thèse ou tout simplement faire le plan des expérimentations ou caractérisations à venir. **Ceci m'a permis d'apprendre à synthétiser des résultats, d'animer les réunions en fixant l'objectif de départ pour une meilleure gestion du temps et enfin à réorienter éventuellement les expérimentations en fonction des études précédentes**.

Hormis les déplacements entre Metz et Limoges, la plupart des suivis de collaborations se faisaient par courriel ou par téléphone.

Toujours disposé à faire mieux, je suis conscient que les résultats obtenus ne répondent pas en totalité au cahier des charges présenté en début de thèse mais les mois restants avant la soutenance de ma thèse permettront, je l'espère, d'y parvenir.

- Estimation du coût consolidé de ma thèse

A la suite de mon DEA Sciences de la Matière et des Interfaces (SMI) à l'Université de Metz, j'ai recherché un projet de thèse dans le domaine de l'élaboration de couches minces. L'université de Limoges (en collaboration avec le LSMCL à Metz) m'a permis, en plus de me proposer un sujet en adéquation avec mes choix, d'accéder à un financement sous forme de **bourse de région ciblée STIC à hauteur de 41 k€ net**. Ce type de financement ne donne pas droit à une cotisation pour le chômage.

Même si je représente l'essentiel de la ressource humaine employée pour ce sujet de thèse, il demeure que certaines personnes de l'université de Metz et de Limoges ont participé au bon déroulement de cette thèse. Ce sont **mes directeurs de thèse (Eric Millon et Philippe Di Bin), mon encadrante (Catherine Di Bin), des professeurs, des maîtres de conférence, des doctorants, des ingénieurs et des secrétaires du LSMCL à Metz, d'XLIM à Limoges ou de l'INSP**. Il est bien évidemment impossible de quantifier le temps consacré par chaque personne mais on peut faire une estimation globale du coût de ma thèse charges comprises.

Origine des dépenses	Coût
Bourse de région	41 k€
Encadrement	45 k€
Personnel IATOS (Ingénieurs et secrétaires)	45 k€
Collaborations	35 k€
Entretien de matériel lourd	12 k€
Consommables, matériaux de manips	6 k€
Frais de mission, congrès, transport	3 k€
Coûts d'infrastructures	7 k€
TOTAL	194 k€

Tableau 1 : Estimation du coût de la thèse charges comprises

*(Les frais de mission correspondant à 2 colloques par an :
Inscription, repas et frais d'hôtel)*

Il faut savoir par ailleurs que le financement de bourse de région ne couvre pas les frais de fonctionnement et d'équipement. Chaque laboratoire a dû prévoir un budget issu des contrats et expertises réalisées.

Le budget total des laboratoires s'élevant à environ 150 k€ par an pour le LSMCL à Metz et 14115 k€ pour l'Institut de Recherche XLIM par des **fonds qui émanent de l'Etat, du Conseil Régional Limousin et de l'Europe par les contrats de recherche**. Les principales dépenses de chaque laboratoire proviennent de l'achat d'équipements, des frais de fonctionnement ou encore des bourses de fond de thèse.

Enfin, pour l'achat d'équipement lourd, des subventions spécifiques sont demandées comme avec le Schéma Régional de Développement Economique ou font l'objet de projets soumis aux collectivités locales, au ministère ou au CNRS dans le cas d'un laboratoire qui est une Unité Mixte de Recherche CNRS.

3. Compétences et savoir-faire

Tout au long de ces trois années de thèse, il m'a fallu **acquérir de nombreuses connaissances dans des domaines variés** que sont l'élaboration de couches minces en ablation laser, la science des matériaux et l'optique guidée. **Ces connaissances ont été enrichies par diverses techniques de caractérisation physico-chimiques et optiques des couches minces déposées** : structure, composition, morphologie, indice de réfraction et pertes optiques.

J'ai réalisé les différentes expériences de caractérisations physico-chimiques mis à part la spectroscopie de rétrodiffusion des ions Rutherford (RBS) et la microscopie à force atomique (AFM). **J'ai acquis de nombreuses compétences en termes de caractérisations de matériaux par diffraction des rayons X (XRD), d'analyse en composition par RBS, de morphologie de surface par microscopie à force atomique (AFM) ou par microscopie électronique à balayage (MEB)**. Enfin, j'ai appris à **maîtriser la technique de caractérisations optiques par spectroscopie m-line** indispensable au contrôle des couches minces guidantes. Bien qu'issu d'une formation de chimie spécialité propriétés des matériaux, **j'ai ainsi pu et su me former de façon théorique et pratique à l'optique guidée**. Je représente ci-dessous la part consacrée à chaque activité durant ma thèse :

Activités	Part du temps
Manipulations, expériences	35 %
Analyse et interprétation des résultats	25 %
Rédaction de publications, préparation de congrès	10 %
Bibliographie	15 %
Déplacements (collaborations et congrès)	15 %

Le travail de thèse est également un travail où l'on doit **prospector auprès de nombreux fournisseurs afin d'obtenir les meilleurs prix** pour des cibles, des substrats ou encore des pièces nécessaire au bon fonctionnement de l'enceinte d'ablation laser (joint d'étanchéité, élément chauffant, etc.). Il se trouve qu'au départ de ma thèse, je réalisais mes cibles d'ablation. Or, celles-ci n'avaient pas la qualité attendue, il a donc fallu rechercher, auprès des fournisseurs adéquats, des cibles monocristallines dont la qualité répondrait à nos attentes. Après avoir pris contact avec ceux-ci, j'ai pu commander la cible après autorisation du directeur du laboratoire **en ayant réalisé un cahier des charges et joint plusieurs compagnies spécialisées dans la synthèse de monocristaux.**

Les **communications scientifiques** se sont traduites en termes de **publications** et, dans le cadre de congrès internationaux comme l'European Materials Research Society (EMRS), par des **posters**. D'autre part, **j'ai pu présenter oralement le suivi de mes travaux au département Photonique de l'Institut de Recherche XLIM.**

La présence dans des congrès nationaux et internationaux permet de progresser sur le plan scientifique et humain puisque cela apporte une connaissance supplémentaire sur les travaux réalisés dans d'autres laboratoires et peut permettre de se faire connaître en vue par exemple d'un post-doctorat ou encore pour une collaboration dans le cadre des travaux de thèse en cours ou à venir. J'ai pu pratiquer la langue anglaise au cours des discussions lors des présentations de nos posters.

4. Résultats et impacts de la thèse

Mes travaux ont conduit à la publication d'un article dans une revue internationale à comité de lecture (Applied Surface Science), 3 posters dans le cadre d'un congrès international (EMRS) et national (les Journées Nationales de l'Optique Guidée (JNOG)). Ceci matérialise la collaboration entre les Universités de Metz et de Limoges notamment

dans les dossiers de contractualisation mais permet également de mettre en place de futures collaborations dans le cadre d'activités de recherche communes.

Les équipes concernées par ces travaux ont également bénéficié des retombées en termes de publications et de communications scientifiques au sens large puisque cela représente la principale reconnaissance en termes de recherche. Ces retombées permettent indubitablement de renforcer les liens entre équipes du fait d'un travail porteur.

En ce qui concerne l'étude de couches de niobate de lithium, **nous allons approfondir les études pour la réalisation d'un modulateur électrooptique utilisable à la longueur d'onde de 1550 nm puisque c'est celle utilisée dans les dispositifs de télécommunication** mais également d'autres applications comme la structuration 2D submicrométrique pour la réalisation de cristaux à bandes interdites photoniques (BIP).

Pour en revenir aux résultats obtenus au cours de ma thèse, ils sont certes encourageants mais des progrès restent à faire de façon à améliorer encore la qualité des couches pour en diminuer les pertes optiques et à comprendre l'influence de la taille des cristallites sur la qualité de guidage des couches. Quoiqu'il en soit **mes travaux ont montré l'utilité et l'efficacité de la technique PLD pour l'élaboration de couches minces de niobate de lithium avec de très bonnes propriétés morphostructurales et optiques.**

Les résultats de ma thèse n'ont pas d'incidence immédiate sur le plan économique mais ils **ouvrent la voie à la compréhension et la maîtrise de phénomènes qui permettront à l'avenir la réalisation de nouveaux dispositifs en matière de micro et nanotechnologie et de télécommunication.** En d'autres termes, si les propriétés attendues sont industriellement adaptées, alors on peut estimer à une dizaine d'années une mise sur le marché.

5. Incidences de la thèse en termes d'acquis et de projet professionnel

Aujourd'hui, au sortir de ma thèse, je fais le constat suivant : **j'aurai appris énormément sur la recherche et son mode de fonctionnement, sur mes capacités à travailler de façon autonome et en équipe afin de mener à bien un projet** (projet qu'il convient de bien définir), sur la nécessité d'**optimiser les manipulations et de mettre en place une méthode rigoureuse de travail.**

Le seul regret que je pourrais avoir, s'il devait y en avoir un, concerne l'enseignement puisque je n'ai pas la chance de savoir si ça pouvait être fait pour moi. Faire apprendre, apprendre à écouter et à transmettre des connaissances doit certainement être valorisant et enrichissant.

Cependant, le monitorat en parallèle de ses travaux de recherche n'est pas chose aisée à gérer. Il ressort de la discussion que j'ai eue avec des moniteurs que le travail administratif prend trop de place par rapport au travail d'enseignement. De plus, les moyens mis à la disposition de la recherche universitaire sont parfois disparates et mal répartis. Enfin, le statut d'enseignant-chercheur peut entraîner des dérives puisqu'il est possible que certains privilégient plus l'enseignement que la recherche ou inversement.

L'après-thèse pour moi consistera en la recherche active d'un emploi dans le secteur public ou privé bien qu'il me soit proposé de poursuivre par un post-doctorat. La seule chose qui pourrait me faire changer d'avis serait un sujet qui me convienne parfaitement et qui se passe dans un pays anglophone. **J'envisage ce post-doctorat comme une progression dans l'acquisition de compétences** dans mon domaine. Cela passe par l'apprentissage de nouvelles techniques d'élaboration et de caractérisation physico-chimiques, structurale et morphologique de couches minces ou du moins dans le domaine des nanotechnologies.

Pour terminer, je dirai que tout au long de ces mois de thèse, j'ai pu découvrir le métier de chercheur et ce que ça implique dans la réalisation de projet.

Je compte poursuivre ma carrière de préférence dans le monde industriel. C'est pour cela que je suis déterminé à travailler dans un **grand groupe industriel spécialisé en sciences des matériaux comme Arcelor-Mittal ou Saint-Gobain en tant qu'ingénieur en élaboration, traitement et contrôle des matériaux et plus spécifiquement ingénieur en élaboration de matériaux massifs ou en couches minces.**

Le niobate de lithium (LiNbO_3 : LN) est un matériau largement utilisé en optique de par ses propriétés électrooptiques et non linéaires très intéressantes. Il est utilisé en particulier sous forme massive dans les dispositifs actifs tels que les modulateurs électrooptiques. Son utilisation sous forme de couches minces offrirait l'avantage de diminuer fortement la distance inter-électrodes et d'améliorer le facteur de recouvrement entre les champs optique et appliqué tout en facilitant l'intégration et la miniaturisation des dispositifs. Notre travail a consisté, dans un premier temps, à optimiser, à partir des méthodes utilisant les plans d'expériences, les conditions de dépôt par ablation laser de couches minces de LN épitaxiées sur des substrats en saphir. Les caractérisations structurales et microstructurales ont mis en exergue la très bonne qualité cristalline des films réalisés. Ces films d'épaisseur moyenne 150 nm permettent une propagation à faibles pertes (≤ 1 dB/cm) compatible avec une utilisation en tant que guides d'ondes. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés au choix du type d'électrode nécessaire à la conception d'un modulateur électrooptique. Notre choix s'est porté sur le matériau ZnO. Nous avons démontré que les couches de LN étaient épitaxiées sur ZnO lui-même épitaxié sur saphir. Aucun guidage n'a pu être mis en évidence dans l'hétérostructure LN/ZnO/saphir car elle présente des pertes optiques importantes en raison de la valeur trop élevée de la conductivité des films de ZnO ($\sigma \geq 500 \text{ S.m}^{-1}$). Pour remédier à ce problème, des simulations numériques ont montré que l'utilisation d'une couche de ZnO moins conductrice permettait de diminuer les pertes, une étude de LN/ZnO peu conducteur/saphir ($\sigma < 50 \text{ S.m}^{-1}$) a d'ailleurs mis en évidence une propagation optique. Ainsi, une hétérostructure LN/ZnO peu conducteur/ZnO conducteur/saphir serait une bonne solution pour envisager une modulation électrooptique d'un faisceau lumineux.

Mots clés : ablation laser, LiNbO_3 , saphir, couche mince, électrode, ZnO, modulateur électrooptique

Lithium niobate (LiNbO_3 ; LN) is a widely used optical material due to its interesting electrooptical and non linear properties. LN is particularly used as bulk technology in active devices such as electrooptical modulators. Thin films offer the advantage of strongly decreasing the distance between electrodes and improving the recovering factor of optical and applied fields and allow integration and devices size reduction. Firstly, our work has consisted in optimizing from experimental designs the deposition parameters leading to the elaboration by laser ablation of epitaxially grown lithium niobate films onto sapphire substrate. Structural and microstructural characterizations underline the very high quality of as-grown layers. These ones, exhibiting an average thickness of 150 nm, allow light propagation with low losses (≤ 1 dB/cm) compatible with the aim of waveguide's use. Secondly, we focused on the electrode's choice necessary for the electrooptical modulator conception. ZnO material was chosen. We have demonstrated an epitaxial growth of lithium niobate onto ZnO film itself epitaxially grown onto sapphire. Nevertheless, no guiding mode has been highlighted in LN/ZnO/sapphire heterostructure because of important optical losses attributed to high conductive values ($\sigma \geq 500 \text{ S.m}^{-1}$) of the ZnO thin layers. To solve this problem, numerical simulations helped us to put forward the necessity of introducing a ZnO low conductive values buffer layer in order to decrease the optical losses. The study of such a structure allowed us to highlight an optical propagation. So, a LN/low conducting ZnO/highly conducting ZnO/sapphire heterostructure would certainly be a suitable solution to envisage the electrooptical modulation of a light beam.

Key words: laser ablation, LiNbO_3 , sapphire, thin layer, electrode, ZnO, electrooptical modulator